

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I.

Nr. 9.

29. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Bernhard Neumann, *Der babylonisch-assyrische künstliche Lasurstein*. Die Unters. eines blauen babylon. Glasflusses ergab, daß in einem solchen künstlichen Lasurstein aus Nippur aus der Zeit um 1400 v. Chr. Kobalt neben Cu als Färbungsmittel verwandt worden war. Damit ist bewiesen, daß in einzelnen Gegenden Asiens Co schon im Altertum bekannt war, während die sächs. Co-Vorkk. erst seit 1520 techn. benutzt wurden. Demgegenüber ist bisher in keinem blauen ägypt. Glase Co gefunden worden. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 1013—15. Breslau, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

René Fabre, *Mitteilung über Giacomo Ciamician*. Lebenslauf u. kurze Würdigung der wissenschaftlichen Verdienste des am 2/1. 1922 verstorbenen hochbedeutenden italien. Chemikers. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1562—66. Paris, Fac. de Pharm.) LINDENBAUM.

P. L. K. Gross, *Fundamentalwissenschaften und Krieg*. An Hand der Anzahl der Zitate der im Jahrgang 1926 des Journ. Amer. chem. Soc. zitierten Zeitschriften stellt Vf. eine Statistik der literar.-chem. Produktion der Jahre 1912—1923 zusammen, aus der ersichtlich ist, inwieweit die chem. Unterrs. bei den kriegführenden Mächten in Europa von 1914—1918 stark behindert waren — in Deutschland viel stärker als in England — während der Weltkrieg auf die Chemie der Vereinigten Staaten einen stark anspornenden Einfluß ausübte. (Science 66 [1927]. 640—45. Pomona Coll.) BEHRLE.

T. Martin Lowry, *Die Elektronentheorie der Valenz*. VI. Die Molekularstruktur von starken und schwachen Elektrolyten. (b) Reversible Ionisation. (V. vgl. C. 1927. II. 2034.) Neben den in der neuesten Zeit stark in den Vordergrund getretenen „starken“ u. den Nichtelektrolyten gibt es „schwache“, deren Ionisation reversibel ist. In vielen Fällen werden schwache Elektrolyte dann auftreten, wenn eine Ionenbindung in eine Kovalenz dadurch übergehen kann, daß sich die Struktur des Mol. ändert, wie dies beim Übergang von „wahren“ in „Pseudo“-Elektrolyte der Fall ist. Dies ist um so leichter, je weniger fest das Anion sein Elektron hält; so beim Übergang vom Methylphenylacridiniumchlorid in das Cyanid. Infolgedessen findet man in diesem Fall bei der Zugabe von KCN zu der Chloridlsg. eine allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit bis zu dem Werte für KCl. Pseudoelektrolyte sind nicht als Nichtelektrolyte, sondern richtiger als „schwache“ zu betrachten. Schwache Säuren können dann entstehen, wenn derartige Gleichgewichte zwischen Isomeren möglich sind (Carbonsäuren, Nitroparaffine). Manchmal ist jedoch eine Pseudof orm nicht wahrscheinlich (z. B. Phenole). Durchweg muß man in allen wasserfreien Säuren eine kovalente Bindung des H annehmen. Dissoziation tritt infolgedessen beim Schmelzen nicht ein, wohl aber beim Lösen in W., weil dann — ohne Verletzung der Octettregel — der elektronenfreie H-Kern aus der Säure in ein H₂O-Mol. übertritt, unter Bldg. von OH₃⁺. — Bei schwachen Basen können 2 Wege von der Elektrovalenz zur Kovalenz führen: einmal durch Bldg. einer „Pseudof orm“ (vgl. oben), oder durch Eliminierung der OH-Gruppe in kovalenter Bindung als W., z. B. NH₃ + H₂O ⇌ [NH₄]⁺OH⁻. Man kann aber weiter nach LATIMER u. ROEBUSH (C. 1920. III. 903) annehmen, daß ein Gleich-

gewicht NH₄⁺OH⁻ ⇌ H : $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}$: H : O : H besteht. Die 2. Formel nimmt bivalenten H

H an. Solcher dürfte denn auch in (H₂O)₂, (H₂O)₃ usw. vorhanden sein. Als Beispiel für schwache Salze wird zunächst SnCl₄ besprochen. In leicht schmelzenden u. flüchtigen Salzen ist kein den Alkalihalogeniden entsprechendes Gitter anzunehmen, in dem jedes Ion von Ionen entgegengesetzter Ladung gleichmäßig umgeben ist, sondern die Moll. müssen schon im Krystall gebildet sein, wie die Röntgenanalyse für SnJ₄ beweist. Wenn aber SnCl₄ in fl. SO₂ merkliche Leitfähigkeit zeigt, muß

trotz des Octetts Ionisation möglich sein. $HgCl_2$ zeigt auffällig geringe, $HgCN$ verschwindende Leitfähigkeit. Für Kalomel ist die Formel $Cl-Hg-Hg-Cl$ durch Unterss. in wss. Lsgg. wie durch Röntgenanalyse gefunden; Hg hat also Neigung zur kovalenten Bindung. Es hat 2 Kovalenzen im $(HgCl)_2$, 1 Kovalenz u. 1 positive Elektrovalenz in dem gut leitenden $NO_3^-Hg^+-Hg^+NO_3^-$, 2 Elektrovalenzen im $Hg^{++}2ClO_4^-$. Beim $HgCl_2$ ist also ein verschiebbares Gleichgewicht gemäß $Cl-Hg-Cl \rightleftharpoons Hg^{++} + 2Cl^-$ möglich. Weiter wird auf den Unterschied im Dissoziationsgrad z. B. zwischen Ca-Lactat (40% bei 0,257-n.) u. dem Cu-Salz (17% bei 0,271-n.) hingewiesen; dieses Beispiel zeigt, daß die Festigkeit der Koordination verschiedener Metalle an dasselbe negative Radikal verschieden ist. Sogenannte nullwertige Koordinationskomplexe z. B. $[Pt \cdot 2NH_3 \cdot 2NO_2]^\pm$, sind keine Nichtelektrolyte, sondern schwache Salze, denn sie leiten den Strom etwas, u. zwar je nach der Konfiguration (cis u. trans) verschieden. Für C-Halogenbindungen sind alle Vorbedingungen zur Bldg. wahrer Kovalenzen gegeben, trotzdem kann Dissoziation eintreten, wenn diese Bindung durch Substitution geschwächt ist, z. B. im $(C_6H_5)_3CBr$. Es treten dann bei den verschiedenen Substitutionsprodukten in fl. SO_2 alle Grade von Dissoziation vom starken bis zum schwachen Elektrolyten auf. (Trans. Faraday Soc. 24. 1—10. Cambridge, Univ.)

KLEMM.

E. Kordes, *Über die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*. Vf. gibt ein Bild der Anschauungen, über die Rkk. u. deren Anwendung auf techn. Gebiete. (Zement 17. 94—98. K.W.I. f. Silicatformschung.)

SALMANG.

Wilhelm Jander, *Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen*. II. Mitt. *Reaktionsgeschwindigkeiten exotherm verlaufender Umsetzungen*. (I. vgl. C. 1927. II. 1113.) Die Verss., die für endotherm verlaufende Umsetzungen aufgestellten Gleichungen (l. c.) auch hier anzuwenden, zeigten, daß diese nur für den Anfang oder das Ende der Rk. gültig sind, u. zwar wegen der durch die Reaktionswärme entstehenden Temp.-Erhöhung gegenüber der Ofentemp. Es wurde nun die neue Gleichung auf-

gestellt: $1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} = \frac{2 \cdot 3}{c'} \left[\log z + \log b' - \log \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2 \right]$, worin x

der prozentuale Umsatz, z die Zeit, b' das Diffusionsvermögen bei Reaktionsbeginn u. c' eine mit der Temp. sich ändernde Konstante ist. Zur Überprüfung der Richtigkeit wurde die Rk. $BaCO_3 + WO_3 = BaWO_4 + CO_2$ (1:10) untersucht, u. zwar die Anfangs- u. Endrk. gesondert. Die aus dem experimentell gefundenen x u. aus z berechneten

Werte von $k' = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2 / z$ stimmten mit den aus $k' = 3,76 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{21950}{T}}$

berechneten nur für die Endrk. befriedigend überein. Für die Anfangsrk. dagegen nicht, wegen der langsamen Ableitung der Rk.-Wärme. Aus der zuoberst genannten Gleichung wurde für mehrere Temp. x ermittelt, das von dem experimentell gefundenen nur wenig abweicht. Hierbei nahm c' bis 526° zu u. fiel dann wieder, b' wächst stark mit steigender Temp. Für obige Umsetzung gilt beim Verhältnis 1:1

der Bestandteile die Gleichung $k' = 7900 e^{-\frac{16070}{T}}$, sowie die an der Spitze genannte, sie wurde wieder mit gutem Erfolg für viele Temp. geprüft. Hier nahm c' erst schnell, dann langsam ab, b' wächst beim Steigen der Temp., der Zusammenhang zwischen letzteren beiden läßt sich hier wie bei der 1. Versuchsreihe durch eine einfache Beziehung wiedergeben. — Dann wurde die Rk. $Ag_2SO_4 + PbO = Ag_2O + PbSO_4$ untersucht, die infolge des raschen Zerfalls des Ag_2O bei Temp. über 500° sich den obigen

Rkk. im Verlauf anschließt. Hier gilt $k' = 2,27 \cdot 10^{15} e^{-\frac{33100}{T}}$, die Überprüfung der Grundgleichung bei 4 Temp. ergab gute Resultate. Ferner wurde aus k' der Diffusionskoeffizient bei 900° als annähernd $15,7 \cdot 10^{-8}$ errechnet, in der Größenordnung über-

einstimmend mit anderen, bekannten Werten. Aus der Gleichung $k' = C' e^{-\frac{a}{T}}$ wurde a bestimmt, u. auch ähnlich einigen bereits bekannten a -Werten gefunden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 31—52. Würzburg, Univ.)

BERLITZER.

Wilhelm Jander, *Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen*. III. Mitt. *Heterogene Gleichgewichte bei Systemen, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind*. (II. vgl. vorst. Ref.) Obengenannte Systeme zeigen ähnliche Verhältnisse, wie sie bei Dissoziationen mit Gasentw. auftreten. Es wird die Apparatur (Federwage

unter Druck mit Heizung) beschrieben, zu deren Erprobung die bereits erforschte (ANDRUSSOW, C. 1925. I. 2278) Rk. $CdCO_3 = CdO + CO_2$ benutzt wird. Tabellen zeigen, wie bei verschiedenen Temp. der zum Gleichgewicht gehörige Druck durch Wägung gefunden wird, die Resultate stimmen unter Berücksichtigung einer Fehlerquelle (ungenau Temp.-Messung) gut mit denen von ANDRUSSOW. Ferner wird die Gleichgewichtseinstellung für die Rk. $BaCO_3 + SiO_2 = BaSiO_3 + CO_2$ untersucht, u. zwar zwischen 700 u. 900°, die Konstanten für die NERNSTSCHE Näherungsformel ($Q_0 = 34\,000$ cal. u. $\epsilon = 0,0031$) errechnet, auch die Wärmetönung der Rk. für $T = 0$ (-34 Cal.). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 113—24. Würzburg, Univ.) BERL.

C. Drucker und **R. Hüttner**, *Die thermische Dissoziation des Mangandioxydes*. Die bisherigen Ergebnisse an MnO_2 , das durch Glühen oder Fällung hergestellt war, widersprechen sich ziemlich. Die Vff. benutzen gefälltes MnO_2 ; das Endprod. Mn_2O_3 stellen sie aus MnO dar, wobei sich ergibt, daß der O_2 -Druck von MnO_2 zwischen 500 u. 550° 1 at betragen muß. Aus $Mn(NO_3)_2$ durch Schmelzen gewonnene, kompaktes MnO_2 ergibt keine reproduzierbaren Drucke, mit $K_2S_2O_8$ aus $MnSO_4$ -Lsg. hergestelltes u. gut entgastet zeigt bis gegen 480° Reversibilität, bei höheren Temp. nur langsames Erreichen des Gleichgewichts von höheren O_2 -Drucken her (Ermüden der Oberfläche). Definierte Hydrate scheinen nicht vorzuziehen, MnO_2 ist nicht hygroskop. — Arbeitet man dynam., so spielt die Ermüdung der Oberfläche (Bldg. einer Mn_2O_3 -Schicht, die die Nachdiffusion von O_2 aus dem Innern erschwert) keine Rolle. Bei etwa 400° steigt die Dissoziationskurve steil an (381° 78,3 mm, 397° 89,6 mm; an einem anderen Präparat reichlich hoch: 318° 21,5 mm, 406° 407 mm). Es ergeben sich zwei Kurvenzüge: Die Oberfläche der amorphen Substanz („Zerklüftung“) kann den Druck p beeinflussen, daß er nicht mehr als Konstante anzusehen ist. Zwischenprodd. bilden sich nicht, das Endprod. ist Mn_2O_3 ; die beiden festen Phasen MnO_2 u. Mn_2O_3 bilden feste Lsgg., so daß falsche Gleichgewichte auftreten; MnO scheint nicht aufzutreten. Bestst. von EKK. mit MnO_2 , das etwas O_2 verloren hat, weisen darauf hin, daß sich die Teilchen sofort mit Mn_2O_3 überziehen, das die EK. bestimmt. Nach innen folgen dann feste Lsgg. u. ein unveränderter Kern von MnO_2 . Das Normalpotential von Mn_2O_3 war nicht zu ermitteln.

Aus den Drucken 21,5 mm für 318°, 407 mm für 406° folgt eine Wärmetönung von $-26,6$ kcal. Als sicherster Mittelwert sind 26 kcal. anzunehmen. Die Rk. $2 MnO$ fort, auch die von Mn_2O_3 . Allerdings folgt aus anderen Daten für $4 MnO_2 \rightarrow 2 Mn_2O_3 + (O_2)$ eine Wärmetönung von -51 kcal.

Röntgenaufnahmen von reinem MnO_2 , Mn_2O_3 u. Zwischenprodd. (Pulverdiagramme) ergeben, daß die beiden reinen Oxyde strukturell deutlich verschieden sind. Halbzers. MnO_2 liefert fast sämtliche Linien der beiden genannten Oxyde, so daß die nach ganz verschiedenen Methoden ermittelten Befunde gut zusammengehen. (Ztschr. physikal. Chem. 131 [1927]. 237—66. Leipzig, Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

Frederick George Soper und **David Reginald Pryde**, *Die Aktivitätstheorie der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion zwischen N-Chloracetanilid und Salzsäure*. Es wird die Löslichkeit von N-Chloracetanilid in KCl , KNO_3 u. HNO_3 , die Geschwindigkeit der Cl_2 -Bldg. aus N-Chloracetanilid u. HCl verschiedener Konz. in Abhängigkeit von der Konz. des zugesetzten Phenols, p-Kresols oder Acetanilids u. die Hydrolysegeschwindigkeit des Chloramins in wss. Lsgg. von H_2SO_4 , HNO_3 u. $HClO_4$ in Ggw. von p-Kresol bei 25° bestimmt. In Abwesenheit von Säure zers. sich das Chloramin innerhalb 7 Stdn. nicht merklich; in saurer Lsg. verläuft die Zers. monomolekular. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist für H_2SO_4 , HNO_3 u. $HClO_4$ bei derselben Konz. prakt. gleich. — Da die Konz.-Gleichgewichtskonstanten durch die Ggw. von Elektrolyten beeinflusst werden, sind die klass. Geschwindigkeitskonstanten keine wirklichen Konstanten, u. die Anwendung einer Gleichung $v = k \cdot f_{\text{Katalysator}} \cdot C_A \cdot C_B$ zur Best. der effektiven Katalysatorkonz. ist nicht zulässig. Vff. gelangen zu der allgemeinen Gleichung $v = k_0 a_A a_B F_1$ (Aktivitäten) $\cdot F_2$ (spezif. Wrkg. des Lösungsm.) $\cdot F_3 \dots F_n$, wobei die Funktionen $F_1, F_2 \dots$ den beiden entgegengesetzten Rkk. der reversiblen Umwandlung gemeinsam sein sollen. Die Umsetzung zwischen HCl u. N-Chloracetanilid läßt sich durch den einfachsten Spezialfall der allgemeinen Gleichung, nämlich durch die Beziehung $v = k a_A a_B$, darstellen. Dabei sind die Aktivitäten beider reagierender Stoffe in Ggw. des anderen einzusetzen; die Aktivität des Chloramins nimmt um 13% ab, wenn die HCl -Konz. von 0,1 auf

1,5-n. steigt. Die Rk.-Geschwindigkeit soll durch die in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit, nicht pro Gewichtseinheit der Lsg. umgewandelten Moll. gemessen werden. Die Rk.-Geschwindigkeit ist unabhängig von der Viscosität. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2761—70. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.) KRÜGER.

Gösta Åkerlöf, *Zersetzung von Diacetonalkohol in Alkalihydroxydlösungen.* (Vgl. C. 1927. I. 1655.) **HARNED** (C. 1926. I. 2437) hatte gezeigt, daß in wss. Lsgg. von Alkalichlorid u. Salzsäure bzw. Alkalihydroxyd von konstanter Molarität die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Säure bzw. Base direkt ihren Konz. proportional sind. Vf. hatte ferner gezeigt (C. 1927. I. 1655), daß die Zers.-Geschwindigkeit von Diacetonalkohol in Alkalihydroxyd-Alkalisalz-Lsgg. dem OH^- -Geh. folgte. Daher wurde jetzt die Zers.-Geschwindigkeit in derartigen Lsgg. über einen größeren Bereich gemessen, um so einen Vergleich zwischen Zers.-Geschwindigkeit u. Elektromotor. bestimmten Aktivitäten zu erhalten. Die Durchführung erforderte die Messung von Rk.-Geschwindigkeiten mit Halbperioden bis zu 30 Sek. Es wird eine Methode beschrieben, wie diese durchführbar sind. Die Best. kommt dabei auf Längenmessungen mit dem Kathetometer heraus. Bei noch größeren Geschwindigkeiten wurden nur teilweise befriedigende Werte erzielt, meist führten unvermeidliche Fehler zu zu niedrigen Werten. — Mit der Methode wurden Bestst. der Zers.-Geschwindigkeit in wss. KOH-, NaOH- u. LiOH-Lsgg. durchgeführt. Bis zu einer Konz. von 2,2-n. zeigte sich Proportionalität zur Hydroxydaktivität. — Die eingangs genannte Prüfung der Rk.-Geschwindigkeit in Alkalihydroxyd-Alkalisalz-Lsgg. zeigte in Übereinstimmung mit den genannten Messungen der EK., daß $\log K/N$ linear mit der Hydroxydkonz. variierte. — Bestimmte man die Geschwindigkeiten bei verschiedenen Molaritäten, so zeigte sich, daß bei gleichen Gesamtkonz. die $\log K/N$ -Werte linear von den Hydroxydkonz. abhängen. Die Kurven für jeweils gleiche Gesamtmolarität gehen einander parallel. (Gleiches gilt bekanntlich für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Hydroxyde.) Die Werte für salzfreie Hydroxydlsgg. ließen sich für niedrige Konz. bestimmen, für höhere Konz. jedoch nicht, da die Geschwindigkeiten zu groß wurden. Man konnte aber Salz-Hydroxyd-Lsgg., die bis zu 6-molar waren, z. B. 2 Moll. Hydroxyd u. 4 Moll. Salz enthielten, messen u. die Werte für die Salz-teilkonz. 0 so extrapolieren, daß man die Gerade für die Gesamtmolarität 6 mit der aus den niedrigen Konz. erhaltenen Kurve für die Hydroxyde zum Schnitt brachte. Die so erhaltenen Rk.-Geschwindigkeiten für die Hydroxydlsgg. hoher Konz. stimmen mit den aus den Aktivitäten berechneten sehr gut überein. — Schließlich gibt Vf. eine allgemeine Gleichung für die Abhängigkeit der Zers.-Geschwindigkeit von Diacetonalkohol von den Aktivitäten der anwesenden Elektrolyte, die der von HÜCKEL (C. 1925. I. 1684) gegebenen allgemeinen Gleichung für die Aktivitätskoeffizienten (in ihrer vereinfachten Form) sehr ähnlich ist. — Eine Reihe von Messungen anderer Autoren über Rk.-Geschwindigkeiten, die durch Ionen katalysiert werden, werden auf die Gültigkeit der von Vf. beim Diacetonalkohol gefundenen Gesetzmäßigkeiten geprüft u. im allgemeinen in Übereinstimmung befunden. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2955—81. Philadelphia [Penn.], Univ.) KLEMM.

P. Walden, H. Ulich und E. J. Birr, *Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen. II. Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Pikrate.* (I. vgl. C. 1928. I. 1000.) Es werden die Leitfähigkeiten der bereits angegebenen 22 geschmolzenen alkylierten Pikrate in einem Temp.-Gebiet zwischen 40 u. 220° in Intervallen von 10° bestimmt u. die Äquivalentleitfähigkeiten berechnet. Die Resultate lassen sich für nicht zu tiefe Temp. durch eine quadrat. Gleichung mit zwei empir. Konstanten wiedergeben. Bei den mono-, di- u. trisubstituierten Ammoniumpikraten fällt sowohl Λ (mol. Leitfähigkeit) wie auch κ (spezif. Leitfähigkeit) mit steigender Molekulargröße regelmäßig ab, doch verlangsamt sich der Abfall mit zunehmendem Molgewicht. Bei den primären Salzen verlangsamt sich der Abfall von Λ pro hinzukommende CH_2 -Gruppe auch relativ: von 21% bis auf 7%, wenn Z von 2 auf 7 wächst. Bei sekundären u. tertiären Salzen bleibt der relative Abfall von Λ pro CH_2 -Gruppe mit 10° prakt. konstant. Bei den quaternären Salzen bleibt Λ von $Z = 8$ bis $Z = 12$ prakt. konstant, während der Abfall von hier zum $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_4$ -Pikrat hin mit $\Delta\Lambda = 0,26$ (ca. 5%) pro CH_2 -Gruppe genau gleich dem mittleren Abfall in der Gruppe sekundärer Salze ist. An den κ -Werten wird auch bei den quaternären Salzen ein ziemlich regelmäßiger Abfall festgestellt. Durch den außerordentlich großen Einfluß des Substitutionsgrades wird der Einfluß der Mol.- u. Ionengröße weitgehend überdeckt. Die Λ -Werte für gleich große Salze mit von 1—4 wachsendem Substitutionsgrad verhalten sich etwa

wie 1:2:1,7:7. Der Einfluß der Ionengröße u. des Substitutionsgrades auf die Grenzleitfähigkeiten Λ_{∞} ist wesentlich geringer als der auf die Leitfähigkeiten Λ im Schmelzfluß. In allen Fällen leiten die n. Verbb. besser als die Isoverbb. Die Temp.-Abhängigkeit der Leitfähigkeiten läßt sich durch eine Gleichung wiedergeben, nach der im Gegensatz zu dem Verh. anorgan. Schmelzelektrolyte Λ mit der Temp. beschleunigt wächst u. erst bei höchsten Meßtemp. der Anstieg allmählich fast geradlinig wird. (Ztschr. physikal. Chem. 131 [1927]. 1—20.) LESZYNSKI.

P. Walden, H. Ulich und E. J. Birr, *Untersuchungen an tieferschmelzenden Salzen. III. Die innere Reibung geschmolzener Pikrate.* (II. vgl. vorst. Ref.) Nach der Ausflußmethode werden die Viscositäten der angegebenen 22 alkylierten Pikrate in einem Temp.-Gebiet zwischen 80 u. 220° in Intervallen von 10° bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich wieder in erster Annäherung durch eine quadrat. Gleichung mit zwei empir. Konstanten wiedergeben. Der Einfluß des Mol.-Gew. tritt auch für die Viscositäten hinter den des Substitutionsgrades zurück. Während sonst in homologen Reihen organ. Stoffe ein regelmäßiger Anstieg der Viscosität mit dem Mol.-Gewicht stattfindet, wird bei den Pikraten zunächst ein Abfall u. dann nach dem Durchgang durch ein Minimum erst ein Anstieg beobachtet. Die primären Isoverbb. liegen beträchtlich höher als die n. Verbb. Für gleiches Mol.-Gew. (Anzahl der CH_2 -Gruppen $z = 7$ bis $z = 10$) verhalten sich die Viscositäten der n. primären, sekundären, tertiären u. quartären Salze zueinander wie 4:1,6:1,2:1. Für den Temp.-Koeffizienten der Fluidität ergibt sich dieselbe Beziehung wie für den Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit. (Ztschr. physikal. Chem. 131 [1927]. 21—30.) LESZYNSKI.

P. Walden, H. Ulich und E. J. Birr, *Untersuchungen an tieferschmelzenden Salzen. IV. Über den Molekularzustand geschmolzener Pikrate.* (III. vgl. vorst. Ref.) Aus der Diskussion der Ergebnisse der früheren Mitteilungen u. aus dem Vergleich der Salzschnmelzen mit Lsgg. der gleichen Salze in differenzierenden Lösungsm. ergeben sich die folgenden Vorstellungen über den Molekularzustand der untersuchten tieferschmelzenden alkylierten Ammoniumpikrate im Schmelzfluß: Die Pikrate der quaternären Ammoniumbasen sind im Schmelzfluß prakt. vollständig dissoziiert, während die niedriger substituierten Salze einen großen Anteil undissoziierter Moll. enthalten; unter „undissoziierter Moll.“ werden mit BJERRUM Ionenpaare verstanden, deren Bestandteile durch starke gegenseitige Deformation erheblich andere Eigg. haben als die freien oder assoziierten Ionen. Der Dissoziationsgrad der sekundären Salze beträgt schätzungsweise $\frac{1}{2}$, der der tertiären u. primären $\frac{1}{5}$. Der Effekt der Kationgröße ist ein ähnlicher wie in verdünnten Lsgg., dürfte also im wesentlichen durch die mit zunehmender Größe abnehmende Ionenbeweglichkeit ohne gleichzeitige Änderung des Dissoziationsgrades zu erklären sein. (Ztschr. physikal. Chem. 131 [1927]. 31—48. Rostock, Physikochem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

W. Herz, *Über Schwingungszahlen bei organischen Verbindungen.* Wie früher (C. 1927. II. 1116) für binäre anorgan. Verbb. wurden nunmehr für organ. Verbb.

die Werte der LINDEMANNschen Formel $V = 2,80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_e}{A V^{2/3}}}$ ermittelt, worin

ν die Schwingungszahl, A das Molgewicht u. V das Molvolum bedeutet, T_e den F. absolut. Das meist nicht bekannte V wurde nach den Formeln von R. LORENZ (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 94 [1916]. 240) errechnet, dann die ν -Werte für viele homologe Reihen, z. B. Paraffine, Ring-KW-stoffe, Alkohole, Säuren u. a. Als Gesetzmäßigkeiten wurde gefunden: Die ν -Werte nehmen mit wachsendem Mol.-Gew. in homologen Reihen ab u. unterscheiden sich bei isomeren Verbb. ein wenig. Bei analogen Verbb. mit gleicher Kohlenstoffzahl steigt der ν -Wert von der einfachen über die doppelte zur dreifachen Bindung. Bei Ersatz von H_2 durch Halogen sinken die ν -Werte um so mehr, je größer das eintretende Halogengewicht ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 110—12. Breslau, Univ.) BERLITZER.

G. Subrahmaniam, *Viscosität von Metallen: Wismut.* (Vgl. C. 1927. I. 2966.) Der Viscositätskoeffizient von Bi wird nach Bestst. von HARRIS (Physical Rev. [1] 35. 95) zu $13,71 \times 10^8$ poises berechnet. (Nature 120 [1927]. 770. Vizianagram [Ind.].) E. JOSEPHY.

H. Zocher, *Über die Einwirkung magnetischer, elektrischer und mechanischer Kräfte auf Mesophasen.* Vf. bezeichnet diejenigen Aggregatzustände, bei denen manche der 6 Überführungsoperationen, durch die man von der Lage einer Atomgruppe zu der Lage irgendeiner anderen gleichwertigen gelangt (3 Translationen u. 3 Rotationen)

period., andere aber statist. kontinuierlich sind, als „Zwischenzustände“ oder „Mesophasen“, u. zwar entsprechend der Nomenklatur von FRIEDEL denjenigen Zustand als „nemat.“, bei dem außer allen Translationen nur eine Rotation kontinuierlich auszuführen ist, u. als „smekt.“ diejenigen Zustände, bei denen außer 2 Rotationen noch eine Translation in Richtung der kontinuierlichen Rotationsachse period. ist. Es wird das Verh. von Mesophasen bei magnet., elektr. u. mechan. Einw. besprochen. Es ist nicht möglich, durch ein Magnetfeld an nicht enantiomorphen Systemen elektr. Polarisation zu erhalten. Die Unvollständigkeit der Einstellung im Magnetfelde ist auf reine Grenzflächenwrkg. zurückzuführen. Die elektr. Anisotropie steht mit der chem. Konst. in Zusammenhang; Vf. hat an mehreren nemat. u. smekt. Stoffen eine orientierende Wrkg. des elektr. Feldes beobachtet, u. zwar fand sich im Gegensatz zu den bisher bekannten Fällen bei asymm. Formel eine Parallelstellung zum Felde, während die Stoffe mit symm. Formel sich senkrecht dazu stellten. Beim nemat. Zustand müssen für die Bewegung parallel oder senkrecht zur Achse die Koeffizienten η_1 bzw. η_a der inneren Reibung verschieden sein, u. zwar $\eta_1 < \eta_a$ (Einstellung der Achse parallel zur Fließrichtung), beim smekt. Zustand ist reiner Viscositätswiderstand nur senkrecht zur Achse möglich, u. es ist zu erwarten, daß sich die Achse senkrecht zur Fließrichtung stellen wird. Tatsächlich fand Vf. bei einer größeren Zahl von nemat. Systemen, daß sich bei Fließbewegungen stets die stärker gebrochene Schwingungsrichtung parallel zur Bewegungsrichtung stellte; bei smekt. Körpern zeigte sich Parallelstellung der Richtung der schwächeren Lichtbrechung zur Fließrichtung. Die mechan. behinderte Einstellung im Magnetfeld wird mathemat. behandelt. (Physikal. Ztschr. 28 [1927]. 790—96. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

KRÜGER.

Robert Martin Caven und **William Johnston**, *Gleichgewicht im System $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 0° , 25° und $37,5^\circ$. Berichtigung.* (Vgl. Journ. chem. Soc., London 1927. 2358; C. 1927. II. 2491.) Die auf S. 2363 der früheren Mitt. gegebenen Zahlen für die Moll. Na_2SO_4 pro 100 g W. sind mit 0,838 zu multiplizieren; Fig. 4 ist entsprechend abzuändern. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2902. Glasgow, Royal Techn. Coll.)

KRÜGER.

Berkeley, *Assoziation in Flüssigkeiten*. Vf. gibt eine opt. Methode an, mit deren Hilfe Assoziation in Fl. nachgewiesen werden kann. (Nature 120 [1927]. 840—41. Gloucestershire.)

E. JOSEPHY.

Erling Schreiner und **E. Böttker Schreiner**, *Die Hydratation einwertiger Ionen*. Im Anschluß an die frühere Arbeit (C. 1925. I. 473) wird die Hydratation des H-, OH- u. Li-Ions sowie von HCl, HBr, HJ untersucht, die Zus. der angewandten Gasketten u. in Tabellen die Hydratationszahlen bei verschiedenen Konz. gegeben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166. 219—24. Trondhjem, Techn. Hochsch.) BERL.

H. R. Bruins, *Der Soret-Effekt in verdünnten Lösungen*. Aus einer Unters. des Soret-Effektes an sehr verd. wss. Mannitlsgg. hat sich ergeben, daß der Soretkoeffizient $S = -\frac{1}{c} \frac{dc}{dt}$ ($c = \text{Konz. in Mol./l}$; $t = \text{Temp.}$) sich mit zunehmender Verdünnung n i e h t dem Wert Null nähert, im Gebiet genügend kleiner Konz. ist dieser Koeffizient eine Konstante, unabhängig von der Konz. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 601 bis 606. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

E. JOSEPHY.

Merle Randall und **Crawford Fairbanks Failey**, *Der Aktivitätskoeffizient von Gasen in wäßrigen Salzlösungen*. Die Aktivität γ eines Gases in einer wss. Salzlsg. ist gleich K/K_m , wo K die Gleichgewichtskonstante für die Lsg. des Gases in reinem W., K_m die in einer Salzlsg. ist. Vf. ordnet γ der Ionenstärke μ zu. μ ist für uni-univalente Salze gleich der dreifachen Molalität, für uni-bi- gleich der dreifachen Molalität, für bi-bi- gleich der vierfachen, für uni-tri- gleich der 9- u. für bi-tri-valente gleich der 15-fachen Molalität. Die in der Literatur vorhandenen Messungen, deren Fehlergrenzen z. T. sehr groß sind, werden in Tabellen zusammengestellt; $(\log \gamma)/\mu$ erweist sich als in erster Linie konstant. Soweit ein systemat. Gang mit der Konz. vorhanden ist, besteht Linearität zwischen $(\log \gamma)/\mu$ u. $\mu^{1/2}$. Im allgemeinen wächst $(\log \gamma)/\mu$ mit fallender Temp. Die Forderungen der Theorie von DEBYE u. MC. AULAY (C. 1925. I. 1554), über Zusammenhänge zwischen den Aktivitätskoeffizienten der gel. Gase u. den Radien der Ionen der Salzlsg. sind nur qualitativ erfüllt. (Chem. Reviews 4 [1927]. 271—34.)

KLEMM.

Merle Randall und **Crawford Fairbanks Failey**, *Der Aktivitätskoeffizient von Nichtelektrolyten in wäßrigen Salzlösungen aus Löslichkeitsmessungen*. Die Aussalzreihe der Ionen. (Vgl. vorst. Ref.) In ähnlicher Weise wird der Aktivitätskoeffizient γ

von Jod, Phenylthioharnstoff u. o-Nitrobenzaldehyd in Salzlsgg. berechnet. Auch hier ist der Ausdruck $(\log \gamma)/\mu$ nahezu konstant. Für die verschiedenen Ionen wird auf Grund der so gewonnenen Werte eine „Aussalzsreihe“ aufgestellt. Während bei Benutzung der Molalität die Wertigkeit eine große Rolle spielt, fällt dies bei Benutzung der Ionenstärke fort. (Chem. Reviews 4 [1927]. 285—90.) KLEMM.

Merle Randall und Crawford F. Failey, *Der Aktivitätskoeffizient des undissoziierten Teiles von schwachen Elektrolyten*. (Vgl. vorst. Ref.) Wie eine Übersicht über die in der Literatur vorhandenen Messungen zeigt, gilt auch für schwache Säuren, daß $(\log \gamma)/\mu$ nahezu konstant ist. Vff. bestimmen neu die Verteilung von Mono- u. Dichloressigsäure zwischen W. bzw. wssr. Salzlsgg. u. n-Dibutyläther. (Vgl. auch S. 651.) Dabei handelt es sich um mittelstarke Säuren, bei der ersten sind 0,4—12% dissoziiert, bei der zweiten 5—40%. Für diesen dissoziierten Anteil wird angenommen, daß er ebenso wirkt wie die Ionen von HCl. Unter dieser Annahme wird $(\log \gamma)/\mu$ ebenfalls nahezu konstant. Nur bei Ggw. von Sulfaten treten durchweg systemat. Abweichungen auf, die darauf zurückzuführen sein dürften, daß sich HSO_4^- bildet. — Der Aussalzeffekt der Salze ergibt sich nahezu gleich für Gase, Nichtelektrolyte u. den undissoziierten Teil von schwachen Elektrolyten. Er ist klein für Essigsäure, etwas größer für Mono- u. am größten für Dichloressigsäure. (Chem. Reviews 4 [1927]. 291—318. Berkeley [Cal., Univ.] KLEMM.

Norris F. Hall und James B. Conant, *Untersuchung „supercider“ Lösungen*. I. *Der Gebrauch der Chloranilelektrode in Eisessig und die Stärke gewisser schwachen Basen*. Gewisse Stoffe, Amide, Ketone usw., die in wss. Lsg. keine bas. Eigg. zeigen, bilden in geeigneten nichtwss. Mitteln (untersucht wurde *Eisessig*) Salze mit Überchlor- bzw. Schwefelsäure. Solche Systeme werden als „supercid solutions“ bezeichnet. Der Nachweis der Salzbdg. wurde elektrometr. durch Best. der pH -Werte durchgeführt. Man bekommt ganz ähnliche Titrationskurven wie in wss. Lsg., kann jedoch nicht nur starke, sondern auch solche schwachen Basen titrieren, die in wss. Lsg. vollständig hydrolysieren. Benutzt wurde eine gesätt. Eisessiglg. von Chloranil u. seinem Hydrochinon (über die Chloranilelektrode vgl. CONANT, SMALL u. TAYLOR, C. 1925. II. 1680), in die ein Pt-Blech tauchte, dessen Vorbehandlung sowie gewisse „Vergiftungserscheinungen“ näher beschrieben sind. Eine Brücke aus einer übersätt. wss. LiCl-Lsg., deren Krystallisation durch Gelatinezusatz verhindert wurde, führte zu gesätt. wss. KCl-Lsg., die mit der HgCl-Elektrode verbunden war. Da es sich um eine erste vorläufige Unters. handelt, wurde 99,5% Eisessig u. käufliche Chemikalien untersucht. — Man ging so vor, daß man zu den Lsgg. der Basen in Eisessig allmählich steigende Mengen von H_2SO_4 bzw. HClO_4 gab u. die Potentiale feststellte. Bei den ganz schwachen Basen (z. B. Acetanilid) fand man für das Verhältnis Säure:Base = 1:1 keinen Knick, Harnstoff gab einen schwachen, stärkere Basen (z. B. Pyridin) 2 Knicke entsprechend den 2 Dissoziationsstufen der H_2SO_4 . Aus den gefundenen Voltzahlen wurden die $(\text{pH})^{\text{HAc}}$ -Werte berechnet; der Index HAc bedeutet, daß es sich um Werte in Eisessig handelt. Als Nullpunkt für pH schätzte man +0,566 Volt, so daß sich für 25° ergibt: $(\text{pH})^{\text{HAc}} = (0,566 - E)/0,0591$ ($0,0591 = 1 \text{ pH-Einheit in wss. Lsg.}$). Auf Grund der Messungen wird eine Tabelle der relativen Stärke von 23 Basen gegeben. — Zugaben von Alkohol u. noch mehr von W. erniedrigen die $(\text{pH})^{\text{HAc}}$ -Werte; namentlich die ersten Prozente wirken sehr stark erniedrigend. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3047—61.) KLEMM.

James B. Conant und Norris F. Hall, *Untersuchung „supercider“ Lösungen*. II. *Chemische Untersuchung der Wasserstoffionenaktivität in Eisessiglösungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die vorst. angegebenen Ergebnisse werden auf neuen unabhängigen Wegen bestätigt. Zunächst wird an 5 Arylcarbinolen u. 5 ungesätt. Ketonen geprüft, mit welchen „Pufferlsgg.“ [verschiedene unvollständig mit Säure neutralisierte schwache Basen in Eisessig, deren $(\text{pH})^{\text{HAc}}$ aus den elektrometr. Messungen bekannt war] *Halochromie* auftrat. Letztere ist bekanntlich bei den genannten Stoffen abhängig vom pH . Es zeigte sich, daß sich die Reihenfolge der verschiedenen Pufferlsgg. nach ihrem pH , die sich gegenüber den genannten Indicatoren ergab, vollkommen mit der elektrometr. gemessenen übereinstimmte. Die verwendeten Substanzen erwiesen sich als eine geeignete Indicatorserie, um die Acidität von „supercider“ Lsgg. festzustellen. — Auch die *Inversionsgeschwindigkeit* von Rohrzucker erwies sich den gefundenen Aciditäten als nahezu proportional. — Am Schlusse wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, nicht nur wss. Lsgg. zu untersuchen. So sind z. B. H_2SO_4 , HClO_4 u. CCl_3-

CO_2H in W. starke Säuren, in Eisessig ist dagegen die letztere sehr viel schwächer. Ein Vergleich von Lsgg. in W., A., Ammoniak u. Eisessig wird durchgeführt u. darauf hingewiesen, daß im W. (u. ähnlich im A.) das H^+ stark hydratisiert ist, während beim NH_3 u. noch mehr beim Eisessig freie, nicht an Moll. des Lösungsm. gebundene Protonen vorhanden sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3062—70. Cambridge [Mass.], Univ.)

KLEMM.

D. Balarew, *Über neuartige Mischkrystalle*. VI. (V. vgl. C. 1928. I. 147.) Experimenteller Teil mit **R. Kaischew** und **G. Kratschew**. Es wurde der Prozeß des Fallens von *Bariumsulfat* aus BaCl_2 - bzw. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. mit Lsgg. von KHSO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Li_2SO_4 , NaHSO_4 u. Na_2SO_4 durch freie Diffusion in Anwesenheit einiger fremder Salze (KCl , NH_4Cl , LiCl , NaCl u. KNO_3) untersucht u. folgendes gefunden: BaSO_4 kann nicht nur Salze von demselben Bautypus (z. B. Permanganate) in seinem Innern einschließen, sondern auch Salze von ganz anderen Bautypen, von den vorgenannten Salzen K_2SO_4 , Li_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Na_2SO_4 . Alle diese Einschließungen sind mechan. u. stehen in Zusammenhang mit dem Vorhandensein innerer Oberflächen. — Bei Erhöhung der Konz. eines Salzes, das sich merklich auf der Oberfläche des BaSO_4 adsorbieren kann, steigt die Menge des auf der inneren Oberfläche des gefällten BaSO_4 adsorbierten fremden Salzes zuerst immer an, beginnt aber bei einer bestimmten Konz. abzufallen. Im allgemeinen entspricht dem größeren Wassergehalt, der nur im allgemeinen einer größeren inneren Oberfläche der gefällten Teilchen entspricht, eine größere Menge von eingeschlossenen Salzen. Bei Beginn des Abfalls der Menge eingeschlossenen Salzes fällt BaSO_4 stets in einfachen Prismen aus, während vor u. nach diesem Abfall die Krystallformen entweder vollkommen deformiert oder mehr oder weniger unregelmäßig verwachsen sind. — BaSO_4 läßt sich in zwei Formen ausfällen, von welchen jede ihre eigene Löslichkeit hat. Von der einen Form, erhalten a) durch tropfenweises Fallen einer $\frac{1}{10}$ -n. BaCl_2 - u. $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 -Lsg. in kochendem W., das ganz schwach angesäuert ist (1 ccm rauch. HCl zu 1000 ccm W.) oder b) durch stromweises Niederrfallen in der Kälte einer $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 - mit einer $\frac{1}{10}$ -n. BaCl_2 -Lsg., löst 11 W. bei 18—20° 2,3 mg, von der anderen Form, dargestellt nach a) unter stärkerem Ansäuern (660 ccm W. u. 330 ccm rauch. HCl) dagegen 3,3 mg. Die löslichere (zweite) Form ist gegen die andere in der wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. metastabil u. kann spontan — von selbst, beim Zufügen von Keimen der stabilen Form, beim Zufügen eines Vol. BaCl_2 -Lsg. zu ihrer gesätt. Lsg. — in die stabile Form übergehen. — BaSO_4 ist in seiner gesätt. Lsg. vollkommen u. einfach dissoziiert, die Löslichkeiten des aus einer schwach angesäuerten Lsg. des in der Kälte u. in der Hitze ausgefallenen Präparates, sowohl nach der direkten Methode, als auch nach der Leitfähigkeitsmethode gemessen, stimmen miteinander überein. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168 [1927]. 154—62. Sofia, Univ.)

BLOCH.

Ernst Jänecke, *Über Entmischungserscheinungen anorganischer Salze in wässrigen ammoniakalischen Lösungen*. Vf. untersuchte die Systeme $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ (vgl. NEWTH, C. 1900. I. 1062) u. $\text{K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ als Beispiele für fl.-fl. Entmischungserscheinungen in anorgan. Salzlsgg. bei Ggw. von Ammoniak. Fügt man zu einer konz. K_2CO_3 -Lsg. gesätt. NH_3 -Wasser, so mischen sich diese beiden Fl. nicht; dasselbe geschieht, wenn man statt des K_2CO_3 K_3PO_4 verwendet. Die untere Flüssigkeitsschicht enthält neben viel Salz etwas NH_3 , die obere besteht in der Hauptsache aus einer konz. NH_3 -Lsg., die wenig Salz gel. enthält. Beim Erwärmen oder Hinzufügen von W. kann die Entmischung aufgehoben werden. Bei Wasserzusatz zeigen beide Schichten verschiedenes Verh., indem je nach dem Mengenverhältnis der Schichten zueinander die eine auf Kosten der anderen zunimmt, bis schließlich völlige Mischbarkeit eingetreten ist. Vf. stellt zunächst am K_2CO_3 -System mehrere Entmischungskurven auf. Er beschreibt einige Methoden zu ihrer Best. Man kann zu einem Gemisch, dessen Zus. bekannt ist, solange W. hinzufügen, bis die Entmischung verschwindet u. alsdann die Lsg. analysieren. Wegen der Flüchtigkeit des NH_3 ist diese Methode jedoch nur bei 0° mit hinreichender Genauigkeit anwendbar. Eine genauere Methode, die Entmischung zu bestimmen, besteht darin, daß man Gemische bekannter Zus. in einem Thermostaten solange erwärmt, bis Mischung eingetreten ist; die Mischungstemp. soll sich hierbei bis auf $\frac{1}{10}^\circ$ genau bestimmen lassen. Mit Hilfe der nach diesen Methoden gefundenen Werte lassen sich Entmischungsisothermen aufnehmen, die Vf. bis 60° bestimmt hat. Oberhalb einer solchen Isotherme befinden sich homogene Gemische, unterhalb derselben tritt eine Trennung in zwei fl. Schichten ein. Jede Isotherme wird durch einen „krit. Punkt“ in zwei Teile zerlegt, einen NH_3 -reichen u. einen salzreichen Teil. Jedem



Punkt auf der einen Isothermenhälfte entspricht ein Punkt auf der anderen; beide Punkte geben die Zus. der miteinander im Gleichgewicht stehenden Fl. an. Fügt man zu den beiden fl. Schichten festes K_2CO_3 im Überschuß, so wird das System, da eine neue Phase auftritt, univariant oder, da die Temp. festgelegt wird, nonvariant, d. h. die Fl. haben bei einer bestimmten Temp. eine ganz bestimmte Zus. Bei 0° ist $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ der mit den Fl. im Gleichgewicht stehende Bodenkörper. Da beide Fl. an dem Salz gesätt. sein müssen, lassen sich 2 Löslichkeitskurven für das Salz ableiten, die sich durch einen dem Kontinuitätsprinzip von VAN DER WAALS entsprechenden Kurvenzug verbinden lassen. Wird weiter NH_3 durch das System geleitet, so wird mehr Bodenkörper ausgeschieden; die obere Schicht vermehrt sich auf Kosten der unteren, bis diese schließlich ganz verschwunden ist. Letzten Endes läuft die Einw. von NH_3 auf eine K_2CO_3 -Lsg. auf eine Aussalzwirkg. hinaus, wie dieses schon bei vielen Salzen beobachtet ist.

Beim *Trikaliumphosphat-System* ist der Bodenkörper $K_3PO_4 \cdot 8H_2O$, F. 45° , dessen Löslichkeit auch untersucht wurde. Das Trikaliumphosphat entmischt sich schon in verdünnter Lsg. bei Zusatz von NH_3 . Bei 2 anderen Salzen, dem Rb_2CO_3 u. dem K_3VO_4 , wurden gleiche Entmischungserscheinungen beobachtet; doch zeigten sich diese auch erst in konzentrierteren Lsgg. der Salze. Die Ursache dieser Entmischungserscheinungen sucht Vf. nach VAN DER WAALS in der Beziehung der Größen a_1, b_1 u. a_2, b_2 beider Komponenten zueinander. Da jedoch diese Größen von den hoch schm. Salzen nicht bekannt sind, ist eine einwandfreie theoret. Deutung dieser Erscheinungen bisher nicht möglich.

Vf. behandelt sodann noch kurz die Entmischungserscheinungen, die in Lsgg. der Salze auftreten, wenn sie durch Alkalilauge alkal. bzw. durch Phosphorsäure oder Kohlensäure sauer gemacht werden. In einem Dreieckskoordinatensystem mit den Ecken K_2O, NH_3, CO_2 dargestellt, ergibt sich ein geschlossenes Gebiet, innerhalb dessen 2 Fl. auftreten können. Eine räumliche Darst. gibt den Verlauf des Entmischungsgebietes mit steigenden Wassermengen wieder. (Ztschr. Elektrochem. **33** [1927]. 518—26. Heidelberg-Oppau.)

BLOCH.

Fernando Diaz Aguirreche, *Katalytische Hydrierungen mit Platinoxyd*. II. Über den *Reaktionsmechanismus*. (I. vgl. C. 1928. I. 335.) Die Geschwindigkeit, mit der sich die katalyt. Hydrierung mit nach ADAMS (C. 1924. I. 281) dargestelltem Platinoxyd als Katalysator vollzieht, hängt von dem Lösungsm. der zu hydrierenden Substanz ab. Bei der Hydrierung von *Salicylsäure* in *Essigsäure* dauert der Vorgang nur wenige Sek., in *A.* einige Min., in *Dekalin* längere Zeit. Die diesen Hydrierungen entsprechenden Kurven zeigen zwei deutliche Phasen: Zu Beginn ist der katalyt. Prozeß sehr klein oder Null, wird dann sehr lebhaft u. erreicht sein Maximum, wenn alles Platinoxyd reduziert ist. Die Aktivität hängt also vom metall. Pt u. hauptsächlich von dessen Verteilungsgrad ab. Die feine Verteilung des Metalls wird bei der Hydrierung leicht zerstört, weshalb einige Autoren Zusatz von Kolloidprotektoren, wie Lysalbinsäure (vgl. PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2195 [1902]. **37**. 126 [1904]) vorschlagen. Anderenteils wirken letztere zuweilen störend auf die Aktivität des Katalysators ein. — In diesem Hinblick gibt Vf. seine Verss. über die katalyt. Zers. des H_2O_2 in Ggw. von kolloidalem Gold an. Er verwendet als Reduktor 1 ccm einer 5 $\frac{1}{2}$ % Goldchloridlsg. u. 2 ccm einer 5 $\frac{1}{2}$ % Na-Bicarbonatlsg. u. setzt dem sd. Gemisch 0,5 ccm Formaldehyd zu. Er arbeitet bei einem Vers. ohne Kolloidprotektor, bei einem anderen, bei dem sich der katalyt. Prozeß viel langsamer vollzieht, in Ggw. von 10 ccm einer 2 $\frac{1}{2}$ % Lsg. von Gummi arabicum. — Nach der Hydrierung der Salicylsäure in Dekalin genügt ein Waschen der Mischung mit *A.*, in dem sich der Überschuß an Salicylsäure auflöst, um den Katalysator zu reaktivieren, d. h. das Pt in so feinem Zustande zu erhalten, daß es zum Teil in kolloidaler Suspension bleibt. Bei den vom Vf. ausgeführten Hydrierungen beeinflußt das Lösungsm. nicht nur die Rk.-Dauer, sondern auch den Zustand des Katalysators. So ist in Essigsäure der Anfang der Katalyse sehr rasch, aber das Pt wird bald unwirksam, während die Aktivität des Pt in *A.* langsam, in Dekalin sehr langsam abfällt. — Der Hydrierungsprozeß kann durch die Ggw. von Ionen im Katalysator beschleunigt werden, da diese koagulierend wirken. Die Entw. des Katalysators vom kolloidalen Partikel bis zum makrokrystallinen Körper ist also ein maßgebender Faktor des Hydrierungsprozesses. — Weiter bespricht Vf. das Problem der Reaktivierung des Katalysators durch Sauerstoff u. die zum Teil in Widerspruch stehenden diesbzgl. Theorien. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **25** [1927]. 411—20. Madrid.)

BENCKISER.

Robert E. Burk, *Der heterogene Wärmezefall von Ammoniak in starken elektrischen Feldern*. Die Untersuchungsmethode bestand darin, starke elektr. Felder auf die Oberflächenfelder des Katalysators anzulegen. Verss. mit einem Molybdändraht von 0,005 cm Durchmesser u. Feldern von 44 000 Volt pro cm u. mit einem Wol-lastendraht aus Platin mit einem Durchmesser von 0,0005 cm u. Feldern von 150 000 Volt an der Oberfläche des Drahtes führen in keinem Falle zu einer Veränderung der Ausbeute. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13 [1927]. 719—20. Baker Labor.) BENJAMIN.

F. Hurn Constable, *Anwendung der Interferenzmethode zur Bestimmung der Oberfläche von metallischen Nickelhäutchen*. Die bereits auf Cu-Filme angewandte Methode (vgl. C. 1927. II. 2145) wird auf durch elektrolyt. Abscheidung von Ni auf mit Graphit bedecktem Ton erzeugte Ni-Häutchen angewandt. Die Häutchen wurden durch Oxydation in Luft u. darauffolgende Red. durch H₂ bei 520° aktiviert. Für das elektrolyt. abgeschiedene Metall wurde S/M (S = Oberfläche, M = Masse des oxydierten Ni) zu $3,94 \times 10^3$ qcm/g gefunden, durch die Aktivierung sank der Wert auf $3,10 \times 10^3$, durch nochmalige Oxydation u. Red. bei 400° stieg der Wert auf $1,4 \times 10^4$ qcm/g. Die von 1 g Ni bedeckte Fläche des Grundmaterials betrug $2,14 \times 10^3$ qcm. (Nature 120 [1927]. 769—70. Cambridge, St. John's Coll.) E. JOSEPHY.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. Mark, *Atombau und Quantentheorie*. II. (I. vgl. C. 1927. I. 1785.) Erörterung über die Bedeutung der Quantentheorie für die Erforschung der Elektronenhülle des Atoms. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 645—49.) SIEBERT.

H. Mark, *Atombau und Quantentheorie*. III. *Die Physik des Atomkernes*. (II. vgl. vorst. Ref.) Überblick über die Physik des Atomkerns auf Grund der neueren Experimentalforschung. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1497—1500. Ludwigs-hafen.) SIEBERT.

F. H. Loring, *Die Anwendung von π in der Atomoptik*. Vf. ist der Ansicht, daß die Benutzung des absol. Wertes von π in der Atomoptik zu kleinen Fehlern Anlaß gibt u. ist für Anbringung einer relativen Korrektur an den absol. Wert durch Einführung einer sog. Streukonstanten. (Chem. News 135 [1927]. 325—27. 341.) E. JOS.

Florence Langworthy, *Ein Atommodell für den Chemiker*. VII. (VI. vgl. C. 1927. II. 2037.) Anwendung des Atommodells des Vf. auf Koordinationsverb. (Chem. News 135 [1927]. 373—77.) E. JOSEPHY.

Hawksworth Collins, *Die Struktur eines Stickstoffatoms*. V. (IV. vgl. C. 1927. II. 2037.) Vf. gibt Zahlenmaterial für die 4. Form des N-Atoms. (Chem. News 135 [1927]. 341—46.) E. JOSEPHY.

R. O. Herzog und St. v. Náray-Szabó, *Röntgenographische Untersuchung der Nitrocellulose*. (Vgl. C. 1926. II. 1731.) Das Diagramm von verschiedenen dargestellter Nitrocellulose mit verschiedenem N-Geh. zeigt immer dieselben Interferenzen. Daraus wird gefolgert, daß die Interferenzen stets von ein u. derselben Verb., u. zwar von Trinitrocellulose herrühren. „Nitrocellulose“ ist in der Hauptsache ein Gemisch von Trinitrocellulose u. unveränderter Cellulose. Die bei der Nitrierung in das unangegriffene Cellulosegitter vorgedrungene Nitrocellulose löscht die Celluloseinterferenzen ganz oder bis auf 2 Äquatorpunkte aus. — Für das Cellulosenitrat wird eine quadrat. Form angegeben u. rhomb. Symmetrie erschlossen. Die Kanten des Elementarkörpers ergeben sich zu $a = 14,75 \text{ \AA}$, $b = 7,88 \text{ \AA}$ u. $c = 10,30 \text{ \AA}$. Der Elementarkörper enthält 4 Moll. C₆H₇O₂(NO₂)₃. Die Identitätsperiode in der Faserachse (c) der Cellulose bleibt bei der Nitrierung ungeändert; da auch die Kante b des Celluloseelementarkörpers bei der Nitrierung erhalten bleibt, u. nur die Kante a durch die 3 NO₂-Gruppen vergrößert wird, läßt sich schließen, daß die Hydroxylgruppen in der Cellulose alle in der Richtung der a -Achse liegen. — Die Entstehung von höchstnitrierter Cellulose, der Trinitrocellulose, wird auch durch chem. Erfahrungen wahrscheinlich gemacht. Die Nitrierung wird als heterogene Rk. diskutiert. — Schneckenenzym u. thermophile Cellulosebakterien wirken denitrierend auf Nitrocellulose. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 616—25. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) E. JOSEPHY.

C. V. Raman, *Thermische Veränderung der Röntgenstrahlenringe von Flüssigkeiten*. Unterss. von **N. K. Sethi** und **S. S. Ramasubramanian** haben experimentell bestätigt, daß die Röntgenstrahlenbeugungsringe von Fll. mit zunehmender Temp. diffus werden. (Nature 120 [1927]. 770. Calcutta.) E. JOSEPHY.

N. H. Kolkmeijer, *Quantensprung und Deckoperation*. (Vgl. C. 1922. I. 1309.) Es wird gezeigt, daß der Quantensprung eines Elektrons aus einer stationären n_k -Bahn in eine n_p -Bahn als die Anwendung einer Raum-Zeit-Homometrieoperation auf das Elektron angesehen werden kann. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 95—99. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) E. JOSEPHY.

Leonard B. Loeb, *Über die Existenzdauer der doppelt geladenen positiven Ionen in Gasen und ihre Bestimmung*. Es wird in einer Diskussion die Vermutung ausgesprochen, daß die Anzahl derartiger Ionen auch im günstigsten Falle sehr gering ist, u. daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß sie in diesem mehrfach geladenen Zustand im Gas über eine Zeit existieren, in der sie als doppelt geladene Ionen unter den Bedingungen der gewöhnlichen Ionenexperimente untersucht werden. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13 [1927]. 703—07.) BENJAMIN.

L. A. Sommer, *Absorptionsversuche an angeregtem molekularem Wasserstoff*. Vf. hat H_2 mit dem Viellinienspektrum des Wasserstoffs angeregt u. die Absorption gemessen. Dabei zeigt sich, daß eine Reihe starker Linien, die nicht über das ganze Spektrum verteilt sondern lokalisiert sind, Selbstumkehr zeigen, während andere, über das ganze Spektrum verteilte Linien keine Absorption zeigen. Das deutet auf metastabile Zustände des H_2 -Mol., wie sie analog auch im He_2 -Mol. auftreten. (Nature 120 [1927]. 841. Cambridge [Mass.], Jefferson Physical Labor.) E. JOSEPHY.

L. Imre, *Beiträge zur Chemie des Aktiniums*. Verss., RaAc aus einem Gemisch seltener Erden in salzsaurem Lsg. durch Extraktion zu gewinnen, mißlingen, auch die Bemühungen im näher beschriebenen Extraktionsapp. nach WESZELSKY in salpetersaurem Lsg. die Trennung durchzuführen, gelangen nicht gut, da Cer u. RaAc herausgelöst wurden. Nun wurde Thor ausgeschüttelt u. gefunden, daß bei steigender Konz. der HNO_3 (bis 13 N) der Verteilungskoeffizient zwischen Ä. u. W. sehr zugunsten des ersteren steigt. RaAc wurde so gewonnen: Aus der salpetersauren Lsg. wurde das RaAc mit 2%ig. Th-Lsg. abgeschieden, die Perhydrolld. wiederholt umgefällt u. nach der elektrometr. Messung durch Ausschütteln mit Ä. weiter gereinigt. Die Kurven für die Beziehung C (Konz. der HNO_3) u. K (die in die Ätherphase übergegangene Menge Substanz in %) werden gegeben, sie fallen für RaAc u. Th nicht zusammen, doch konnten wegen Unsicherheit in den Meßmethoden keine sicheren Schlüsse bzgl. Isotopie gezogen werden. Die Kontrolle der Reinheit des erhaltenen RaAc geschah durch Best. der Zerfallskonstante, die im Mittel $0,0365 \pm 0,8\%$ pro Tag betrug. Weiterhin wurde der Zerfallskoeffizient berechnet u. Tabellen für die Werte q u. J (nach COY u. LEMAN, Physical Rev. 1914. 409) gegeben. — Nebenher wird eine Methode zur Abtrennung des *Eisenchlorids* aus einem Chloridgemisch mit Hilfe des WESZELSKYSchen Extraktionsapp. auf Grund der Verteilung zwischen 2 fl. Phasen beschrieben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 1—15.) BERL.

G. v. Hevesy, *Die Radioaktivität von Kalium*. Vf. hat die Frage, welches der Isotopen des K, 39 oder 41, die für das K charakterist. β -Strahlung aussendet, durch Trennung der Isotopen u. Unters. der Aktivität der Fraktionen gelöst. Mit Hilfe idealer Dest. gelang es, eine K-Fraktion zu erhalten, deren At.-Gew. nach einer Best. von HÖNIGSCHMID um 0,005 Einheiten größer war als das des gewöhnlichen K. Mit Hilfe des HOFFMANNschen Vakuumelktrometers wurde die Aktivität der schwereren Fraktion zu $4,2 \pm 0,7\%$ größer gefunden als die des gewöhnlichen K. Dieses Ergebnis führt zu dem Schluß, daß die Radioaktivität hauptsächlich, wenn nicht ganz, vom Isotopen 41 herrührt. Wenn man annimmt, daß auch beim Rb die Aktivität vom schwereren Isotopen 87 herrührt, so wird dadurch auch die stärkere Radioaktivität des Rb im Vergleich zum K erklärt, da im Rb das schwere Isotope viermal so stark vertreten ist wie im K. Weiter folgt, da seit der Erstarrung der Erdkruste 2% des K-Isotops 41 zerstört sein müssen, daß das At.-Gew. des K in der frühesten Geschichte der Erde um 0,002 Einheiten höher gewesen sein muß. Wenn die Emission der β -Teilchen eine Änderung der Kernladung bewirkt, muß das Umwandlungsprod. des K ein Isotopes des Ca mit der M. 41 sein. Die Maximalmenge des Ca 41, die sich infolgedessen in der ganzen geolog. Zeit in K-Mineralien angesammelt haben kann, beträgt 0,1% ihres K-Geh., das müßte durch At.-Gew.-Best. von aus K-Mineralien extrahiertem Ca nachweisbar sein. (Nature 120 [1927]. 838—39. Freiburg, Univ.) E. JOSEPHY.

G. P. Thomson, *Die Beugung von Kathodenstrahlen durch dünne Platinhäutchen*. (Vgl. THOMSON u. REID, C. 1927. II. 782.) Vf. hat Kathodenstrahlen durch dünne Platinhäutchen, die sich auf Celluloidfilmen befanden, hindurchgehen u. dann auf eine

photograph. Platte auftreffen lassen. Auf dieser entstehen die Beugungsringe sowohl des Celluloid-, als auch des Pt-Films; der stärkste Celluloidring ist jedoch nur halb so groß wie der kleinste Beugungsring des Pt. Wird aus dem Durchmesser des innersten Pt-Ringes nach dem BRAGGSchen Gesetz die Seite des Einheitswürfels berechnet, so ergibt sich gegenüber der Berechnung aus Röntgenbeugungsringen ein um 4% zu kleiner Wert. Für Gold u. Al wurden ebenfalls Abweichungen um denselben Betrag gefunden, das kann ein systemat. experimenteller Fehler sein oder auch eine theoret. Bedeutung analog dem Comptoneffekt haben. Die Kathodenstrahlen hatten eine Energie von 30 000—60 000 V u. die Entfernung von Film u. Platte betrug 32,5 cm. (Nature 120 [1927]. 802. Aberdeen, Univ.) E. JOSEPHY.

J. R. Clarke, *Die Anregung von Spektren durch Hochfrequenzoscillationen*. (Vgl. WOOD u. LOOMIS, C. 1928. I. 297.) Dem Vf. ist es gelungen, durch Hochfrequenzoscillationen das Spektrum des Hg anzuregen. Die Frequenz der Oscillationen war von der Größenordnung 10^6 Umdrehungen pro sec., die Spannung wurde von 2000 bis 10 000 V variiert. Zuerst trat nur die Resonanzlinie auf, bei Erhöhung der Spannung ein Glühen von den Linien der *s*- u. *d*-Serien, bei weiterer Spannungserhöhung noch die *S*- u. *D*-Singulettserien u. einige Kombinationslinien. Gleichzeitig wurden noch 13 Linien angeregt, die auch im gewöhnlichen Hg-Bogen auftreten, aber noch nicht Serien oder Kombinationen zugeschrieben worden sind. (Nature 120 [1927]. 727. Sheffield, Univ.) E. JOSEPHY.

R. W. Wood, *Veränderung der Intensitätsverhältnisse optisch angeregter Spektrallinien mit der Intensität des anregenden Lichts*. Die Intensität der Linien, die durch zwei aufeinanderfolgende Absorptionsprozesse angeregt werden, muß mit dem Quadrat der Intensität des anregenden Lichts zunehmen, während die Intensität von Linien, die durch einen dreistufigen Absorptionsprozeß angeregt werden, mit der 3. Potenz der Intensität des anregenden Lichts zunehmen muß. Vf. erläutert den letzten Fall an der Hg-Linie λ 3650. Die Erscheinung läßt sich einfach demonstrieren, wenn ein feines Drahtnetz, das nicht selektiv die Intensität der Linien reduziert, zuerst zwischen Resonanzröhre u. Auge u. dann zwischen Lampe u. Resonanzröhre geschaltet wird. — Da prakt. alles Licht, das von der Resonanzröhre ausgesandt wird, aus 2- oder 3-stufigen Absorptionsprozessen resultiert, so wird dadurch die Unmöglichkeit, einen befriedigenden Emissionsbetrag zu erhalten, wenn mit Hilfe einer Quarzlinse ein Bild der Lampe auf die Resonanzröhre geworfen wird, erklärt. (Nature 120 [1927]. 725. Johns Hopkins Univ.) E. JOSEPHY.

W. H. Mc Curdy, *Über die Feinstruktur einiger Quecksilberlinien*. Es werden die Angaben der Feinstruktur einiger Quecksilberlinien (λ 650 u. 2967) von NAGAOKA, SUGIURA u. MISHIMA (C. 1924. I. 1890) einer Korrektur unterworfen. Die für diese Linien neu angegebenen Werte sind: 3650 Å; +102,0, —20, —32, —45 mA. 2967 Å; +22,5, +5,30, —23, —29 mA. Mit einer Vers.-Anordnung von WENDT (C. 1912. I. 1360) wird der Vers. gemacht, die Struktur der Linie 2847 Å zu bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse sind nach Vf. jedoch nicht einwandfrei. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13 [1927]. 701—02. John Hopkins Univ.) BENJAMIN.

K. Majumdar, *Regelmäßigkeiten im Funkenspektrum des Silbers*. Vf. hat die nach der Theorie von HUND als Grundterme für das Funkenspektrum des Ag vorausgesagten Triplett- u. Singulett-*D*-Terme identifiziert. Der tiefste 3D_2 -Term hat einen Wert von ca. 138 000, was einem Ionisationspotential von 17 V entspricht. Das Bogenspektrum des Ag ist ein reines Dublettspektrum. Der Grundterm 1S_0 des Bogenspektrums hat einen Wert von ca. 40 000, was einem Ionisationspotential von 22 V entspricht. (Nature 120 [1927]. 918. Allahabad, Univ.) E. JOSEPHY.

Svend Aaage Schou, *Über die Lichtabsorption einiger Anthocyanidine*. (Vgl. WILLSTÄTTER, C. 1915. I. 735.) Vf. untersucht die quantitative Absorption von sichtbaren u. ultravioletten Strahlen durch alkoh. Lsgg. der Anthocyanidine *Pelargonidin*, *Cyanidin*, *Delphinidin*, *Paeonidin*, *Syringidin* als Chloride u. des Anthocyanins *Syringidin-glucosid*. Zur Messung der Absorption wurde die von HENRI (C. 1913. II. 478) angegebene Methode angewandt. Aus den Verss. (Absorptionskurven u. Tabellen s. im Original) folgt, daß die untersuchten Körper in dem untersuchten Gebiet (6000—2000 Å) sehr stark absorbieren. Der Absorptionskoeffizient besitzt in diesem Intervalle Werte zwischen ca. 1000 u. 40000. Außer dem Absorptionsmaximum im sichtbaren Gebiet, das die Farbe bedingt, findet man bei allen untersuchten Verbb. eine Bande bei ca. 2700 Å. Vf. nimmt anschließend an diese Beobachtungen an, daß das sehr charakterist. Absorptionsmaximum, das KALBERER (C. 1927. II. 755) in den Spektren der Trauben-

weino nachgewiesen hat, sich sehr gut als die Absorptionsbande des im Wein enthaltenen Anthocyanins erklären läßt. (Helv. chim. Acta 10 [1927]. 907—15. Zürich, Univ.) BER.

Fred Vlès und Madeleine Gex, *Die optischen Eigenschaften des Sulfocyanins in verschiedenen Salzlösungen und ihre Anwendung zum Vergleich der Salze*. (Vgl. C. 1928. I. 9.) Die Änderung der spektralen Absorption von *Sulfocyanin* durch Salze wird für LiCl, NaCl, KCl, K₂SO₄, SrCl₂, CdCl₂, BaCl₂ geprüft. Die „mittlere Änderung“ liegt bei nahezu den gleichen „p_{Salz}“-Werten (etwa 1) für die monovalenten Salze, bei divalenten dagegen bei anderen Werten. Es ergibt sich keine direkte Beziehung zur „Aktivität“ bzw. „Ionenstärke“. Dagegen zeigt der $-\log \mu$ der Funktion $\mu \cdot A/B = \text{const}$ (A u. B = Formen des Indicators, X = molekulare Konz. des Salzes) nahezu Proportionalität zu den Aktivitätskoeffizienten. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 946—48.) KLEMM.

T. P. Abello, *Die Absorption von jenseits der Hörbarkeitsgrenze liegenden Wellen durch Wasserstoff und Kohlendioxyd*. Die Arbeit bestätigt die Verss. von PIERCE (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 60 [1925]. Nr. 5), der bei der Messung der Geschwindigkeit von hochfrequenten Wellen in CO₂ fand, daß dies Gas die Wellen sehr stark absorbiert. Außerdem wird festgestellt, daß das leichtere Gas *Wasserstoff* die Wellen in stärkerem Maße absorbiert als Luft. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13 [1927]. 699—701. Ryerson Physical Labor.) BENJAMIN.

William T. Richards und Alfred L. Loomis, *Die chemischen Wirkungen von Schallwellen hoher Frequenz. I. Ein vorläufiger Überblick*. Vff. stellen nach einer früher näher gegebenen Anordnung (WOOD u. LOOMIS, Philos. Magazine 4 [1927]. 417) durch eine Art Umkehrung des CURIESchen piezoelekt. Effekts mit Quarzkrystallen in oszillierenden elektr. Feldern Schallwellen her. Der hier benutzte Krystall befand sich in einem Ölbad u. lieferte Wellen von 289 000 Schwingungen/Sekunde. Die zu untersuchenden Gefäße wurden in das Ölbad getaucht. Beschrieben seien hier nur die Erscheinungen, die Erklärungsverss. müssen im Original nachgelesen werden. 1. *Metastabile Systeme* werden in den stabilen Zustand übergeführt; z. B. explodiert NJ₃, aber nur in einer besonders empfindlichen Anordnung auf einem dünnen Glasfaden. NH₄NO₃ bleibt unverändert. Gelbes HgJ₂ wird unterhalb 120° in rotes überführt. *Überhitzte Fl.* werden z. T. mit großer Heftigkeit zum Aufsieden gebracht. Ebenso brausen übersätt. Lsgg. von CO₂ in W. auf. Übersätt. Lsgg. von festen Stoffen in W. u. unterkühlte Schmelzen werden nur selten zur Krystallisation gebracht. Die Periode der „Opalescenz“ im Gebiet nahe der krit. Temp., die beim langsamen Abkühlen von über den krit. Punkt erhitztem Ä. auftritt, war bei Bestrahlung größer. Starke Wrkgg. treten an *Oberflächen* auf: Hg wird in W. fein verteilt, ebenso Glas in W., so daß TYNDALL-Effekt eintritt. — Die Temp. einer Fl. in irgendeinem Gefäß wird erhöht, isotherme Beobachtungen lassen sich nicht ausführen. Auch die genaue Ablesung der Temp. selbst wird gestört, da sich Hg im Thermometer erwärmt, auch bei Thermoclementen tritt lokale Erhitzung an der Oberfläche auf. — Wesentlich ist dabei die Stellung des Gefäßes in dem Ölbad. Namentlich bei flachem Boden können stehende Wellen auftreten, infolgedessen treten bei verschiedenen Höhen, in denen sich ein solches Gefäß befindet, verschiedene Erwärmungen auf; die Stellen starker u. schwacher Wrkg. wechseln period. ab, so daß sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen in Öl (1420 m/Sek.) bestimmen ließ. — Genauer untersucht wurden: 1. die *Erniedrigung der Siedetemp.* von H₂O u. CCl₄. Sie betrug je nach der Intensität der Wellen (gemessen an der Erwärmung von W. von 25°) bis 1,6° bei W. u. bis 2,0° bei CCl₄. Das „Kochen unter eigenem Dampfdruck“ wurde noch stärker erniedrigt. 2. Die *Austreibung von in W. gelöstem Gas*. Untersuchungen wurden O₂ u. N₂. Die Proben waren bei 30° gesättigt. Durch die Bestrahlung wurde die Temp. erhöht, dadurch wurde an sich schon Gas abgegeben. Aber die ausgetriebene Menge war größer als dem Unterschied der Löslichkeiten bei der Anfangs- u. Endtemp. entsprach (etwa 3-mal bei O₂, 2,7-mal bei N₂). 3. Der Einfluß auf die *Beschleunigung chem. Rkk.* Die Induktionsperiode bei der Red. von KMnO₄ durch Oxalsäure wurde nicht wesentlich geändert. Ferner wurde die Hydrolyse von *Dimethylsulfat* in alkal. Lsg. so durchgeführt, daß nur soviel Base vorhanden war, um einen Teil der freierwerdenden Schwefelsäure zu neutralisieren; sobald die Base verbraucht war, stieg p_H von 8 auf 3, was durch die Farbänderung eines Indicators erkannt wurde. Die Messung der Geschwindigkeit wurde so durchgeführt, daß außer dem bestrahlten Gefäß, das natürlich immer wärmer wurde, ein zweites so in der Temp. reguliert wurde,

daß die Temp.-Verhältnisse nahezu gleich wurden. Zu diesem Zwecke erfolgte die Strahlung in einzelnen Intervallen, in den Zwischenzeiten wurde die Temp. gemessen. Die Rk.-Zeit in dem bestrahlten Gefäß war im Mittel um 10 Sek. (bei etwa 200 Sek. Gesamtzeit) kürzer. Größere Beschleunigung erhielt man bei der Red. von KJO_3 mit schwefliger Säure, der bekannten „Zeit“-Rk. Die Beschleunigung betrug hier über 10%; sie war unabhängig von der Wellenlänge (Frequenz 324 000 u. 289 000) u. sicher nicht durch das elektr. Feld verursacht. — In den *Erklärungsverss.* werden die Verhältnisse an den „Knoten“ u. „Bäuchen“ diskutiert u. Vermutungen über den Einfluß der Kompressionen u. Verdünnungen geäußert. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3086—3100. Tuxedo Park, New York, ALFRED LOOMIS Labor., u. Princeton, Univ.) KLEMM.

Karl F. Lindman, *Einige neue Versuche über durch tetraedrische Molekülmodelle erzeugte Rotationspolarisation elektromagnetischer Wellen*. Vf. berichtet über weitere Verss. (vgl. C. 1924. II. 1159) zur Nachprüfung der Theorie von OSEEN über die Drehung der Polarisationssebene in Krystallen u. Fll. (vgl. C. 1915. II. 1167). An Stello des in der letzten Unters. verwendeten Mol.-Modells arbeitete Vf. mit isotopen dreidimensionalen Systemen von zahlreichen kleinen tetraedr. Mol.-Modellen, die einer opt. akt. Fl. oder einem Gas entsprachen. Dadurch war es möglich, auch mit Wellen zu arbeiten, deren Wellenlänge wesentlich größer war als die Eigenwellenlänge der Resonatoren u. die eigenen Dimensionen der einzelnen Mol.-Modelle. Diese waren ähnlich konstruiert, wie in der letzten Arbeit beschrieben, nur wesentlich kleiner. Die Messingkugeln hatten statt 3,5 nur 0,9 cm Radius. Eingebettet wurden die Modelle in Paraffin — zusammen hatte man 120 solcher „Paraffinkugeln“. Für einen aus solchen tetraedr. Mol.-Modellen aufgebauten akt. Körper gilt in Übereinstimmung mit BIOTS entsprechendem Gesetz für die opt. Aktivität, daß die von einem solchen Körper hervorgerufene Drehung der Polarisationssebene der durchgehenden elektromagnet. Wellen direkt proportional der Anzahl Mol.-Modelle ist, die sich in der Strahlenbahn befinden, d. h. also direkt proportional dem Durchmessers des akt. Körpers. Im ganzen bestätigten die Verss. quantitativ die früher gezogenen Schlüsse des Vf. (Acta Acad. Aboensis Math. phys. 4 [1927]. Nr. 1. 1—22. Abo, Physik. Inst. Akademie.) WURSTER.

C. V. Raman und **K. S. Krishnan**, *Der Maxwelleffekt in Flüssigkeiten*. Vff. erklären den Maxwelleffekt in Fll., d. i. die Doppelbrechung reiner Fll. im Zustand viscosen Fließens (vgl. VORLÄNDER, u. WALTER, C. 1926. I. 1111), durch eine Molekulartheorie. Die Kräfte in fließenden Fll. werden als Spannungs- u. Druckkräfte aufgefaßt, die senkrecht aufeinander u. im Winkel von 45° zur Fließebene wirken. Unter dem Einfluß solcher Kräfte tritt in den asymm. Moll. der Fll. eine Orientierung auf, welche die Ursache der Doppelbrechung ist. Es wird eine Formel zur Berechnung der Doppelbrechung angegeben. (Nature 120 [1927]. 726—27. Calcutta.) E. JOSEPHY.

E. Grysckiewicz-Trochimowski und **S. F. Sikorski**, *Über die optischen Eigenschaften des Arsens*. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 157C—85. — C. 1927. II. 380.) LINDENBAUM.

Joseph E. Mayer, *Der Einfluß von Strahlung auf thermische, unimolekulare Reaktionen*. Für die Theorie der Rk.-Geschwindigkeit wird seit ARRHENIUS angenommen, daß maßgebend für die Geschwindigkeit der Geh. an Moll. besonders hohen Energieinhalts ist, die entweder durch Zusammenstöße oder Absorption von Strahlung entstehen. Die auf Grund der letzten Annahme berechneten Geschwindigkeiten bei der Zers. von N_2O_5 sind größer, als sich nach den Messungen von DANIELS (C. 1926. I. 1627. 2881) über die Absorption im Ultraroten (bis 7 μ) berechnet. Vf. untersucht, ob etwa im weiteren Ultrarot stärkere Absorption eintritt. Die Anordnung war so, daß die Strahlung, die von einem beruhten, auf 100 bzw. 202° erhitzten Kolben ausging, durch einen z. T. mit Luft, z. T. mit N_2O_5 -Dampf erfüllten Kolben ging u. dann in einen 2. Kolben eintrat, in dem eine Thermosäule zur Messung der Intensität der durchgegangenen Strahlung eingebaut war. Der 2. Kolben war innen geschwärzt u. vollständig von Eis u. W. umgeben, der 1. konnte auf verschiedenen Temp. gehalten werden. Die Strahlung trat durch seitliche Öffnungen (ohne Verschluß) in die Kolben. Die gefundenen Absorptionskoeffizienten sind für 100 u. 202° nahezu gleich u. von ähnlicher Größe wie die von DANIELS für kürzere Wellen gefundenen. Die damit berechneten Rk.-Geschwindigkeitskonstanten sind $2,5 \cdot 10^{-6}$ -mal zu klein. — Zu geringe Rk.-Geschwindigkeiten könnten auch dadurch verursacht sein, daß die Strahlung dauernd in einer dünnen Außenschicht des reagierenden Gases absorbiert

wird. Um dies auszuschalten, ließ man Molekülstrahlen von *Pinen* durch einen Hohlraum gehen, in dem das zu einer hohen Temp. gehörige Strahlungsgleichgewicht herrschte; in dem mit fl. Luft kondensierten *Pinen* wurde der *Razemisationsgrad* bestimmt. Auf diese Weise war der Einfluß von Gaszusammenstößen u. Absorption in der Oberfläche während der Energieeinstrahlung ausgeschlossen. Die Temp. des Hohlraums wurde höher gehalten als notwendig war, um in der Expositionszeit des Experiments die zur *Razemisation* nötige Energie einzustrahlen. Es konnte jedoch keine *Razemisation* festgestellt werden. — Ähnliche Verss. hat KRÖGER (C. 1926. I. 1778) mit *J₂-Dampf* ausgeführt. Eine Neuberechnung mit der Aktivierungswärme 57 000 Cal., die sich nach FRANCK (C. 1926. II. 341) ergibt, zeigt, daß die Geschwindigkeit der durch Strahlung bewirkten Dissoziation sehr viel kleiner sein muß als die therm. Zers. Geschwindigkeit bei gleicher Aktivierungsenergie, während beim *Pinen* gezeigt werden konnte, daß unter Berücksichtigung der bekannten Geschwindigkeit, Strahlung allein die Rk. nicht verursacht. — Während also bei den untersuchten Rkk. Strahlung allein die Rk.-Geschwindigkeit nicht erklären kann, so könnte vielleicht eine Theorie, die Strahlung und Zusammenstöße berücksichtigt, die experimentellen Tatsachen erklären. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3033—46. Berkeley, California, Univ.) KLEMM.

Bernard Lewis, *Photochemische Zersetzung von Jodwasserstoff*. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13 [1927]. 720—25. — C. 1927. II. 218.) BENJ.

Emil Baur und **C. Neuweiler**, *Über photolytische Bildung von Hydroperoxyd*. (Vgl. BAUR, PERRET, C. 1924. II. 2635; PERRET, C. 1926. I. 2652.) Verss. von BURGHEER (C. 1927. II. 2380) über die Photolyse in wss. Lsgg. von photodynam. Farbstoffen u. AgNO₃ ergaben, daß bei luftfreier Belichtung solcher Systeme Silberabscheidung erfolgt, während der Farbstoff durch Oxydation verbleicht. Die Prüfung auf intermediär entstandenes Farbstoffperoxyd fiel negativ aus. Sie fiel jedoch positiv aus, wenn das System lufthaltig war, wobei es gleichgültig ist, ob mit oder ohne AgNO₃ belichtet wird (vgl. z. B. TAPPEINER, JODLBAUER, C. 1905. II. 61; GEBHARD, C. 1910. II. 342). Um die Frage zu entscheiden, ob eine unmittelbare Entstehung von Hydroperoxyd anzunehmen sei, ersetzten Vff. den Farbstoff durch ZnO. Es konnte tatsächlich H₂O₂ nachgewiesen werden (mit Titanschwefelsäure oder Ferrichloridkaliumferricyanid u. jodometr. titrierbar). Folgende Verss. wurden ausgeführt: Medizinalflaschen mit ca. 220 ccm Fassungsraum werden zu etwa $\frac{2}{3}$ mit den zu belichtenden Lsgg. gefüllt, verstöpselt, in langsame Umdrehung versetzt u. im Freien etwa von 10—15 Uhr der Sonne ausgesetzt. Die Lsgg. sind lufthaltig. Sie enthalten: A. 1 g ZnO + 150 ccm H₂O; B. 1 g ZnO + 50 ccm 0,1 m Glycerin + 100 ccm H₂O; C. 1 g ZnO + 50 ccm 0,1 m Glucose + 100 ccm H₂O; D. 1 g ZnO + 150 ccm Benzidinwasser, gesätt. — Bei allen Verss. konnte H₂O₂, wie oben angegeben, nachgewiesen werden, bei Verss. A. am wenigsten. Alle Kontrollverss. verliefen negativ, d. h. der Effekt tritt nur auf, wenn ZnO u. Licht zusammengewirkt haben. Auch bei luftfreier Ausführung der Verss. A., B., C., D. tritt ein negativer Verlauf ein. Ersetzt man in den Verss. das ZnO durch *Eosin*, so war nach Analogie zu erwarten, daß die Kombinationen B., C., D. bessere Ausbeuten geben würden. Die Prüfung nach der Belichtung mit Kaliumjodidstärke fiel positiv aus bei D., negativ bei B. Der Unterschied zwischen B. u. D. bringt zum Ausdruck, daß Glycerin ein schlechterer anod. Depolarisator ist als Benzidin. Ersetzt man *Eosin* durch *Fluorescein*, so bekommt man entsprechende Ergebnisse, nur sind die Effekte quantitativ etwas erheblicher. (Helv. chim. Acta 10 [1927]. 901 bis 907. Zürich, Techn. Hochschule.) BEREND.

Abraham Lincoln Marshall, *Durch Quecksilberdampf photosensibilisierte Wasserstoffsuperoxydbildung*. Die Verss. über die Rk. von H₂ + O₂ unter der Wrkg. angeregter Hg-Atome (vgl. C. 1926. I. 2776) werden in einer neuen Apparatur fortgesetzt, in der durch eine 250 l/Stde. leistende Hg-Pumpe die Gase dauernd in Zirkulation gehalten werden. Die Hg-Lampe enthielt Elektroden ganz aus Wolfram u. gestattete Stromstärken bis 25 Amp. bei 13—80°. Die Kinetik der Rk. folgte der Gleichung $d/dt(H_2O_2) = K \frac{p_{Hg}}{(p_{H_2} + p_{O_2})}$. Früher, als die Zers. von H₂O₂ nicht so weitgehend zurückgehalten war wie jetzt, war dieselbe Gleichung für die Bildung von H₂O gefunden; offenbar war damals die Zers. von H₂O₂ von derselben Geschwindigkeit wie die Bldg. — Die günstige Hg-Konz. ist etwa 0,005 mm; zwar wächst die Bildungsgeschwindigkeit bei höheren Konz. noch mehr, jedoch wird dann auch mehr H₂O₂ zersetzt. Die Hg-Lampe gibt die meiste Resonanzstrahlung ($\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$)

bei einem Hg-Druck von etwa 0,01 mm. Erhöhung der Stromstärke der Lampe erhöht die Rk.-Geschwindigkeit bis 6 A. proportional der Amperezahl, dann etwas weniger. Der Temp.-Koeffizient der Rk. ist 1,04. — Das Rk.-Prod. ist bei der gewählten Anordnung vorwiegend H₂O₂, die größte beobachtete Rk.-Geschwindigkeit entsprach einer Ausbeute von 2 g pro Stde. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2763—72. Schenectady, N. Y., General Electric Comp.) KLEMM.

W. Albert Noyes jr., *Photochemische Studien. VI. Die photochemische Reaktion zwischen Sauerstoff und Quecksilberdampf bei verhältnismäßig niedrigen Drucken.* (V. vgl. C. 1928. I. 162.) DICKINSON u. HIERRILL (C. 1926. II. 1244) fanden in einem dynam. System, daß durch die Resonanzstrahlung von Hg in einem O₂/Hg-Gemisch O₃ gebildet wird u. daß sich außerdem ein gelber Nd. bildet, den sie als HgO ansehen. Vf. zeigt 1., daß die Bldg. dieses Oxyds nicht direkt aus angeregtem Hg u. normalen O₂ erfolgen kann, sondern daß Hg u. Ozon reagieren. — 2. Ozon wird sowohl durch sehr kurzwellige Strahlung wie auch durch die Linie 253,7 m μ gebildet. Die Annahme, daß beide Vorgänge unabhängig voneinander sind und daß die Ausbeuten additiv sind, führt zu unwahrscheinlichen Folgerungen. Vf. hält es für möglich, daß sich zwischen angeregtem Hg u. O₂ ein verhältnismäßig instabiler Komplex bildet u. daß dieser durch Zusammenstoß mit O₂-Moll. O₃ bildet. Möglicherweise finden auch Zusammenstöße mit angeregten O₂- oder O₃-Moll. statt; dadurch würde die O₃-Ausbeute noch größer werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3100—06. Chicago, Illinois, Univ.) KLEMM.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Georg Grube, *Die elektrolytische Gewinnung des Magnesiums aus magnesiumoxydhaltigen Fluoridschmelzen.* Nach Versuchen von J. Jaisle. Um Widersprüche bzgl. der Reihenfolge der elektrolyt. Abscheidung der Alkalimetalle u. des Mg aufzuklären, wurden Schmelzen aus den 3 Komponenten MgF₂, BaF₂ u. NaF untersucht. Um eine Schmelze mit möglichst niedrigem Erstarrungspunkt herauszufinden, wurden die Schmelzdiagramme für die 3 binären u. für das ternäre System aufgenommen. Das Schmelzdiagramm des binären Systems MgF₂-NaF (Messungen von M. Stäsche) zeigt ohne Bldg. von Mischkrystallen die Existenz einer unzersetzt bei 1030° schm. Verb. NaF·MgF₂, sowie je eines Eutektikums dieser Verb. mit NaF (F. 815°) u. mit MgF₂ (F. 985°). Das Schmelzdiagramm von NaF·BaF₂ (Messungen von W. Weber) besitzt nur einen eutekt. Punkt bei 825°. Auch hier findet keine Bldg. von Mischkrystallen statt. — Über das binäre System MgF₂-BaF₂ läßt sich trotz der Schwierigkeiten, die besonders die Neigung zur Unterkühlung macht, doch mit Sicherheit sagen, daß 2 Eutektika existieren (F. 890 u. 930°), wodurch die Existenz einer Verb. BaF₂·MgF₂ wahrscheinlich wird. — Im ternären System BaF₂-MgF₂-NaF finden sich drei Eutektika mit folgender Zus.:

1. 32% NaF,	18% MgF ₂ ,	50% BaF ₂ (750°)
2. 8% NaF,	21% MgF ₂ ,	71% BaF ₂ (800°)
3. 8% NaF,	36% MgF ₂ ,	56% BaF ₂ (850°).

Die ternären Mischungen verschiedener Zus. lösen (in Bestätigung früherer Angaben) um so mehr MgO (bis zu 1%), je größer der Geh. der Schmelze an NaF ist.

Die Ausführung der Elektrolysen von ternären Schmelzen mit gelöstem MgO geschah in einem Ofen, der einen Eisenstab als Kathode, einen Graphitstab als Anode enthält, beide in einem Kupfertiegel, mit Zuleitung von H₂ zur Kathode. Um den Anodeneffekt auszuschalten, mußte die Schmelze dauernd an MgO gesättigt bleiben. Mg wurde in Kugelform an der Kathode in der erkalteten Schmelze aufgefunden. Bei einigen Verss. wurde auch Na abgeschieden, das aber bei der hohen Versuchstemp. verdampfte u. an der Luft verbrannte. Beim eutekt. Punkt 750° wurde fast nur Na erhalten. Beim eutekt. Punkt 800° betrug die Stromausbeute an Mg 22—25%, auch hier wurden noch große Mengen Na abgeschieden. Beim eutekt. Punkt 850° findet nur noch Abscheidung von Mg statt, u. zwar je nach der angewandten kathod. Stromdichte mit 46—53% Stromausbeute. Der starke Stromverlust ist hierbei nur auf Nebenrk., wie Nebelbildung u. Verdampfen des Mg zurückzuführen, nicht auf die Abscheidung von Na; denn eine NaF-freie Schmelze lieferte Mg auch nur mit 52% Stromausbeute.

Betreffs der Abscheidungsfolge von Mg u. Na in dem vorliegenden System ist zu sagen: In denjenigen Konzentrationsgebieten, in denen NaF primär kristallisiert, oder auch freies NaF im Eutektikum vorhanden ist, wie beim Punkt 750°, scheidet

sich Na leichter ab. Im Gebiet der höheren MgF_2 -Konz., wo dieses Salz primär kristallisiert oder im Eutektikum frei auftritt, gelangt schließlich nur noch Mg zur Abscheidung. Eine Deutung obiger Erscheinungen gibt die Annahme, daß die Verb. $MgF_2 \cdot NaF$ das Na komplex gebunden im Anion enthält, u. daß sie eine Dissoziation in MgF_2 u. NaF erleidet, die einerseits das zur Abscheidung des Na notwendige freie NaF liefert, die aber andererseits durch eine größere MgF_2 -Konz. soweit zurückgedrängt wird, daß eine Abscheidung von Na nicht mehr erfolgt. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 481—87. Stuttgart.) BLOCH.

Ernest Sydney Hedges, *Einige Wirkungen der ungleichmäßigen Verteilung der Stromdichte über einer Elektrode*. Vf. hat beobachtet, daß Fe-Anoden häufig an der inneren, der Kathode gegenüberliegenden Seite passiv u. an der Außenseite, wo kein O_2 entwickelt wurde, akt. waren, oder daß bei etwas höheren Stromdichten ein unterer passiver Teil der Außenseite vom oberen akt. Teil durch eine U-förmige Linie getrennt war; manchmal blieb nur eine kleine akt. Fläche nahe des Fl.-Niveaus, oder es wurden nur die Kanten u. Ecken der Elektrode passiv. Bei Co-Elektroden in mäßig konz. H_2SO_4 ging häufig die Innenseite mit grüner, die Außenseite gleichzeitig mit roter Farbe in Lsg. Bei den Verss. traten period. Erscheinungen auf, die jedoch nicht in einem Abwechseln akt. u. passiver Zonen bestanden u. sich nicht von den Erscheinungen bei höheren Stromdichten, wo die ganze Elektrodenoberfläche abwechselnd passiv oder akt. wird, unterschieden. Manche deutlich in akt. u. passive Zonen geteilte Elektroden lösten sich nicht period. auf. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2710 bis 2711. London, Univ.) KRÜGER.

J. Heyrovský, *Über die Reduktion des Sauerstoffs an der Hg-Tropfkathode*. Vf. untersucht die Elektrored. des in wss. Lsg. aufgelösten atmosph. Sauerstoffs an einer Hg-Tropfkathode. Die auftretenden Ströme werden als Funktion der Polarisationsspannung photograph. registriert. Eine größere Anzahl von Photogrammen ist reproduziert. Die Messung mit verd. Lsgg. von Elektrolyten (z. B. KCl , H_2SO_4), die mit der Luft in Berührung stehen, zeigt, daß Sauerstoff zuerst zu H_2O_2 reduziert wird bei einem Potential, das ungefähr der n. Kalomelektrode entspricht. Der Einfluß der pH auf dieses Red.-Potential ist sehr klein. Vf. schließt, daß die Red. in der Form $O_2 + 2H^+ \rightarrow O' - O'$ vor sich geht. Die zweite Stufe ist die Red. zu W. Bei 0,001-n. $[H^+]$ geschieht diese bei $-0,60$ Volt. Dieser Wert verschiebt sich nach der Formel $R T / 4 F \cdot \log [O_2] \cdot [H^+]^4$ zu negativeren Werten. Der Gehalt an O u. H_2O_2 kann aus der Form der registrierten Kurven entnommen werden. (Časopis Československého Lékárníctva 7 [1927]. 242—51.) TOMASCHEK.

C. Drucker, *Versuche mit Diffusionselektroden am Palladium*. Vf. beschreibt eine Wasserstoffelektrode, die ohne strömenden Wasserstoff arbeitet u. darauf beruht, daß Wasserstoff, der an einer Seite einer Pd-Membran durch Polarisation entsteht, auf der anderen Seite elektromotor. wirksam wird (vgl. NERNST u. LESSING, C. 1902. II. 240). Die Elektrodengefäße bestehen aus 2 Abteilungen, die durch eine mit Pd-Schwarz überzogene Pd-Membran von 0,02 oder 0,004 mm Dicke getrennt sind. Die eine Gefäßseite enthält die Polarisationsanordnung, die andere bildet die Wasserstoffelektrode (Diffusionsseite). Beim Messen der Spannung auf der Polarisationsseite u. auf der Diffusionsseite zeigt sich, daß nicht nur ein bestimmter u. nach einiger Zeit konstant bleibender Partialdruck auf der Diffusionsseite sich einstellt, wenn die Bedingungen (Polarisationsstromstärke) gleich bleiben, sondern daß unter Umständen die Partialdrucke beider Seiten sogar ident. werden. Ferner ergaben Messungen mit verschiedenen konz. Salzsäure, daß es möglich ist, unbekannte Lsgg. auf der Diffusionsseite zu messen, wenn man vorher eine bekannte Lsg. untersucht, besser auch nachher, um sicher zu sein, daß die Beladung der Diffusionsseite unverändert geblieben ist. — Die Acidität einer $NaHCO_3$ -Lsg. kann mit der gewöhnlichen Durchströmungsmethode nicht gemessen werden, ohne daß CO_2 verloren geht. So wurde nach der Durchströmungsmethode für 0,1-molare $NaHCO_3$ -Lsg. $[H^+] = 6,0 \cdot 10^{-10}$ bei 18° als Endwert gefunden, nachdem die Acidität ständig abgenommen hatte (sie nahm wieder zu, als dem Wasserstoff CO_2 beigemischt wurde), während sich mit der Diffusionselektrode $[H^+] = 5,2$ bis $5,5 \cdot 10^{-9}$ ergab, der Größenordnung nach in guter Übereinstimmung mit Werten, die von anderen Autoren mittels Indicatoren gefunden wurden. Messungen an Bisulfit-Lsgg. mit der Diffusionselektrode führten zu der Acidität $[H^+] = 1,1 \cdot 10^{-4}$ in 0,1-molarer Lsg. bei Zimmertemp. Daraus läßt sich für die zweite Dissoziationskonstante von H_2SO_4 ein Wert von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ berechnen. Bei Lsgg. von 0,1 Essigsäure + 0,1 Na-Acetat in gewöhnlichem destilliertem W. ergab die Diffusions-

elektrode einen konstanten Wert, während mit der Strömungselektrode eine Abnahme der Acidität gefunden wurde, die ihren Grund in der allmählichen Fortführung des im dest. W. gelösten CO₂ durch den Gasstrom hat. Groß ist der Einfluß der verwendeten Elektrode auf das Messungsergebnis bei Körperfl.; so ergab ein mehrere Tage altes Blutserum mit der Diffusionselektrode eine aktuelle Acidität von $1,4 \cdot 10^{-7}$, mit der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode $3,3 \cdot 10^{-9}$. (Ztschr. Elektrochem. **33** [1927]. 504—07. Leipzig.)

BLOCH.

E. Denina und G. Ferrero, *Einfluß des langdauernden Stromdurchganges auf die Überspannung des Wasserstoffs*. Nach Besprechung der bisher erschienenen Arbeiten definieren die Vff. die *Überspannung* als den Unterschied zwischen angewandeter u. thermodynam. berechneter Spannung bei elektrolyt. Zers. u. beschreiben ihre Vers., bei denen in einer 3 l fassenden Zers.-Zelle ca. 30%ig. H₂SO₄ mit einer Pt-Anode u. Ni- bzw. Cu-Kathode zersetzt wurde. Gemessen wurde der Spannungsabfall zwischen Elektrode u. Elektrolyt mit einer Hg-Normalelektrode. Die Schaubilder zeigen die Änderung der Überspannung bei Änderung der Stromdichte für die beiden Kathoden u. zwar bei allmählicher Steigerung bzw. Verminderung der Stromdichte, wobei die Vers. bis 1000 Stdn. lang fortgesetzt wurden. Bei Steigerung der Stromdichte steigt die Überspannung bis 0,25 Amp. etwas steiler, dann langsamer ziemlich linear an, sie fällt aber — bei Ni-Kathoden nach Erreichung eines Maximums nach 10 Stdn. — bei Cu von Anfang an dauernd mit der Zeitdauer u. wird bei Ni nach ca. 75 Stdn. konstant. Bei gleicher Stromdichte ist die Überspannung verschieden, je nachdem man erstere allmählich vergrößert oder verkleinert. Es wurden auch nicht näher beschriebene Vers. über den Zusammenhang zwischen Überspannung u. Durchgangswiderstand angestellt. Die wahrscheinlichen Ursachen für die Erscheinungen, besonders die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode, werden diskutiert. (Gazz. chim. Ital. **57** [1927]. 881—99. Turin, Ingenieurschule.)

BERLITZER.

E. B. R. Prideaux, *Der Einfluß der Temperatur auf Diffusionspotentiale*. Gemäß der Gleichung $-E_d = RT/n \cdot F \times (u_A - u_K)/(u_A + u_K) \times \log \alpha_1 C_1/\alpha_2 C_2$ sollten Fl.-Potentiale nicht stark temperaturabhängig sein, da die Ionenbeweglichkeiten mit steigender Temp. ähnlicher werden, so daß $(u_A - u_K)/(u_A + u_K)$ kleiner wird u. somit den Anstieg von RT/nF ausgleicht. Für eine Reihe von Elektrolyten wird rechner. gezeigt, daß der Ausgleich der beiden Faktoren nahezu vollkommen ist u. die Temp.-Abhängigkeit null werden muß. Nach einer Methode mit strömenden Fl., die der von SCATCHARD (C. 1925. II. 2197) benutzten ähnlich ist, wird für HCl, NaOH, NaCl, AgNO₃, C₆H₁₁N·HCl, KOOC·C₆H₅, KOOC·CH₂·C₆H₅, HOOC·CH₃ festgestellt, daß die Temp.-Koeffizienten der Diffusionspotentiale nahezu temperatur-unabhängig sind (zwischen 18 u. 25°). Die Werte für die Potentiale sind im allgemeinen in Übereinstimmung mit der Theorie. Nur für *Essigsäure* finden sich merklich zu kleine Werte. (Trans. Faraday Soc. **24**. 11—14. Nottingham, Univ.)

KLEMM.

Owen Rhys Howell, *Molekularstruktur in Lösungen*. III. *Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Kobaltchlorid und Salzsäure, mit einer Bemerkung über die Voraussage der Krystallstruktur*. (Vgl. C. 1927. II. 2494.) Es wird die elektr. Leitfähigkeit κ (20°) für wss. HCl der Normalität N u. für CoCl₂-Lsgg. mit konstantem CoCl₂-Geh. u. wechselndem HCl-Geh. gemessen. Für die CoCl₂-haltigen Lsgg. ist das Maximum der κ - N -Kurve im Gegensatz zu dem scharfen Maximum für die reinen HCl-Lsgg. stark abgeflacht. Die Leitfähigkeitsdifferenz- N -Kurve der CoCl₂-haltigen Lsgg. ist fast genau das Komplement der entsprechenden Viscositätsdifferenz- N -Kurve; das Minimum der ersteren liegt an genau derselben Stelle wie das Maximum der letzteren; erstere fällt jedoch kontinuierlich bis zum Minimum, während letztere sich vor dem Anstieg zum Maximum erst etwas senkt. Dieser Unterschied rührt daher, daß die beiden Wrkgg. des HCl-Zusatzes: 1. Zurückdrängung der Dissoziation des CoCl₂ u. damit Abnahme der Zahl der viscosen Co(H₂O)₆⁺⁺-Ionen u. 2. Umwandlung von Co(H₂O)₆⁺⁺- in CoCl₄⁻⁻-Ionen im ersteren Fall in gleichem, im letzteren Fall in entgegengesetztem Sinne liegen. Die Ergebnisse bestätigen die früher vom Vf. mitgeteilte Theorie über die Struktur der CoCl₂-Lsgg. — Wird in Zn-Orthosilicat das Zn-Atom durch Co ersetzt, so entsteht ein blaues Pigment, beim Ersatz des Mg-Atoms in Mg-Orthosilicat ein rotes; daraus läßt sich voraussagen (vgl. HILL u. HOWELL (C. 1925. I. 338), daß das Zn-Atom von 4, das Mg-Atom von 6 anderen Atomen oder Gruppen umgeben ist, was auch röntgenograph. gefunden wurde. Ebenso läßt sich voraussagen, daß im roten anhydr. CoF₂ u. in dem durch Schmelzen im elektr. Ofen erhaltenen krystallinen, rosafarbenen CoO das Co von 6 F- bzw. O-Atomen umgeben

ist, was mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse übereinstimmt. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2843—50. Manchester, Univ.) KRÜGER.

C. Morton, *Die Ionisation von polyhydrischen Säuren*. Vf. zeigt, daß die Berechnungen der Dissoziationskonstanten 3-bas. Säuren durch ENKLAAR (Ztschr. physikal. Chem. 80. 620; C. 1912. II. 1520) u. AUERBACH u. SMOLCZYK (C. 1924. II. 1372) auf falschen Voraussetzungen beruhen. Er gibt neue Gleichungen unter Benutzung der Gleichungen von DEBYE u. HÜCKEL u. findet gute Konstanz des Wertes für die Dissoziationskonstante der Essigsäure nach den vorliegenden Literaturangaben. Nach den Messungen von KENDALL (Journ. chem. Soc., London 101. 1275; C. 1912. II. 1514) ergibt sich $k \cdot 10^5 = 1,77$. Neu gemessen werden die Dissoziationskonstanten von *Tricarballoyl-, Camphoron- u. Citronensäure* durch Aufnahme der p_H -Kurve bei Neutralisation mit NaOH in etwa 0,01-mol. Lsgg. Die benutzte Einrichtung zur elektrometr. Messung wird beschrieben. Insbesondere wird eine Methode gegeben, die $\Delta E/\Delta V$ -Werte ($V =$ Volumen der zugegebenen NaOH-Lsg.) bei jeder Konz. zu messen. Diese besteht darin, daß nach jeder Einstellung — man maß in Intervallen von 0,5 ccm NaOH — 0,05 ccm der Lauge zugegeben u. der dadurch bedingte Ausschlag des Galvanometers festgestellt wurde, der $\Delta E/\Delta V$ proportional ist. So erhielt man am Neutralisationspunkt ein spitzes Maximum. Nachstehend sind die gefundenen Dissoziationskonstanten bei 30° angeführt: *Tricarballoylsäure*: $k_1 = 3,25 \cdot 10^{-4}$; $k_2 = 2,65 \cdot 10^{-5}$; $k_3 = 1,48 \cdot 10^{-6}$. *Camphoronsäure*: $k_1 = 2,95 \cdot 10^{-4}$; $k_2 = 1,05 \cdot 10^{-5}$; $k_3 = 0,037 \cdot 10^{-6}$. *Citronensäure*: $k_1 = 9,21 \cdot 10^{-4}$; $k_2 = 2,59 \cdot 10^{-5}$; $k_3 = 1,35 \cdot 10^{-6}$. Die Ergebnisse zeigen — in Übereinstimmung mit den allgemeinen Ansichten über den Einfluß von Substitution —, daß Eintritt von OH statt H die erste Dissoziationskonstante erhöht, CH₃ sie erniedrigt, besonders stark in der 3. Stufe. (Trans. Faraday Soc. 24. 14—25. Chelsea, Polytechnikum.) KLEMM.

John Warren Williams und J. Howard Mathews, *Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische. Eine Anwendung der Methode der molalen Mengen*. (Vgl. C. 1928. I. 15.) Als molale induktive Kapazität G bezeichnen Vf. die Kapazität, welche erzeugt wird, wenn 1 Mol einer Fl. zwischen parallele, 1 cm voneinander entfernte Kondensatorplatten gestellt wird. $G = (\epsilon - 1) M/d$ ($\epsilon = DE$, $M =$ Mol.-Gew., $d = D$ der Fl.). Die Methoden, die DE. eines binären Gemisches in Abhängigkeit der Molbrüche der Bestandteile oder in Form der mol. Polarisation darzustellen, werden besprochen u. ihr Gültigkeitsbereich begrenzt. Als dritte Methode geben die Vf. die Abhängigkeit von G von den molalen Mengen der Bestandteile. Dabei resultiert für G die folgende Gleichung: $G = (\epsilon - 1)(f_1 M_1 + f_2 M_2)/d$. Diese Methode hat den anderen gegenüber viele Vorteile, sie gibt die wahre Abweichung, die auf einer Änderung des elektr. Moments beruht, an, unabhängig vom Vol. der Lsg. Mit Hilfe der DE.-Werte für das System A.-A. wird nach dieser Methode der Assimilationsfaktor von A. berechnet. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 277—85. Madison [Wisc.], Univ.) E. JOSEPHY.

E. P. Harrison, *Die Veränderung der Elastizität von Rochellesalz mit der Temperatur*. Vf. bemerkt zu der Mitteilung von R. M. DAVIES (vgl. C. 1928. I. 15), daß eine Prüfung der Änderung der therm. Ausdehnung eines piezoelektr. Krystals eine Diskontinuität bei der Temp. ergeben müßte, bei der sich der Piezoelektrizitätsmodul plötzlich ändert. (Nature 120 [1927]. 770. Portsmouth.) E. JOSEPHY.

Worth H. Rodebush, *Thermisches Gleichgewicht von Elektronen in Metallen: Kontaktpotentiale und thermoelektrische Kraft*. Theoretisch. Nach einer Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten, die Festigkeit der Bindung von Elektronen in Metallen zu bestimmen, wird das therm. Gleichgewicht zwischen Metallen besprochen. Das Metall mit der größeren Affinität wird solange Elektronen aufnehmen, bis Gleichgewicht erreicht ist. Bei tieferen Temp. ist dies leicht elektrost. auszurechnen, bei höheren ist die kinet. Energie der Elektronen zu berücksichtigen. Ferner ist der Umstand zu beachten, daß die entgegengesetzten Ladungen sich anziehen. Die ganzen Vorgänge spielen sich nur an der Oberfläche ab. — Die *VOLTASche Potentialdifferenz*, wie sie z. B. von Lord KELVIN (Philos. Magazine 14. 82 [1898]) bestimmt ist, sollte eigentlich die Werte für die freien Energien der Elektronen in den Metallen ergeben. Aber neben der experimentell kaum zu verwirklichenden Schwierigkeit, „reine“ Oberflächen zu haben, ergaben sich auch theoret. Bedenken. Den gleichen Wert müßte das *Kontaktpotential* geben, das man zwar annähernd berechnen, aber nicht messen kann. — Das *Einzelpotential* eines Metalls gegenüber einer Lsg., die seine Ionen enthält, ist theoret. eine komplizierte Größe u. experimentell schon deshalb sehr schwer zu bestimmen, weil die Adsorption von Ionen an der Oberfläche kaum zu vermeiden ist. —

Für den *Temperaturkoeffizienten des Kontaktpotentials* wird eine Gleichung entwickelt. — Durch Differenzierung der eben genannten Gleichung nach T kann ein Wert für die partielle molare *Wärmekapazität* der Elektronen im Metall erhalten werden. Diese erhält man ferner aus der Abweichung der Atomwärmen von dem Wert, der sich aus der DEBYE-Funktion berechnet. Schließlich läßt sie sich aus dem THOMSON-Effekt berechnen, d. h. dem Wärmeeffekt, der neben der JOULEschen Wärme auftritt, wenn ein Strom in einem Draht mit einem Temp.-Gradienten fließt. — Das *Thermoelement* wird in einer Art CARNOTSchem Kreisprozeß behandelt. Aus dem Ergebnis ist wesentlich, daß nur der Wert dE/dT in der erhaltenen Gleichung auftritt, nicht aber der Absolutwert von E . Die Gleichsetzung von E u. der PELTIER-Wärme q ist nicht zulässig. — Unter gewissen Annahmen, die Vf. jedoch nicht für sehr wahrscheinlich hält, ergibt sich bei Benutzung der für das Thermoelement gewonnenen Gleichung, daß die partielle molare Wärmekapazität des Elektrons gleich der Konstanten σ des THOMSON-Effektes ist; nur wenn die Lsg. der Elektronen im Metall als vollkommen angesehen wird, wäre der wirkliche Wärmeinhalt der Elektronen mit σ zu vergleichen, wie es LATIMER (C. 1923. I. 1305) getan hat. (Chem. Reviews 4 [1927]. 255—70. Univ. of Illinois.) KLEMM.

Brereton Baker, *Die Veränderung der Eigenschaften von Stoffen beim Trocknen*. (Vgl. C. 1922. III. 1077.) Die vom Vf. beobachtete Erhöhung des Kp. durch intensives Trocknen (bei Bzl. jetzt bis um 38°) beruht nicht, wie BALAREW (C. 1927. II. 411) vermutet, auf der Ggw. von H_3PO_4 . Die Resultate von BALAREW würden verständlich sein, wenn das von ihm benutzte P_2O_5 nicht frei vom flüchtigen P_2O_3 gewesen ist. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2902—03. London, Imp. Coll.) KRÜ.

H. Wislicenus, *Über die Anwendung der Partialdruckdestillation „hochmolekularer“ Stoffe und Stoffgemenge mit hoch überhitztem Wasserdampf zur „Demolierung“ hoch-„komolierter“ Stoffe*. (Mitbearbeitet von Hsi Lang, E. Stelzer und W. Gierisch.) Vf. benutzt den strömenden, überhitzten Wasserdampf zum ersten stofflichen Abbau hochmolekularer Stoffe, insbesondere von Harzen. In geeigneten Geräten kann der strömend überhitzte Wasserdampf sehr einfach auf beliebige Temp.-Grade von 100° bis zu beliebigen Temp. u. manchmal zu eindeutigem Verlauf der Wrkg. auf organ. Stoffe gebracht werden. Chem. ist die Einw. des überhitzten Dampfes auf organ. Material leicht zwischen der ersten Stufe, der Trocknung u. der Verkohlung bzw. der Wassergasbildg. bis zur vollkommenen Veraschung einstellbar. Als App. für die Laboratoriumsverss. verwendet Vf. den SCHRADERSchen Al-Schwellapp. mit eingebauter Dampfüberhitzung u. für analyt. Kleinverss. eine eigens konstruierte Dampfüberhitzerretorte, die im Original eingehend beschrieben ist. Für Temp. bis 500° ist Al das geeignete Metall, für höhere Temp. Cu oder Fe. Es gelingt auf diese Weise, das Kolophonium vom hochkomolierten Zustand in auffallender Weise zum kristallinmolekularen Zustand physikochem. abzubauen. Dieser physikochem. Abbau ist grundsätzlich nicht verschieden von der Desaggregation oder Dispersion bei der Auflösung löslicher Stoffe oder bei der Verdampfung unzersetzt vergasbarer Substanzen. Jedoch ist im Bereich der sehr hochmolekularen Kolloidstoffe gewöhnlich die Dispergierung nur bis zu kolloiden Lsg. möglich, die Partialdruckdestillationsmöglichkeit bisher wenig bekannt. Da in der Kolloidchemie noch ein geeigneter Ausdruck für diese meist reversiblen stofflichen Änderungen fehlt, versucht Vf., diese Vorgänge mit zweckmäßigen Ausdrücken zu kennzeichnen. Als Allgemeinbegriff für den physikochem. Aufbau wird der eindeutige Ausdruck „Komolierung“ gebraucht, der sein Gegenstück in der Bezeichnung Desmolierung oder „Demolierung“ ganz im vulgären Sinne der Zertrümmerung oder Auflösung des komolierten Gefüges findet. Die Dispersion der festen Kolloidmasse geschieht bei der Heißdampfdest. in der Weise, daß der Abietinsäure Gelegenheit gegeben wird, aus den von den Aggregatfesseln befreiten Moll. in der Wasserdampfhülle rasch den geordneten Kristallzustand aufzubauen, während im Zustand der Schmelze die Moll. oder die Kristallite nicht in der freien Lage sind, beim Erstarren sich zum Kristall sondern nur zu fester, kolloidamorpher Häufung zu komolieren. Die Bedeutung der Heißdampfdest. liegt in der Möglichkeit, ohne jede chem. Zerlegung Stoffe zu erfassen, die selbst im Vakuum nicht mehr unzersetzt destillierbar sind, oder in anderen Fällen bestimmte thermochem. Zerlegungen oder rein chem. Hydrolysen u. a. hervorzubringen. — Die Heißdampfdest. von *Kolophonium* aus *Pinus silvestris* führt zur Darst. von *Abietinsäure* in reinsten, kristalliner Form. Es muß angenommen werden, daß die einmal getrennt destillierenden Moll. der Abietinsäure erst nach starker Abkühlung allmählich komo-

lieren u. zwar zu schön ausgebildeten Krystallen der vollkommen wasserunl. Abietinsäure. Diese ist also jedenfalls durch einen flüchtigen desmolierten Zustand hindurchgegangen. Die so gegebene Gelegenheit zum krystallinen Aufbau findet die Harzmasse im Schmelzzustand gar nicht u. bei der Lsg. in A. nicht so leicht. Besonders im Schmelzfluß scheinen die vertikalen Krystallisationskräfte zuviel Störungen zu unterliegen, die in der nicht lösenden W.-Hülle sofort, in der lösenden A.-Hülle nicht glatt zur Wrkg. kommen. Die derart gewonnene Abietinsäure zeigte je nach der Reinheit der Krystalle einen F. von 154—162° u. 159—164°. Die Best. des Mol.-Gew. der Abietinsäure aus käuflichem Kolophonium u. aus frischem, selbstgewonnenen Kiefern Balsam ergab Abweichungen (gefundene Werte: 308,0, 518,6, 517,3) je nach der angewandten Methode. Da auch nach der Schmelzmethode das hohe Mol.-Gew. von 518,6 gefunden wurde, kann nicht allein die niedrige Temp. eine solche Komolierung von Abietinsäuremoll. veranlassen. Auch im Schmelzfluß sind offenbar die Komolate nicht vollständig demoliert. — Die Heißdampfdest. von *Dammharz* u. *Bernstein* ergab Destillate, die bisher nicht krystallisierbar waren. Bernstein liefert Öle von zunehmender Viscosität u. Farbtiefe, die gut verwertbar, ihrer chem. Natur nach aber nicht erkennbar sind. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1500—06. Tharandt, Forstl. Hochsch.)

SIEBERT.

W. Herz, *Eigenschaftszusammenhänge der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$ im flüssigen Zustande*. Aus eigenen u. fremden Vers.-Ergebnissen u. aus von solchen abgeleiteten Gleichungen stellt Vf. eine Reihe neuer Zusammenhänge der spezif. Wärme bei konstantem Druck c_p u. konstantem Vol. c_v mit anderen Eigw. von Fl. auf. Werden als Abkürzungen gewählt: L die Verdampfungswärme, d_k die Dichte, γ_s die Oberflächenspannung beim Kp. T_s abs., p_k , d_k , T_k die entsprechenden Werte beim krit. Punkt, v_k das krit. Vol., e die molekulare Kp.-Erhöhung, $M R$ die Mol.-Refraktion, B_s der Binnendruck beim Kp., V_0 das Nullpunktsvol., a die Capillarkonstante, dann gilt: $c_p - c_v = 10/M = L/2T_s = p_k/2T_k d_k = 0,000465/d_k v_k = T_s/e = 0,9/d_k \cdot M R = 5 \gamma_s / M^{1/2} d_k^{3/2} (T_k - T_s) = B_s / 2d_0 (T_k - T_s) = 2,7/d_k V_0 = 0,6316 T_k / e = 8,581 a / T_s = L/160 \sqrt[3]{M} \cdot d$, ferner flüssig ($c_p - c_v$)/gasförmig ($c_p - c_v$) = 5. — Für einzelne der obigen Gleichungen werden Belegtabellen gegeben, die eine annähernde Übereinstimmung zwischen den berechneten Zahlen ergeben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 155—60. Breslau, Univ.)

BERLITZER.

Walter Matthew Madgin, John Buttery Peel und Henry Vincent Aird Briscoe, *Die Temperatureffekte beim Mischen nicht wäßriger Flüssigkeiten*. (Vgl. MADGIN u. BRISCOE, C. 1927. II. 152.) Vergleich der DEE. mit den Temp.-Änderungen beim Mischen gleicher Voll. von je 2 Fl. ergibt, daß zwischen der Mischungswärme u. der Polarität der Moll. kein einfacher Zusammenhang besteht. Vff. messen die Temp.-Änderung Δt beim Mischen folgender Paare bei verschiedenen Anfangstemp.: *o-Chlorphenol-Anilin*, *Chlf.-A.*, *Chlf.-Aceton*, *Chlf.-Toluol*, *A.-Toluol*, *Aceton-A.*, *Chlf.-Hexan*, *A.-Methylacetat*, *Aceton-Hexan*, *CS₂-Anilin*, *CS₂-Äthylacetat*, *CS₂-Aceton*. Δt ist um so positiver (oder um so weniger negativ), je niedriger die Anfangstemp. ist; Δt ist im allgemeinen um so größer, je positiver (oder weniger negativ) die Temp.-Änderung bei einer gegebenen Anfangstemp. ist. Vff. schließen, daß beide Fl. A u. B komplexe Moll. A_x u. B_y u. einfache Moll. enthalten, u. daß letztere beim Mischen zu Moll. $z A_n B_m$ assoziieren, wobei die Dissoziation in einfache Moll. endotherm ist; Veränderung der Anfangstemp. scheint den therm. Effekt im $A_n B_m$ -Gleichgewicht mehr zu verändern als denjenigen in den A_x - bzw. B_y -Gleichgewichten. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2873—77. Newcastle-on-Tyne, Univ. of Durham.) KRÜGER.

Russell W. Millar, *Die Dampfdrucke von Kaliumamalgamen*. Vf. bestimmt den Dampfdruck von geschmolzenen K-Amalgamen (5—32 Mol.-%) bei Temp. zwischen 184 u. 445° dadurch, daß in einem J-förmigen Glasrohr der Hg-Dampfdruck der Substanz (gegen den kurzen Schenkel) kompensiert wird durch H₂ (in dem langen Schenkel), dessen Druck mit einem Hg-Manometer bestimmt wird. Die Amalgame waren durch Eindestillieren von K in reinstes Hg im Hochvakuum hergestellt u. nach der Messung durch Auflösen in überschüssiger HCl, Zurücktitrieren u. Wägen des Hg analysiert. Die Fehlerquellen bei der Dampfdruckmessung, insbesondere die Konz.-Änderungen durch Verdampfen von Hg in den beiden Schenkeln, sind verhältnismäßig groß, so daß die Werte nur auf 2—3% genau sind. Die log p -Werte sind linear von $1/T$ abhängig. Auch nach VAN LAAR aufgestellte Gleichungen (z. B. für 200° $\log a_1/N_1 = -64,71/(1 + 2,689 r_1)^2$, dabei ist: $\alpha_1 = p_1/p_{\text{reines Hg}} = \text{Akti-$

vität des Hg, N_1 u. $N_2 =$ Molenbruch von Hg bzw. K, $r_1 = N_1/N_2$ geben die Vers. gut wieder. Die Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz sind sehr groß, namentlich bei tieferen Temp. Bis zu 8 Mol.-% ist die Verdampfungswärme des Hg gleich dem von reinem Hg. Aus Dampfdruckerniedrigung u. Konz. läßt sich berechnen, daß Aggregate $\text{KHg}_{(7,1-10,6)}$ in Hg „ideal“ gel. sind. Bei höheren Konz. gilt dies nicht mehr. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3003—11. Los Angeles u. Berkeley, California.)

KLEMM.

Henry E. Bent und **Joel H. Hildebrand**, *Der Dampfdruck von Natrium- und Caesiumamalgamen*. Die Potentiale der Alkalimetalle kann man so bestimmen, daß man die der verd. Amalgamo gegen wss. Salzlsgg. u. dann die desselben Amalgams u. die des Metalls bei Verwendung eines nichtwss. Lösungsm. bestimmt. Bei Cs versagt dieser Weg, da es kein geeignetes Lösungsm. für ein Cs-Salz gibt. Vf. hofften, durch Best. der Aktivität des Cs in geschmolzenen Amalgamen unter Benutzung der DUHEMSchen Gleichung die nötigen Werte zu bekommen, um die EK. des Metalls aus der der verd. Amalgamo berechnen zu können. Die benutzten Metalle bzw. Salze (Na zur Erprobung der Methodik u. Cs) waren reinste Handelsprodd., die spektroskop. geprüft wurden. Die Methodik der Dampfdruckmessung ist früher (vgl. C. 1920. III. 305) beschrieben. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 0,3%. Insbesondere mußte berücksichtigt werden, daß in dem kurzen Schenkel Fremdgase waren; ihre Menge wurde bestimmt. Ebenso ermittelte man die Dichten der Amalgamo annähernd, um bei verschiedenen hohem Meniscus korrigieren zu können. Dabei zeigte sich, daß das Mol.-Vol. des Hg bei Konz. unter 30% Hg negativ ist. Besondere Schwierigkeiten machte der Angriff auf das Glas, wodurch die Best. des Meniscus unmöglich gemacht wurde. Etwas vermindert wurde der Angriff auf das Glas, wenn dieses vor dem Vers. kurze Zeit mit 50% HF ausgekocht wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabellen gegeben. Die für Cs-Amalgamo sind bei den niedrigen Konz. etwas genauer als die für Na-Amalgamo. Die zwischen 554 u. 651° absol. gemessenen Tensionen lassen sich durch Gleichungen der Form $a_1/n_1 = K n_2^2/T$ (vgl. vorst. Ref.) darstellen. Aus dem Temp.-Verlauf der Aktivitäten läßt sich die partielle molekulare Wärmeinheit bestimmen, u. somit die freie Energie berechnen, Hg in die Amalgamo einzuführen. — Durch graph. oder analyt. Integration der DUHEMSchen Gleichung läßt sich die Aktivität des gelösten Stoffes aus der des Lösungsm. gewinnen, u. die freie Energie berechnen, Alkalimetall in das Amalgam einzuführen. Für $N_2 = 0,01772$ werden für 648,1° u. 608,5° diese Werte für Na in Volt gegeben; Extrapolation auf 298° gibt befriedigende Übereinstimmung mit Messungen von LEWIS u. KRAUS (C. 1911. I. 528). Die Werte für Cs sind weniger genau. Für ein Amalgam mit 1 Atom-% Cs ergeben sich 1,43—1,47 V bei 609° absol.; für 298° ergeben sich 1,71 ($\pm 0,05$) Volt. — Die fundamentale Konstante β der Gleichungen $\log a_1/N_1 = 1/2 \beta N_2^2$ bzw. $\log a_2/N_2 = -\beta (N_2 - 1/2 N_2^2) + 1/2 \beta$, aus der sich die Abweichung von Lösungsm. u. Gelöstem vom RAOULTSchen Gesetz erkennen läßt, werden für Na-, K-, Cs- u. Ba-Amalgamo verglichen. Die Abweichungen von einer idealen Lsg. lassen bei Na auf Verb. mit dem Lösungsm. schließen. Verb. NaHg_2 , NaHg_4 u. NaHg_6 würden im Gebiet der Aktivitäten von 0,1—0,9 den Verlauf des Dampfdrucks gut wiedergeben, in sehr verd. Amalgamen erklärt NaHg_6 Dampfdruck u. EK. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3011 bis 3027. Berkeley, California.)

KLEMM.

Marcel Beckers, *Untersuchungen über die Zustandsgleichung der leicht zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffe*. II. *Neue Bestimmung des Litergewichts des n-Butans*. (I. vgl. VAN BOGAERT, C. 1927. II. 1134.) Das verwendete *n-Butan* wurde aus *n*-Butyljodid durch Einw. auf Natriummammonium in fl. NH_3 hergestellt. Das Litergewicht wurde nach der Ballonmethode bestimmt u. betrug 2,5192 g bei 710 mm Druck (VAN BOGAERT, l. c., fand 2,5184 g). Einzelheiten betr. Reinigung, Apparatur, Messungen usw. vgl. Original. — *n-Butyljodid*, aus Gärungsbutylalkohol (Kp._{760} 118,0°) mit J u. rotem P. Kp._{760} 130,50°. D_4^0 1,6484. F. — 103°. (Bull. Soc. chim. Belg. 36 [1927]. 559—90. Mit 1 Tafel.)

OSTERTAG.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Lottermoser, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an der Antimonsäure*. Lösliche Antimonsäure wurde, mit geringer Abänderung der Methode von DELACROIX (C. 1901. I. 874), dargestellt durch Hydrolyse von SbCl_5 bei 0°. Der erhaltene Nd. mit 29,23 Moll. H_2O auf 1 Mol. Sb_2O_5 zeigte über H_2SO_4 einen vollständig stetigen Wasserverlust. Es gelingt nicht, einen bestimmten Wert für die erhebliche Löslichkeit

in W. zu ermitteln. Da die gesamte gelöste Substanz durch eine Dialysiermembran geht, ist die Antimonsäure möglicherweise in molekulardisperser Form in der Lsg. enthalten. Der Lösungsvorgang u. die allmähliche Veränderung der Lsg., die sich bei größerer Konz. durch zunehmende Opaleszenz bemerkbar macht, wurden genauer studiert durch Messungen der Leitfähigkeit als Funktion der Zeit an verschiedenen konz. Antimonsäurelsgg. bei mehreren Temp., sowie durch pH-Messungen. Die jeweils erreichten Gleichgewichte sind reversibel. Die Alterung der Antimonsäure in wss. Lsg. wird auf Dehydratation (vielleicht unter Bldg. von Isopolysäuren u. schließlich unter kolloidaler Aggregation) zurückgeführt. — Es werden Titrationen einerseits von Antimonsäurelsgg. mit LiOH, NaOH, KOH u. andererseits von K-Pyroantimoniatlsgg. mit Salzsäure konduktometr. verfolgt. Die dabei auftretenden Unterschiede zwischen frischen u. gealterten, zwischen konz. u. verd. Lsgg. werden an der Hand von Diagrammen diskutiert. Es wird die Ansicht begründet, daß homogenes u. heterogenes Gleichgewicht in kolloidalen Lsgg. völlig kontinuierlich ineinander übergehen. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 514—18. Dresden, Techn. Hochschule.) BLOCH.

J. Traube, *Alchimistische und kolloidchemische Betrachtungen über das Gold*. VI. berichtet über eine Begegnung mit einem Bergmann, der aus Glimmerschiefern des Erzgebirges nach alchimist. Methoden geringe Goldmengen gewann u. im Zusammenhang damit über die Schwierigkeiten des analyt. Goldnachweises, sobald dieses in den Gesteinen in kolloider Form enthalten ist. Gemeinsam mit **D. Jacoby** ausgeführte Verss. ergaben, daß die hydrophilen Kolloide, Eisenhydroxyd, Gelatine, Wasserglas usw. in großen Konz. stark peptisierend wirken, also haltbare kolloide Goldlsgg. erzeugten. Die Ergebnisse waren abhängig von der Art u. Konz. der zugefügten Kolloidlsg. sowie des zugefügten Red.-Mittels. In den einfachsten Fällen waren die Goldlsgg. in den konzentriertesten Lsgg. rot kolloidal, dann wurden sie blau kolloidal, u. von einem bestimmten Kolloidzusatz abwärts wurden sie grobdispers u. zeigten Nd.-Bldg. In anderen Fällen zeigte sich für ein mittleres Konz.-Intervall an kolloidem Zusätze eine grobdisperse Flockungszone in engeren oder weiteren Konz.-Grenzen, u. nach beiden Seiten hin erhielt man kolloide Goldlsgg. In gewissen Fällen waren abwechselnd mehrere Zonen von kolloid gelöstem u. gefällttem Gold zu unterscheiden. Es wurden weiter Fälle beobachtet, bei denen einerseits der Zusatz geringster Mengen an hydrophilem Kolloid kolloide Goldlsgg. entstehen ließ, während in der Lsg. ohne Kolloid eine Flockung auftrat. Bei dem System: Wasserglas, Goldchlorid u. Red.-Mittel (Ferrosulfat, Hydrochinon) wurden bei größerem Geh. an Alkalisilicat feindisperse, hoch kolloidal durchsichtige Lsgg. erhalten, während unterhalb eines bestimmten Geh. an Alkalisilicat grobdisperse Goldlsgg. entstanden, die das Gold abschieden. Die Verss. ergaben die Möglichkeit von Fehlerquellen bei der Au- u. Pt-Analyse u. ebenso die Möglichkeit von Verlusten bei dem hüttenmänn. Verf. der Au-Abscheidung mit Hilfe von Flußmitteln. (Chem.-Ztg. 52. 3—4. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

H. G. Bungenberg de Jong, *Über die Gelatinierung lyophiler Sole und die Struktur lyophiler Gele*. Der Gelatinierungsvorgang von Agar- u. Gelatinesolen ist eine Ausflockungserscheinung, bei der aber die beiden Stabilitätsfaktoren (elektr. Ladung u. Hydratation) in den ersten Stadien des Prozesses nicht verschwinden, sondern ungefähr in ihrer ursprünglichen Größe erhalten bleiben. Eine solche Ausflockung läßt sich nur so erklären, daß Ladung u. Hydratation im Moment der Gelatinierung nicht gleichmäßig auf der Oberfläche der Teilchen verteilt sind, sondern daß neben stark geschützten Stellen an demselben Teilchen auch schwach geschützte vorkommen. Gelatinieren ist demnach eine Ausflockung mittels dieser ungeschützten Stellen, während Ladung u. Hydratation ungeändert bleiben u. die Wände der inneren Räume der bei der Gelbldg. entstehenden lockeren Aggregate auskleiden. Wenn eine solche Struktur der Gele angenommen wird, so ist eine Wasserauspressung während des Zustandekommens einer bleibenden Deformation zu erwarten, diese wurde auch bei Viscosegelen unter Abnahme des Vol. gefunden. — Ein ursprünglich bzgl. der Quellung isotropes Gel wird nach einer bleibenden Deformation auch eine anisotrope Quellung aufweisen müssen, nach einer Streckung wird die prozentuale Dimensionsänderung nicht mehr in allen Richtungen dieselbe sein, sondern in der Deformationsrichtung kleiner, in der Querrichtung größer sein, was an Viscosegelen auch experimentell nachgewiesen wurde. Bei der Quellung stark ausgereckter Viscosegele wurde ein abnormes Verh. festgestellt. Die Länge nimmt ab, während der Durchmesser zunimmt. Dieses Verh. wird durch eine einmalige Verschiebung des Deformations-

zustandes verursacht. — Die Bedeutung der Adhäsionskräfte auf den zusammenhängenden Stellen u. der Hydratation u. Ladung auf den frei gebliebenen Stellen der Teilchen für das Quellungsgleichgewicht u. für die Gelatinierung wird kurz besprochen. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 205—16. Leiden, Univ.) E. Jos.

Per Ekwall, Über die Oberflächenaktivität der Natriumsalze hochmolekularer Fettsäuren. Vf. untersuchte die Zusammenhänge der Oberflächenaktivität mit den übrigen Eig. der wss. Lsgg. der *Na-Salze der Laurin-, Myristin-, Palmitin- u. Ölsäure*. Als charakterist. Eig. der *Seifenlsgg.* wurden untersucht die Oberflächenspannung, das Leitvermögen, die OH'-Ionenkonz., der Kolloidgeh., die Viscosität u. die Trübung der Lsgg. Die Zahlenwerte können im allgemeinen hier nicht wiedergegeben werden. — Die Oberflächenspannung wurde teils stalagmometr. bei 2 verschiedenen Tropfgeschwindigkeiten, teils mittels der Ringmethode an Oberflächen verschiedenen Alters gemessen. Die [OH']-Konz. wurde elektrometr. mit der Wasserstoffelektrode u. Chinhydronelektrode oder teils auch colorimetr. gemessen. Der Kolloidgeh. wurde durch Ultrafiltration u. interferometr. Best. der Konz. der Filtrate bestimmt. Die auskristallisierte u. ausgeflockte Substanz wurde abfiltriert u. ihre Menge aus der Konz. der Filtrate ermittelt. — Der Kolloidgeh. in allen *Natriumlauratlsgg.* unter 0,026-n. ist niedrig; in höher konz. Lsgg. nimmt die Menge an neutralem Kolloid rasch zu. Das Kolloid, das unter der obigen Konz. vorhanden ist, besteht aus saurer Seife u. flockt leicht aus. Die äquivalente Leitfähigkeit hat einen abnormen Verlauf, da sie zwischen 0,008-n. u. 0,026-n. fast unabhängig von Änderungen in der Konz. ist. Bis zu dem letztgenannten Seifengeh. nimmt die OH'-Ionenkonz. rasch, nach demselben etwas rascher zu. Unter 0,006-n. kann saures Natriumlaurat nicht existieren, über 0,026-n. geht es in eine fettsäureärmere Form über. — In *Na-Myristatlsgg.* unter 0,006-n. tritt das saure Myristat teils in fester kryst. Form, teils in kolloider auf. Über 0,005-n. nimmt der neutrale Kolloidgeh. rasch zu, wobei zugleich die Menge der auskristallisierten, sauren Seife abnimmt. Die [OH']-Konz., die bis zu 0,006-n. Normalität des Na-Myristats gestiegen ist, bleibt von diesem Seifengeh. an fast unverändert. Die äquivalente Leitfähigkeit ist konstant zwischen 0,0015-n. u. 0,005-n. — In *Na-Palmitatlsgg.* über 0,002-n. ist die spezif. Leitfähigkeit konstant; ebenso die [OH']-Konz. über 0,0015-n., denn bei dieser Konz. ist die maximale Löslichkeit des Palmitats erreicht. — Das *Na-Oleat* ist schon in verd. Lsgg. größtenteils in kolloider Form vorhanden. Der relative Kolloidgeh., besonders derjenige des feindispersen Kolloids, nimmt mit steigender Konz. über 0,004-n. zu, während die [OH']-Konz., die bis dahin rasch gestiegen ist, über dieser Konz. fast konstant ist. Die äquivalente Leitfähigkeit ist über 0,025-n. von der Konz. fast unabhängig. Saures Oleat kann unter 0,0009-n. nicht existieren. — Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß in dem der unteren Existenzgebietsgrenze nächsten Konz.-Bereich der sauren Seifen nicht mehr als 1 Äquivalent Fettsäure auf 1 Äquivalent Neutralseife kommt, während in Lsgg., die größere Mengen des neutralen Kolloids enthalten, auf 1 Äquivalent Seife nur $\frac{1}{2}$ Äquivalent Fettsäure fällt. Bei direktem Fettsäurezusatz zu Seifenlsgg. nähert sich das Verhältnis zwischen Na-Salz u. Säure in der sauren Seife 1:2. — Das Auftreten der bekannten Anomalie in der Äquivalentleitfähigkeitskurve läßt sich beim Na-Oleat nur mit der Annahme von Kolloidionen in den Lsgg. dieses Salzes erklären, wie solche wenigstens in höher konz. Lsgg. auch nachgewiesen werden konnten. Im Falle der gesätt. Fettsäuren ist dagegen die Zuhilfenahme der MC BAINschen Ionenmicellentheorie nicht notwendig, wie bis jetzt qualitativ nachgewiesen werden konnte. — Die Seifenlsgg. enthalten 3 Arten von oberflächenakt. Substanz: freie Fettsäure, saure Seife u. undissoziierte Seifenmoll. Von diesen verursacht die saure Seife die größte Erniedrigung der Oberflächenspannung, ohne daß sie damit auch die am meisten capillarakt. Komponente darzustellen braucht, als welche vielmehr die freie Fettsäure anzusehen ist. In einigen Fällen konnten bei diesen 3 Komponenten auch in kolloider Form capillarakt. Eig. nachgewiesen werden. Die nähere Betrachtung der aufgenommenen σ - c -Kurven der Seifenlsgg. zeigt vollständige Übereinstimmung mit gleichzeitigen strukturellen Veränderungen. Die Oberflächenspannung nimmt mit steigendem Seifengeh. rasch ab, bis die Konz. erreicht worden ist, über der saure Seife nicht mehr existenzfähig ist. Dann bleibt sie fast unverändert, bis neutrales Kolloid in größeren Mengen auftritt, wonach wieder eine Erniedrigung der Oberflächenaktivität beobachtet werden kann. In Lsgg. mit so geringem Seifengeh., daß saure Seife sich gar nicht bilden kann, wird die Oberflächenspannung der Lsgg. hauptsächlich von der freien Fettsäure bestimmt, erst in höher konz. von der sauren

Seife. Auch die undissoziierten Seifenmol.-Aggregate beeinflussen den Wert der Oberflächenspannung bis zu einem gewissen Grade. Als Hauptergebnis der Untersuchung ist hervorzuheben, daß in erster Linie die sauren Seifen es sind, die den Seifenlsgg. ihre charakterist., capillaren Eigg. geben. (Acta Acad. Åboensis Math. phys. 4 [1927]. Nr. 6. 3—209.)

WURSTER.

H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, *Kataphorese und Ladung*. Ultramkr. Messungen der kataphoret. Geschwindigkeit v an *Se-Sol*, As_2S_3 -Sol u. *HgS-Sol* ergeben, daß die kataphoret. Geschwindigkeit negativer Sole, die bei Hinzufügen mehrwertiger Kationen fällt, durch einwertige Kationen vielfach erhöht wird, eben bis nahe an die Fällungskonz. Das besagt aber nicht, daß auch das Potential der Doppelschicht ζ erhöht ist, denn v u. ζ sind einander nicht notwendig proportional. Es kann sogar im Gegenteil, da die DE. bei höheren Konz. steigt, ζ fallen, obwohl v zunimmt. Diese kataphoret. Messungen widersprechen deshalb nicht notwendig POWIS (Journ. chem. Soc., London 109. 734 [1916]) Theorie des krit. Potentials. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 170—76. Utrecht, VAN'T HOFF Labor.)

E. JOSEPHY.

Georges Génin, *Die elektrischen Phänomene in kolloiden Lösungen*. I. Übersicht über die Arbeiten u. Theorien auf dem Gebiet der *Elektroosmose*. Die elektroosmot. Phänomene, wie Elektroosmose, Elektrophorese, Elektrodialyse u. Elektrofiltration sind mit den Erscheinungen der Elektrolyse vergleichbar. (Rev. gen. Colloides 5 [1927]. 691—96.)

WURSTER.

Runar Collander, *Einige Permeabilitätsversuche mit Gelatinemembranen*. Vf. läßt wss. Lsgg. folgender Substanzpaare durch Membranen aus weitporiger u. sehr engporiger formalisierter *Gelatine* diffundieren: *Fructose* + *Trimethylcitrat*, *Glucose* + *Antipyrin*, *Triacetin* bzw. *Tributyryn*, *Saccharose* + *Tributyryn*. Die relative Oberflächenspannung 0,1-mol. wss. Lsgg. von Triacetin, Trimethylcitrat, Antipyrin, Fructose, Glucose u. Saccharose wird bestimmt. Die dichteren Membranen sind ebenso wie die weitporigen für die oberflächenakt. Stoffe nicht leichter durchlässig als für die oberflächeninakt.; Ausnahme: *Tributyryn* + *Saccharose*. Auch bei Diffusionsvers. mit methylalkoh. Lsgg. der Paare: *Harnstoff* + *Glycerin*, *Glycerin* + *Isovaleramid*, *Isovaleramid* + *Trimethylcitrat*, *Trimethylcitrat* + *Methylenblau* u. sehr dichten Membranen permeierten die Stoffe im allgemeinen nach Maßgabe ihres Mol.-Vol.; die Permeiergeschwindigkeit nimmt viel schneller ab als die Geschwindigkeit der freien Diffusion. Auf Grund seiner Ergebnisse glaubt Vf., daß man bei der Erklärung der Permeabilitätseigg. der lebenden Protoplasten ohne die Annahme von Lipoiden in den osmot. maßgebenden Protoplasmenschichten nicht auskommen kann. Die Vers. von TRAUBE (C. 1925. I. 1961), TRAUBE u. YUMIKURA (C. 1925. II. 1264), YUMIKURA (C. 1925. II. 902), TOMITA (C. 1925. I. 1260) u. SUGANUMA (C. 1927. II. 31) sind nicht entscheidend, weil die Gelatinegallerte im Verhältnis zum Durchmesser der diffundierenden Moll. viel zu weitporig war. (Protoplasma 3 [1927]. 213—22. Helsingfors, Univ.)

KRÜGER.

L. Michaelis und A. A. Weech, *Untersuchungen über die Permeabilität von Membranen*. IV. Veränderungen der Überföhrungszahlen bei der getrockneten Kollodiummembran, die durch einen elektrischen Strom hervorgerufen werden. (III. vgl. MICHAELIS, WEECH u. YAMATORI, Journ. gen. Physiol. 10. 685; C. 1927. II. 1008.) Die Best. der Überföhrungszahl durch die getrocknete Kollodiummembran war einmal durch Messung der Potentialdifferenz zwischen 2 Elektrolytlsgg. in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis erfolgt, zum anderen durch direkte Berechnung von Überföhrungsvers. Der geringe, aber stets gefundene Unterschied zwischen der zweiten u. ersten Methode beruht nun darauf, daß die „spezif.“ Permeabilität nicht allein durch die Struktur, die chem. Zus. u. die Porengröße der Kollodiummembran definiert werden kann. Die Überföhrungszahl von Cl in einer KCl-Lsg. hängt im allgemeinen von der Konz. der Lsg. ab; sie sinkt mit abnehmender Konz. Die Überföhrungszahl hat eine bestimmte konstante Größe nur dann, wenn eine unendlich kleine Menge Coul. durch das System geht. Tritt aber bei elektr. Überföhrungsvers. ein Polarisationseffekt auf, der in einer Anhäufung des Salzes an der einen Grenzfläche der Membran u. in einer Verminderung an der anderen Grenzfläche besteht, so wird die Konz. des Systems geändert u. damit auch die Größe der Überföhrungszahl. Eine bestimmte Permeabilität für irgendeinen Membrantyp besteht daher nicht. (Journ. gen. Physiol. 11 [1927]. 147—58. Baltimore, Med. Clinio, The Johns Hopkins Univ.)

LOHMANN.

F. A. H. Schreinemakers, *Osmose ternärer Flüssigkeiten*. Allgemeine Betrachtungen. I. Vf. untersucht experimentell (unter Mitarbeit von B. C. van Balen Walter)

den Verlauf der *Osmose*, unter Anwendung von Membranen, die für alle Stoffe permeabel sind. Es werden aus drei Stoffen bestehende Fl. untersucht (X, Y, W , beispielsweise $W = H_2O$, $X = Na_2S_2O_6$, $Y = BaS_2O_6$). Die Zus. einer Fl. erfolgt in bekannter Weise graph. in einem Konzentrationsdiagramm: ein Dreieck, dessen Ecken die Stoffe X, Y, W darstellen. — 1. Es werden zunächst die mathemat. Grundlagen für die theoret. Osmosebahn entwickelt. Vf. bezeichnet Fl., die in demselben Augenblick auf beiden Seiten der Membrano anwesend sind, als „konjugierte Fl.“; die Punkte, durch welche diese Fl. dargestellt werden, werden „konjugierte Punkte“ genannt. Die Geraden, die zwei konjugierte Punkte miteinander verbinden, heißen „Konjugationsgeraden“. Hieraus folgt: Die Konjugationsgeraden einer Osmosebahn gehen durch den Punkt, der die Zus. der Endfl. darstellt; das Verhältnis der Stücke, worin dieser Punkt die Konjugationsgeraden teilt, ist in jedem Augenblick gleich dem Verhältnis der Fl.-Mengen, die sich in diesem Augenblick auf beiden Seiten der Membran befinden. — Die Geschwindigkeit, womit die verschiedenen Stoffe durch die Membran diffundieren u. also auch das Verhältnis, worin dieses in jedem Augenblick erfolgt, ist abhängig von der Membranenart; dadurch wird die Gestalt der Osmosebahn bedingt. — 2. Die experimentelle Osmosebahn. Um die theoret. Osmosebahn eines Systems experimentell zu bestimmen, muß man jedoch ab u. zu etwas von den beiden Fl. wegnehmen zwecks Analyse derselben. Vf. zeigt, daß das System nun nicht mehr die theoret. Bahn durchläuft, sondern eine „experimentelle“, u. daß es möglich ist, experimentelle Bahnen zu bestimmen, die prakt. mit den theoret. zusammenfallen. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 779—86. Leiden, Univ.)

K. WOLF.

Henry Bowen Oakley, *Die Einwirkung von Alkalien auf Ton*. (Vgl. C. 1926. II. 993.) Die durch gereinigten Ton aus Lsgg. von $NaOH$, KOH , $Ba(OH)_2$ u. $Ca(OH)_2$ in Ggw. des betreffenden Chlorids ($\frac{1}{2}$ -n.) aufgenommenen Mengen Alkali sind bis zu einer Alkalikonz. von 0,01-n. (p_H ca. 9) ident.; bei höherer Alkalikonz. steigen sie in der Reihenfolge $Na < K < Ba < Ca$. $LiOH$ wird bei $p_H = 9,8$ etwas weniger aufgenommen als $NaOH$. Die gesamte, durch Ton neutralisierte Menge ist bei $NaOH$ ca. doppelt so groß als die in der festen Phase aufgenommene Menge; bei $Ca(OH)_2$ ist sie jedoch noch größer, obwohl keine l. Verb. entstehen. Zusatz von $NaCl$, KCl bzw. $CaCl_2$ zu $NaOH$ -, KOH - u. $Ca(OH)_2$ -Lsgg. vergrößert die von letzteren aufgenommenen Mengen. Die Aufnahme der Basen durch den Ton erfolgt sehr schnell. Bis $p_H = 10,5$ bilden sich nur wenig l. Na-Verb. Vf. schließt, daß der Vorgang der Neutralisation von Basen durch Ton bei höheren u. bei geringen Alkalikonz. verschieden ist. Im ersten Falle tritt Zers. unter Bldg. von Silicaten u. Aluminaten ein, während bei niedrigen Alkalikonz., wo die aufgenommenen Alkalimengen ident. sind, die Löslichkeitsverhältnisse keine Rolle spielen, da die mit allen Basen gebildeten Verb. unl. sind, u. ein direktes reversibles Gleichgewicht zwischen der unl. oder kolloiden schwachen Säure Ton u. der gel. Base vorliegt. Bei $p_H = ca. 8$ ist Ton zur Hälfte in seine Na-Verb. verwandelt, was einer Dissoziationskonstante von ca. 10^{-8} entspricht. Für diese Auffassung spricht auch, daß beim Zusatz von Neutralsalzen zu Ton Säure frei wird u. der so behandelte Ton beim Waschen mit W . infolge Hydrolyse eine alkal. Lsg. liefert. Durch $\frac{1}{10}$ -n. $NaOH$ in Ggw. von $\frac{1}{2}$ -n. $NaCl$ wird sofort ca. 1% des Tons gel.; durch längeres Stehen steigt diese Menge nur wenig, bei Erneuerung des Alkalis gehen jedoch schnell weitere 1% in Lsg. Das Verhältnis $SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ in der Lsg. steigt in 4 aufeinanderfolgenden Extraktionen von 1 auf 6; das Imbibitionswasser (Differenz der Voll. W . u. Xylol, die durch 100 ccm Ton beim Zentrifugieren unter bestimmten Bedingungen zurückgehalten werden) wird durch die Alkalibehandlung nicht verändert. Die Viscosität 10%ig., $NaOH$ -haltiger Tonsuspensionen hat zwischen $p_H = 8$ u. 10 ein Maximum; bei Zusatz von $NaCl$ ist dieses sehr hoch. Na_2CO_3 -haltige Tonsuspensionen zeigen dagegen kein Maximum. Vf. nimmt an, daß $NaOH$ in gewissen Konz. den Ton nicht wirklich löst, sondern ihn in ein verhältnismäßig wenig viscoses Sol überführt, das durch $NaCl$ als hoch gelatinöses Koagulum geflockt wird; bei höheren $NaOH$ -Konz. löst sich das Sol u. ist durch $NaCl$ nicht koagulierbar. Dem Maximum der Viscosität entspricht ein Maximum des spezif. Vol. des koagulierten Tons. — Die Abhängigkeit der durch synthet. *Al-Silicat* ($3 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 3 H_2O$) festgehaltenen Menge $NaOH$ von der p_H ist ähnlich wie bei dem Ton. Vergleich der von der festen Phase aufgenommenen Menge $NaOH$ bzw. $Ca(OH)_2$ der gesamten neutralisierten $NaOH$ u. des Imbibitionswassers des synthet. Prod. mit den Daten von JOSEPH (Journ. agri-

cult. Science 17. 14 [1927]) für verschiedene Tone ergibt, daß hohe Na-Aufnahme nicht notwendig mit hoch entwickelten kolloiden Eigg. oder besonders feiner Verteilung verbunden zu sein braucht. Das synthet. Al-Silicat zeigt hinsichtlich der Basenadsorption, des Imbibitionswassers u. der bei 150° festgehaltenen W.-Menge (13%) erhebliche Analogie mit Ton, obwohl seine physikal. Eigg. ganz andere sind, insbesondere seine Plastizität nur sehr gering ist. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2819—31. Khartoum, Wellcome Tropical Res. Labb.) KRÜGER.

I. M. Kolthoff, *Die Adsorption der starken Elektrolyte an reiner aschenfreier Kohle*. Vorl. Mitt. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 497—500. — C. 1928. I. 479.) BLO.

W. Stollenwerk und M. v. Wrangell, *Über Adsorptionsrückgang des kolloiden Eisenhydroxyds*. Gefälltes u. dann dispergiertes Fe(OH)₃ besitzt in frischem Zustande eine größere Fähigkeit, Phosphorsäure zu adsorbieren als später. Die Vff. sind der Ansicht, daß dies auf eine allmählich vor sich gehende Umladung des ursprünglich positiven Fe(OH)₃ durch die OH-Ionen der umgebenden Lösung zurückzuführen sei, u. zwar auf Grund der Beobachtung, daß bei ihren Verss. OH-Ionen nicht fallend, sondern dispergierend auf das Fe(OH)₃ wirkten, u. auf Grund des Ergebnisses ihrer Capillaranalyse. Braunes Eisenhydroxydgel, aus FeCl₃-Lsg. durch NH₄OH gefällt, adsorbiert anfangs mehr Phosphorsäure als gelbes, durch Oxydation von Fe(OH)₂ mit H₂O₂ dargestelltes Eisenhydroxydgel, wohl weil das letztere von vornherein auf Grund der Herstellungsbedingungen teilweise negativ geladen ist. Nach 24 Stdn. ist bei der braunen Form bereits ein deutlicher Rückgang der Adsorption eingetreten, der dann dauernd zunimmt. Die Adsorbierbarkeit von prim., sek. u. tert. Na-Phosphat am braunen u. am gelben Gel wird verglichen. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 501—03. Hohenheim, Pflanzenernährungsinst.) BLOCH.

James William Mc Bain und Reginald Buckingham, *Die Hydrolyse von Natriumpalmitatlösungen, gemessen durch Extraktion mit p-Xylol*. Vff. bestimmen die aus Na-Palmitatlgg. durch Schütteln mit p-Xylol bei 90° extrahierten Palmitinsäuremengen. Der Palmitinsäuregeh. der Xyloischiicht ist unabhängig davon, ob man von Na-Palmitatlgg. u. reinem Xylol oder von NaOH-Lsg. entsprechender Konz. u. einer Lsg. der äquivalenten Menge Palmitinsäure in Xylol ausgeht; es handelt sich also um reversible Gleichgewichte. Die Ergebnisse zeigen, daß die Seifenlgg., auch wenn sie merklich hydrolysiert sind, nur Spuren von unverbundener Fettsäure enthalten, wobei diese vollständig gel. u. nicht im emulgierten oder freien Zustand zugegen ist. Die wss. Lsg. u. die damit im Gleichgewicht befindliche Xylolphase sind bei weitem nicht an Fettsäure gesätt., auch wenn dem System ursprünglich ein großer Überschuß von Fettsäure zugesetzt worden war, indem die freie Fettsäure prakt. quantitativ als wl. saure Seife ausfällt. Salze (NaCl, NaBr, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaNO₃ u. Na-Wolframat) setzen die Extrahierbarkeit der Palmitinsäure u. wahrscheinlich die Hydrolyse herab; das Verh. der Salze ist sehr ähnlich, mit Ausnahme von Na₂CO₃ (Einfluß der Alkalität) u. Na₂SO₄, das wahrscheinlich eine Abnahme der Konz. des einfachen Palmitations u. seinen Ersatz durch ein Kolloid bewirkt. — 100 g p-Xylol (Kp.₇₆₀ 137—138°) lösen bei 50° 33,8 g, bei 90° 73,5 g Palmitinsäure; diese ist in der Lsg. hauptsächlich in einfachen Moll. zugegen. Bei 2-std. Schütteln bei 95—97° löst p-Xylol nur 0,06% seines Gewichts an Na-Palmitat. — Seifenlgg. sind vorzügliche Puffer. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2679—89. Stanford Univ. [Cal.]) KRÜGER.

James William Mc Bain, Herbert James Willavoys und Harold Heighington, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Viscosität von Natriumpalmitat*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Viscosität (81°) wss., 0,75- bis 1,5-n._{Gew.} Lsgg. von Na-Palmitat mit Zusatz von NaCl, Na₂CO₃ bzw. Na-Acetat wird in fast dem gesamten Bereich der Elektrolytkonz., der ohne Trennung der Seifenlsg. in 2 Schichten möglich ist, in der früher beschriebenen Weise (vgl. KING, C. 1922. IV. 508) gemessen. Mit steigendem Elektrolytzusatz geht die Viscosität durch ein sehr hohes Maximum u. fällt dann rasch wieder; bei den höchsten Elektrolytkonz. ist jedoch die Viscosität immer noch 20—50-mal größer als die der ursprünglichen salzfreien Lsg. Lage u. Höhe des Maximums sind für NaCl u. Na-Acetat ziemlich ähnlich; Na₂CO₃ gibt ein doppelt so hohes Maximum als NaCl, was wohl mit seiner Alkalität zusammenhängt, u. zum Aussalzen des Palmitats in 2 Schichten ist doppelt soviel Na₂CO₃ als NaCl erforderlich. Na-Acetat hat eine besonders starke aussalzende Wrkg. Die abfallenden Äste der Viscositätskurven sind von der Seifenkonz. fast unabhängig. — Die Ergebnisse sprechen gegen die Emulsoid-

theorie u. für die Annahme, daß die kolloide Seife in der Lsg. in Form fester Teilchen oder Micellen vorliegt. Die durch Elektrolytzusatz hervorgerufene sehr hohe Viscosität rührt nicht von den einzelnen Teilchen (Micellen) her, sondern von ihrer losen Aggregation zu Strukturen, die einen großen Teil des Lösungsm. umschließen (vgl. MC BAIN, C. 1926. I. 2550). HATSCHKEs Auffassung (C. 1927. I. 2402) ist nur eine Möglichkeit dieser allgemeinen Hypothese. Das Argument von HATSCHKE, daß auch Suspensionen, bei denen weder Aggregation noch Hydratation im chem. Sinne eintritt, keinen wahren Viscositätskoeffizienten liefern, ist eine notwendige Folge der Theorie von MC BAIN u. DAVIES (C. 1927. II. 2269) über die Struktur von Oberflächen. In den Seifenlsgg. hat die neutrale Micelle (nicht das Micellion) die Fähigkeit zur Bldg. verzweigter Aggregate. Bei Elektrolytzusatz tritt infolge der Dampfdruckerniedrigung der Lsg. Dehydratation der Micellen u. Aggregation ein. Maximum u. Abfall der Viscosität erklären sich dadurch, daß sehr hohe Salzkonz. erstens die Ladungen an der Oberfläche der neutralen Micellen u. zweitens deren Wrkg. auf den DONNANSchen osmot. Druck in ihrer Umgebung herabsetzen u. daß ferner infolge Dehydratation die Aggregate dichter u. weniger voluminös werden, so daß ein größerer Teil der Fl. beweglich ist. — Die reine 1,5-n. Gew. Lsg. von Na-Palmitat ist anisotrope „Mittelseife“ (middle soap) u. wird bei kleinem Elektrolytzusatz isotrop; die Viscosität geht dabei sehr schnell durch das Maximum. Die Existenz der Mittelseife als fl. Krystall beruht offenbar auf bloßem Aneinanderliegen der Teilchen infolge der sehr hohen Seifenkonz.; diese Orientierung ist einem Zusammenwachsen fast gleichwertig, weil außer einer Spur von OH'-Ionen (u. den Micellionen) keine negativen Ionen vorhanden sind, um die Teilchen getrennt zu halten. Zusatz einer kleinen Menge Salz liefert solche Ionen, so daß die Parallelorientierung unter Bldg. einer isotropen Lsg. aufgelöst wird. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2689—99. Bristol, Univ.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

Richard Parkinson Bothamley, *Die Reaktion zwischen Chlor und Schwefelmonochlorid. Darstellung von Schwefeldichlorid: Verwendung von Antimonpentachlorid als Katalysator.* Eine Unters. über die Geschwindigkeit der Aufnahme von Cl_2 durch S_2Cl_2 (zu SCl_2) ergab: Cl_2 wird bei 0° nur langsam, bei 16° noch träger absorbiert. Die Aufnahme geht in den ersten 20 Minuten verhältnismäßig schnell, dann folgt eine längere Ruhezeit, innerhalb deren Cl_2 nicht aufgenommen wird, die Farbe der Fl. sich aber von Gelb nach Rot ändert (vermutlich tritt in der ersten Phase nur Lsg., dann Rk. ein). Dann geht die Aufnahme wieder rascher. In hellem Sonnenlicht werden alle Phasen der Rk. verkürzt. SbCl_5 erhöht die Rk.-Geschwindigkeit außerordentlich stark. Die Zugabe von 0,5% SbCl_5 bringt bereits die Maximalwrkg., größere Zugaben (1—2%) erhöhen die Geschwindigkeit nicht weiter. Bei der Rk. bildet sich ein farbloses Nd., vermutlich $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SCl}_4$ (vgl. RUFF u. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4515 [1904]). (Trans. Faraday Soc. 24. 47—50. Nottingham, Univ.) KLEMM.

Bohuslav Brauner, *Fluoroxyd oder Sauerstofffluorid?* Die von LEBEAU u. DAMIENS (C. 1928. I. 20) gefundene Fluorsauerstoffverb. kann kein Fluoroxyd sein, denn da F elektronegativer ist als O, kann es weder Oxyde, Hydroxyde, noch Oxy-säuren bilden. Das von LEBEAU u. DAMIENS gefundene Gas kann demnach nur das

Fluorid des Sauerstoffs OF_2 sein. Eine Spur dieses Gases mit einem eigenartigen Geruch kann auch in früheren Verss. des Vfs. beim Behandeln von $\text{Pb}_3\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit konz. HF gebildet worden sein. (Natura 120 [1927]. 842. Prag, Böhm. Akad.) E. JOSEPHY.

Fr. Fichter, *Oxydationen mit Fluor.* Fluorgas gibt mit eiskaltem W. H_2O_2 , später O_3 , beides in geringer Konz., da H_2O_2 u. O_3 sich gegenseitig zerstören. Mit 10-n. Kalilauge bei -20° gibt F_2 dunkelbraune Schlieren des sogenannten Kaliumozonats, das auch bei der Elektrolyse tiefgekühlter konz. oder K-fluoridhaltiger Kalilauge erhalten wird. Aus Lsgg. von Sulfaten oder Schwefelsäure entsteht mit F_2 ein starkes, aber unbeständiges Oxydationsmittel, dessen Rkk. mit denen des Schwefeltetroxyds von M. BERTHELOT ident. sind, das vielleicht auch bei der Elektrolyse von H_2SO_4 unter geeigneten Bedingungen entsteht. H_3PO_4 gibt mit F_2 Phosphormonopersäure, K_2HPO_4 in nicht saurer Lsg. Tetrakaliumperphosphat, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$. Lsgg. von Alkalicarbonaten besitzen nach der Behandlung mit F_2 Oxydationswrkg. infolge Bldg. von Percarbonat, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Na-Metaborat entsteht Na-Perborat. Bei der

Oxydation von Kationen verschiedener Art mit F_2 macht sich ein Einfluß des Anions geltend; glatt verläuft die Rk. nur bei Sulfaten. Alle Oxydationen mit F_2 verlaufen fast völlig analog den anod. Oxydationen an Pt. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 513—14. Basel.)

BLOCH.

Eric John Baxter Willey, *Über aktiven Stickstoff. IV. Die Unabhängigkeit des Nachleuchtens von den chemischen Eigenschaften des aktiven Stickstoffs.* (Vgl. C. 1927. II. 2538.) Durch eine 2. schwache Entladung ließ sich das Leuchten von akt. Stickstoff vollständig zerstören, ohne daß die Konz. des chem. wirksamen akt. Stickstoffs merklich verändert wurde; eine zu starke Entladung vernichtete sowohl das Leuchten als auch die chem. Aktivität. Unter der Wrkg. unkondensierter Entladungen entstand eine beträchtliche Menge akt. Stickstoffs, während kein Leuchten des Gases erkennbar war. Wurde ein Strom von akt. Stickstoff durch ein erhitztes Rohr geleitet, so nahm bei 20—80° das Leuchten an Intensität zu, blieb zwischen 80 u. 225° im wesentlichen gleich, wurde oberhalb 235° schwächer u. hörte bei 300 bis 320° ganz auf; im Widerspruch zu den Beobachtungen von STRUTT (C. 1911. II. 346) kehrte das Leuchten jenseits der h. Zone nur ausnahmsweise wieder; die Konz. des chem. akt. Stickstoffs blieb durchweg prakt. unverändert. — Die Ergebnisse zeigen, daß man zwischen der leuchtenden u. der chem. akt. Form des akt. Stickstoffs unterscheiden muß, obwohl beide gewöhnlich gleichzeitig vorliegen. Vf. nimmt einen chem. akt. Bestandteil mit zweiatomigen metastabilen Moll. mit einer Bildungswärme von ca. 45 000 cal. pro Grammoll. (2 Volt) u. einen viel geringeren Anteil (wahrscheinlich ca. 10^{-7}) von Atomen, deren termolekulare Wiedervereinigung das Nachleuchten u. den größten Teil der spektralen Erscheinungen beim Zusatz verschiedener Stoffe zum leuchtenden Stickstoff bedingt u. deren Bildungswärme ca. 200 000—250 000 cal pro Grammoll. beträgt. Die chem. akt. Form ist wahrscheinlich ein einfaches Isomeres des N_2 , etwa mit Acetylenstruktur. Die Zerstörung des akt. Stickstoffs in der Entladung beruht offenbar auf einem komplizierten Zusammenwirken von elektr. u. Oberflächenfaktoren. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2831 bis 2842. Cambridge, Lab. of Physical Chem.)

KRÜGER.

Tenney L. Davis und Julian W. Hill, *Die Reaktion zwischen Kaliumcarbonat und Schwefel in alkoholischer Lösung.* Schon BOYLE wußte, daß K_2CO_3 u. S in alkoh. Lsg. trotz der geringen Löslichkeit miteinander reagieren u. eine gelbe Färbung des Alkohols verursachen. Diese Rk. geht, wie Vf. zeigen, in alkoh. Lsg. schneller als in wss., weil die Löslichkeit von Schwefel in W. zu gering ist, während sich bei 25° in 100 g A. 0,1114 g K_2CO_3 , 0,0088 g Na_2CO_3 u. 0,039 26 g S lösen. Als Rk.-Prod. wird K_2S_2 nachgewiesen. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3114—16. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KLEMM.

Edmund Arthur O'Connor, *Die Zusammensetzung von Chlorkalk. I.* Vf. erhält ziemlich reines [chloridfrei, ca. $\frac{1}{2}\%$ $Ca(OH)_2$] *Ca-Hypochlorit*, indem er das nach dem Verf. von Griesheim-Elektron gewonnene Rohprod. in W. zu einer gesätt. Lsg. auflöst, filtriert, unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Abscheidung einengt u. den Nd. noch einmal in derselben Weise reinigt. Hinreichend trockenes u. vor Luft geschütztes $Ca(OCl)_2$ zers. sich innerhalb mehrerer Tage nicht merklich, die Zers. der konz. gelbgrünen wss. Lsgg. beträgt bei 25—35° ca. 1% pro Tag. — Es werden die Systeme $CaCl_2$ -CaO-W., $Ca(OCl)_2$ - $CaCl_2$ -W. u. $Ca(ClO)_2$ -CaO-W. bei 0° untersucht. Im System $CaCl_2$ -CaO- H_2O existiert bei 0° nur ein bas. Salz $CaCl_2 \cdot 3 CaO \cdot 16 H_2O$, wohldefinierte, durchsichtige, nadelförmige Krystalle. Im System $Ca(ClO)_2$ - $CaCl_2$ -W. bildet sich kein Doppelsalz; das Hydrat des $Ca(ClO)_2$ hat im Gegensatz zu Angaben der Literatur die Zus. $Ca(ClO)_2 \cdot 3 H_2O$, Löslichkeit in W. von 0° 21,80%. Im System $Ca(ClO)_2$ -CaO-W. wurden 2 bas. Salze, $Ca(ClO)_2 \cdot 2 CaO \cdot 2 H_2O$ u. $Ca(ClO)_2 \cdot 3 CaO \cdot 3 H_2O$, gefunden. Der stabile Existenzbereich des ersteren reicht von 21,8—18,00% $Ca(ClO)_2$; metastabiler Bereich von 18,0—16,00% $Ca(ClO)_2$; bei höheren Temp. ist der stabile Bereich wahrscheinlich größer, da Präparate des anderen Doppelsalzes beim Erwärmen auf Zimmertemp. in kristallines $Ca(ClO)_2 \cdot 2 CaO \cdot 2 H_2O$ übergangen. Die Verb. $Ca(ClO)_2 \cdot 3 CaO \cdot 3 H_2O$ entsteht aus Lsgg. mit nicht unter 15% $Ca(OCl)_2$; außerordentlich voluminös. Beim Schütteln mit Lsgg. mit 14—10% $Ca(ClO)_2$ nimmt CaO kleine, variable Mengen von $Ca(ClO)_2$ auf, die mit der Konz. u. der Schütteldauer wachsen, wobei die feste Phase das Aussehen von CaO hat (Adsorption, Mischkrystallbildung oder Bildung eines bas. Salzes in wechselnden Mengen). — Vf. nimmt an, daß frisch hergestellter Chlorkalk einfach eine Mischung von $Ca(OH)_2$ mit mehr oder minder stark hydratisiertem $Ca(OCl)_2$

u. CaCl_2 ist. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2700—10. Brisbane, Univ. of Queensland.)

KRÜGER.

Edward Oswald Jones und Maurice Lund Becker, *Die thermische Dissoziation von Strontiumcarbonat*. Die Dissoziationsspannung von SrCO_3 wird bei Temp. zwischen 690 u. 1100° gemessen. Die Ergebnisse lassen sich durch die Gleichung $\log p_1 - \log p_2 = -K(1/T_1 - 1/T_2)$ darstellen, wenn die Dissoziationsspannung bei 928° zu 10 mm u. $K = 1,05 \times 10^4$ angenommen wird. Der aus den Daten der Vff. extrapolierte Wert für die Temp., bei der der Dissoziationsdruck 1 at beträgt, liegt ca. 100° höher als die Werte von BRILL (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 45. 275 [1905]) u. HEDVALL (C. 1917. I. 366). Weder bei 1000° noch bei 1100° wurden Anzeichen für die Bldg. von bas. Carbonat gefunden. — Um die Zus. eines CO-CO_2 -Gemisches zu finden, kann man den CO_2 -Partialdruck festlegen, indem man das Gemisch bei bekannter Temp. mit SrCO_3 in Berührung bringt; der Partialdruck des CO ergibt sich dann als Differenz zwischen dem Gesamtdruck des Systems u. der Dissoziationsspannung des SrCO_3 für die betreffende Temp. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2669—76. Manchester, Univ.)

KRÜGER.

Luigi Rolla und Lorenzo Fernandes, *Florentium*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 21.) Vff. halten gegenüber NOYES (C. 1927. II. 1455) ihre Prioritätsansprüche u. damit den Namen *Florentium* für das Element 61 (*Illinium*) aufrecht. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 924. Florenz, Univ.)

RADT.

Josef Švéda, *Beitrag zur Chemie der seltenen Erden*. Vf. untersucht die Zers. der Oxalate von Pr u. Nd im Sauerstoffstrom in Abhängigkeit von der Zeit u. Temp. u. gibt die Resultate in mehreren Tabellen an. Das Zers.-Prod. enthält immer noch Carbonat; Gewichtskonstanz ist kein Beweis eines vollständigen Zerfalls. Pr zerfällt rascher als Nd. Bei einem Mischungsverhältnis von $\text{Pr}_2\text{O}_3:\text{Nd}_2\text{O}_3 = 1:1$ zerfällt das Nd-Oxalat schneller. Bei der Calcination des Pr-Oxalats im Sauerstoffstrom entsteht ein braunschwarzes Oxyd mit ca. 3% Sauerstoffgehalt, welches einer Formel von Pr_6O_{11} entspricht, u. welches man durch Erhitzen im Vakuum in ganz reines Pr_2O_3 zers. kann. Bei Anwesenheit von Spuren von Pr_6O_{11} oxydiert es sich sehr leicht wieder. Die Oxydation von Nd-Oxalat liefert im Gegensatz zu den Ansichten von WAEGNER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 42. 118) nur Nd_2O_3 . Oxydiert man ein Gemenge der beiden Oxalate des Pr u. Nd, so erhält man Prodd. mit 3% Sauerstoffgehalt u. noch mehr, was beweist, daß die Anwesenheit des Nd nicht die Bldg. des Pr_6O_{11} hindert, wie es MARC (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2370) annimmt. (Časopis Československého Lékárnictva 7 [1927]. 226—32.)

TOMASCHKE.

James Riddick Partington und Sidney Keenlyside Tweedy, *Eine Doppelverbindung von Chromchlorid und Chlorwasserstoff*. Wird ein Gemisch gleicher Voll. Ä. u. konz. Lsg. von dunkelgrünem CrCl_3 rasch mit HCl gesätt., so fällt unter Erwärmung des Gemisches neben dunkelgrünem CrCl_3 eine heliotropfarbene Substanz aus. Diese kann ziemlich rein erhalten werden, wenn man den Gasstrom abstellt, sobald die Fl. homogen u. braungrün ist, nach einiger Zeit die Mutterlauge abdekantiert, den Nd. mit viel Ä. mischt, filtriert, mit Ä. im Soxhlet extrahiert u. an der Luft trocknet. Wenn bei der Extraktion von frisch gefälltem violettem CrCl_3 mit Aceton im Soxhlet das Aceton warm auf die Oberfläche des CrCl_3 fällt, bedeckt sich dieses mit einer Schicht der heliotropfarbenen Substanz u. letztere mit einer Schicht von dunkelgrünem CrCl_3 . Die heliotropfarbene Substanz (nicht ganz rein) hat ungefähr die Zus. $\text{CrCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; unl. in Methylalkohol u. Ä.; in W. löst sie sich zu einer rosafarbenen Lsg., die sofort grün wird. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2899 bis 2900. London, East London Coll.)

KRÜGER.

James Riddick Partington und Sidney Keenlyside Tweedy, *Die Viscosität von Chromsäureanhydridlösungen*. F. des nach der Methode der Vff. (C. 1926. II. 726) hergestellten u. gereinigten CrO_3 193°. Die Viscosität wss. CrO_3 -Lsgg. wird bei verschiedener Konz. u. Temp. gemessen. Die Werte von LEROUX (C. 1926. I. 5) für die Viscosität von W. bei 2,5° u. 7,5° sind wahrscheinlich zu hoch; zwischen 10,9° u. 30° gilt die Gleichung: $\eta_{sp.} = 0,633 \cdot 161/(T - 241,307) - 0,00207155 \text{ Dyn/qcm.}$ (Journ. chem. Soc., London 1927. 2900—02. London, East London Coll.)

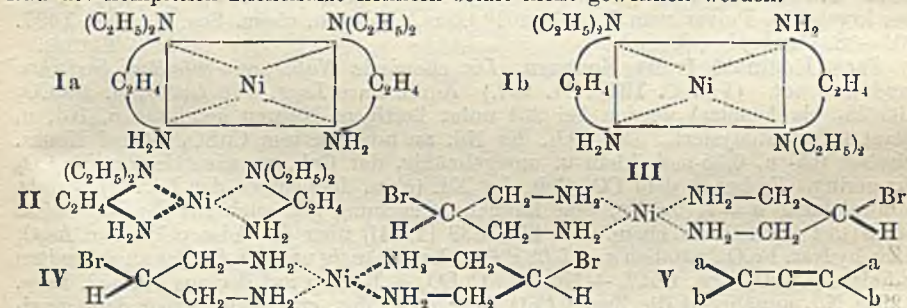
KRÜGER.

Wilhelm Manhot, *Über einwertiges Eisen*. H. Reihen zur Erwiderng. (Vgl. REIHLEN u. v. FRIEDOLSHEIM, C. 1928. I. 175.) Mit den von MANHOT u. GALL (C. 1928. I. 177) mitgeteilten Verss. wird die von REIHLEN angenommene Reaktionsfolge hinfällig. Der Angriff von REIHLEN gegen die Einwertigkeit des Fe in den Schwefelisenstickoxydverb. ist mißlungen, seine theoret. Erörterungen führen zu un-

wahrscheinlichen u. unmöglichen Konsequenzen. (LIEBIGS Ann. 459 [1927]. 47—52. München, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

Frederick George Mann, *Komplexsalze des Nickels mit verschiedenen aliphatischen Diaminen*. Während für Metalle mit der Koordinationszahl 6 die Lage der koordinierten Gruppen an den Ecken eines Octaeders als gesichert betrachtet werden kann, sind die Verhältnisse für Metalle mit der Koordinationszahl 4 noch ungeklärt. Liegen die vier koordinierten Gruppen in einer Ebene, so muß cis-trans-Isomerie zu beobachten sein, liegen sie an den Ecken eines Tetraeders, so müssen die Verb. in die opt. akt. Komponenten spaltbar sein. Unter diesen Gesichtspunkten wurden eine Reihe von komplexen Nickelsalzen untersucht. *Bis-β-aminotriäthylaminnickelthiocyanat*, $[\text{Ni}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\}_2](\text{SCN})_2$, würde nach der ersten Anschauungsweise in zwei Formen, cis (Ia) u. trans (Ib) beständig sein, nach der zweiten (II; die starken Striche liegen in der Ebene des Papiers, die dünnen in rechten Winkeln dazu) opt. spaltbar sein; cis-trans-Isomerie konnte nicht festgestellt werden, Aufspaltungsvers. scheiterten an der Unbeständigkeit der Verb. *Bis-β-brom-α,γ-diaminopropannickelthiocyanat*, $[(\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{CHBr}_2\text{Ni}](\text{SCN})_2$, zeigte ähnliche Verhältnisse, cis-trans-Isomerie konnte nicht beobachtet werden (III, die Br-Atome liegen auf einer Seite der Koordinationsebene oder auf verschiedenen), die opt. Aufspaltung mißlang (IV; strukturell mit den Allenverb. V verwandt). Die Verb. lagert sich in h. W. in *Bis-β-thiocyan-α,γ-diaminopropannickelthiocyanat*, $[(\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{SCN})_2\text{Ni}](\text{SCN})_2$, um. Ebenso konnte das *Bis-α,γ-diamino-β-oxypropionnickelthiocyanat*, $[(\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{OH}_2\text{Ni}](\text{SCN})_2$, weder gespalten, noch in die cis-trans-Formen zerlegt werden. Zweifel über die Koordinationszahl in dieser Verb. wurden durch Analogieschluß am *Dioxybis-α,γ-diamino-β-oxypropionkobaltmonochlorid*, $[(\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{OH}_2\text{Co}(\text{OH})_2]\text{Cl}$, behoben. *β-Methyltrimethylendiamin*, aus *β-Methyltrimethylendiaminbromid* über die Diphthalimidverb., gab mit Nickel *Bis-β-methyltrimethylendiaminnickelthiocyanat*, $[\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_2\text{Ni}](\text{SCN})_2$, welches sich in seinem Verh. obigen Verb. anschloß. *Bis-β-methyltrimethylendiaminnickelnitrat* gibt mit überschüssigem Ammoniumnitrocampher freies Ammoniak u. *Biscamphernitronat-β-methyltrimethylendiaminnickel* nach $[\text{Ni}\{\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_2\}_2](\text{NO}_3)_2 + 2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}\cdot\text{NO}_2\cdot\text{NH}_4 = [(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}\cdot\text{NO}_2)_2\text{Ni}\{\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_2\}] + \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3 + 2\text{NH}_3$. Ähnlich reagieren auch die entsprechenden Verb. des *β-Aminotriäthylamins* u. *Diaminoisopropylalkohols*. Schließlich wurde noch vom *β-Methyltrimethylendiamin* das *Bis-β-methyltrimethylendiaminplatinchlorid*, $[\text{Pt}\{\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Cl}_2$, hergestellt, welches Gegenstand einer späteren Unters. sein soll. Aufschlüsse über den Bau der komplexen Nickelsalze konnten somit nicht gewonnen werden.



Versuche. *β-Aminotriäthylamin*, aus Phthal-β-bromäthylimid u. Diäthylamin in Xylol, liefert mit Nickelsuccinimid u. Behandeln des Reaktionsprod. mit Rhodankalium *Bis-β-aminotriäthylaminnickelthiocyanat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ni}$, aus absol. A. fliedblaue Nadeln vom F. 213—214° (Zers.), Sintern bei 204°; *Chloroplatinat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_4\cdot\text{NiPt}$, gelbrotes Pulver, Verfärbung bei 165—168°, Sintern bei 179—181°. Vers., das d-Campher-β-sulfonat des Komplexes herzustellen, gaben lediglich das isolierte *Bis-d-camphersulfonatbisaminotriäthylaminnickel*, $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Ni} = [(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ni}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\}_2]$, aus A. fast farblose Nadeln vom F. 175—176°; analog das d-α-Bromcampher-π-sulfonat, $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Br}_2\text{Ni}$, F. 165—168° (Zers.). (Als Nebenprod. durch Zers. das d-α-Bromcamphersulfonat des *β-Aminotriäthylammoniumhydroxyds*, $\text{C}_{10}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_2\text{BrS}$, aus Bzl., F. 80—82°.) Schließlich *Bis-d-camphernitronataminotriäthylaminnickel*, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_4\text{Ni} = [(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}\cdot\text{NO}_2)_2\text{Ni}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2]$, aus 95%

A., F. 258—260° (Zers.), in Chlf. $[\alpha]_{5461} = +275^{\circ}$, keine Mutarotation. Aus Diphthalimidoisopropylalkohol mit HBr-Eg. α, γ -Diphthalimidoisopropylbromid, $C_{19}H_{13}O_4N_2Br$, aus Eg., F. 196—198°, u. durch Verseifen β -Brom- α, γ -diaminopropan. Hieraus mit Nickelsuccinimid u. Fallen mit Rhodankalium *Bis- β -brom- α, γ -diaminopropannickelthiocyanat*, $C_8H_{18}N_6Br_2S_2Ni$, rosa Pulver, F. 200—203° (Zers.), Sintern bei 160°. Die Verb. gibt mit der ursprünglichen Mutterlauge mehr als 2 Stdn. in Berührung gelassen *Bis- β -thiocyan- α, γ -diaminopropannickelthiocyanat*, $C_{10}H_{18}N_8S_4Ni$, dunkelblaue Prismen vom F. 247—248° (Zers.). (α, γ -Dichlorisopropylmethyläther, $C_4H_8OCl_2$, Kp.₂₄ 66,5—67°.) Aus Diphthalimidoisopropylalkohol durch Kochen mit HCl α, γ -Diaminoisopropylalkoholdihydrochlorid u. hieraus in 10% NaOH mit Roseokobaltchlorid *Dioxybis- α, γ -diamino- β -oxypropankobaltimonochlorid*, $C_8H_{20}O_4N_4Cl_2Co$, dunkelrote Nadeln; *Monothiocyanat*, rote Krystalle vom Zersetzungspunkt 240—250°, Sintern bei 230°; *Monojodid*, rote Blättchen. Aus Diaminoisopropylalkoholdihydrochlorid u. Nickelchlorid in alkal. Lsg. u. Fallen mit Rhodankalium *Bis- α, γ -diamino- β -oxypropannickelthiocyanat*, $C_8H_{20}O_4N_4S_2Ni$, aus W. violettes Pulver, schmilzt bei 161—163° zu einer klaren, blauen Fl.; *Dijodid*, aus W. blauiette Krystalle vom F. 239—242° (Zers.). Aus dem Thiocyanat u. Silber-d-camphersulfonat *Bis- α, γ -diamino- β -oxypropannickel-d-campher- β -sulfonat*, $C_{28}H_{50}O_{10}N_4S_2Ni$, aus A. fliederblaue Krystalle, $[\alpha]_{4062} = +51,5^{\circ}$. Aus einer Lsg. des Nitrates (Thiocyanat u. $AgNO_3$) mit Ammoniumnitrocampfer *Bis-d-camphenitronat- α, γ -diamino- β -oxypropannickel*, $C_{23}H_{38}O_7N_4Ni$, aus Bzl. olivgrünes Pulver mit $1 C_6H_6$, Sintern u. Verfärbung bei 210°, in Chlf. $[\alpha]_{5461} = +266^{\circ}$. Phthalimid u. β -Methyltrimethylendibromid geben 6 Stdn. auf 175—180° erhitzt α, γ -Diphthalimido- β -methylpropan, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, aus A., F. 169—171°, u. dieses mit HCl 18 Stdn. auf 160° erwärmt β -Methyltrimethylendiamindihydrochlorid, $C_4H_{14}N_2Cl_2$, F. 195—197°, *Dihydrobromid*, F. 227—229° (Zers.), *Dibenzoylderiv.*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, aus Bzl. u. Aceton, F. 92—93° unter Aufschäumen, Wiedererstarren u. zweiter F. bei 136—138°. Aus dem Diamin u. Nickelsuccinimid u. Fallen mit Rhodankalium *Bis- β -methyltrimethylendiaminnickelthiocyanat*, $C_{10}H_{24}N_6S_2Ni$, aus W. blaue Nadeln vom F. 226—228° (Zers.). Mit Silber-d-camphersulfonat *Bis- β -methyltrimethylendiaminnickel-d-campher- β -sulfonat*, $C_{28}H_{54}O_8N_4S_2Ni$, aus A. fliederblaue Krystalle vom F. 287—288° (Zers.), in wss. Lsg. $[\alpha]_{4062} = +48,0^{\circ}$, *Monohydrat*, $[\alpha]_{4062} = +51,2^{\circ}$. Mit Ammoniumnitrocampfer *Bis-d-camphenitronat- β -methyltrimethylendiaminnickel*, $C_{24}H_{40}O_6N_4Ni$, aus A. olivgrüne Krystalle vom F. 293—295° (Zers.), in Chlf. $[\alpha]_{5461} = +322^{\circ}$. Ammoniumchloroplatinat gibt mit Methyltrimethylendiamindihydrochlorid in 10% NaOH *Dichlor- β -methyltrimethylendiaminplatin*, $C_4H_{12}N_2Cl_2Pt = [Cl_2Pt(CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2)_2)]_2$, hellgelbe Krystalle vom F. 273—276° (Zers.). *Bis- β -methyltrimethylendiaminplatinchlorid*, $C_8H_{24}N_4Cl_2Pt$, farbloses krystallin. Pulver vom F. 266—267° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1927. 2904—18. Cambridge, Univ.)

TAUBE.

Jack Reginald Irons Hepburn, *Die chemische Natur von gefälltem basischen Kupfercarbonat*. (Vgl. C. 1925. II. 907.) Äquimolare Lsgg. von $CuSO_4$ u. Na_2CO_3 (0,00625- bis 1-molar) werden bei 20° unter heftigem Rühren gemischt u. Nd. u. Filtrat sofort analysiert. Der Geh. des Nd. an adsorbiertem $CuSO_4$ ist bei Konz. zwischen 0,5- u. 0,05-mol. klein u. unregelmäßig, der Geh. an adsorbiertem Na_2CO_3 sehr gering. Zwischen dem CO_2 -Geh. des Nd. (a) u. demjenigen der Lsg. (c) besteht die Beziehung $a = 8,75 c^{0,130}$; eine ähnliche Gleichung gilt auch für die Ergebnisse von BLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3138 [1904]) über die Adsorption von As_2O_3 durch hydrat. Fe_2O_3 , nämlich $a = 6,02 c^{0,200}$. Unabhängig von der Art des angewandten Cu-Salzes ($CuSO_4$ bzw. $CuCl_2 + Na_2CO_3$, $CuSO_4 + K_2CO_3$) hat der aus 0,5-mol. Lsgg. gefällte Nd. annähernd die Zus. $2 CuO \cdot CO_2$; diese Zus. entspricht ferner dem maximalen CO_2 -Geh. des Nd., der mit $CuSO_4$ - Na_2CO_3 -Gemischen erreicht wird. Die Übereinstimmung mit der Formel für Malachit ist jedoch wahrscheinlich zufällig, da der CO_2 -Geh. des Nd. durch den CO_2 -Geh. der Lsg. bedingt ist, dem seinerseits durch die Löslichkeit des CO_2 in W. eine Grenze gesetzt wird (es scheinen sich allerdings z. T. übersätt. Lsgg. zu bilden). Der Cu-Geh. in der Lsg. wächst kontinuierlich mit dem CO_2 -Geh. der Lsg.; einer Konz. von 1200 Teilen gel. CO_2 per Million entsprechen 0,0018 g-Atom Cu pro l. — Vf. nimmt an, daß die Bldg. von „bas. Cu-Carbonat“ auf der Adsorption nicht dissoziierter CO_2 durch fein verteiltes, sehr akt., hydrat. CuO beruht. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2883—96. London, Northern Polytechnic.)

KRÜGER.

Susumu Miyamoto, *Über die Wirkung von Atzkalki auf die Oxydation von Stannochlorid durch Luft*. Zu dem Ref. in C. 1927. II. 1556 ist nachzutragen, daß die

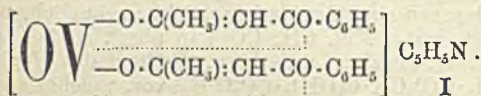
Oxydation von *Stannohydroxyd* (SnCl_2 in alkal. Lsgg.) durch Luft weiße Ndd. ergibt, bis die Oxydationsgeschwindigkeit fast ihren Maximalwert erreicht. In konzentrierteren alkal. Lsgg. löst sich das gesamte *Stannohydroxyd* u. bildet *Stannite*, die Oxydationsgeschwindigkeit ist dann — also wenn die Alkalikonz. größer ist als etwa 0,2-n. — dieselbe wie die von Natriumsulfit. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 7 [1927]. 189—94.) BLOCH.

Susumu Miyamoto, *Über die Oxydation von Stannochlorid-Natriumsulfit-Gemischen in alkalischer Lösung durch Luft*. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 7 [1927]. 195—200. — C. 1927. II. 2142.) BLOCH.

Franz Skaupy, *Über die Carbide des Wolframs und ihre Anwendung*. Bei Verss., welche zusammen mit **Karl Becker**, **Hans Ewest** u. anderen angestellt wurden, u. welche die Bldg. u. den Zerfall der W-Carbide betreffen, wurde folgendes gefunden: Die Bldg. von W_2C aus W-Pulver u. Kohle durch Erhitzen ist offenbar an das Vorhandensein einer Gasphase von bestimmtem Mindest-Kohlenstoff-Partialdruck gebunden, der im Kohlerohröfen bei Ggw. von H_2 erreicht wird. Bei der Bldg. von W-Carbiden durch elektr. Erhitzen eines rekrystallisierten W-Drahtes in einem indifferenten Gase, das wechselnde Mengen Methan enthielt, zeigte Analyse u. Röntgenaufnahme, daß bei genügendem Methangeh. die Oberfläche aus WC besteht, während im Inneren ein Gemisch von WC u. W_2C vorhanden ist; bei niedrigen Methandrukken ist auch an der Oberfläche W_2C nachzuweisen. Der Kohlenstoffgeh. des Drahtes ist von Temp. u. Methankonz. abhängig. Vf. bespricht kurz eine Kamera für DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bei beliebig hoher Temp. Ein neues *Hartmetall*, das durch Sinterung von WC-Pulver unter Zusatz von Hilfsmetallen (Ni, Fe oder am besten Co) erhalten wurde, zeichnet sich durch recht beträchtliche Zähigkeit bei außerordentlicher Härte aus; es wird von der Firma Krupp im Großen hergestellt u. als *Widia-Metall* zur Herst. von Werkzeugen verwendet. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 487—91. Berlin.) BLOCH.

Victor Lenher und **August G. Fruehan**, *Selenverbindungen des Wolframs*. Sättigt man eine konz. $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ -Lsg. mit H_2Se , so erhält man grüne Krystalle von $(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_4$; bei unvollkommener Sättigung rote Krystalle von $(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_2\text{O}_2$. Die Abscheidung wird durch Eiskühlung vervollkommenet, wegen der Luftempfindlichkeit der feuchten Krystalle schnell abgesaugt u. mit A., A. u. CS_2 (um Se-Spuren zu entfernen) gewaschen. Die Analyse zeigt, daß die Salze krystallwasserfrei sind. Beide Salze sind ll. in W., etwas l. in A., unl. in Ä., Bzn. u. CS_2 . Das grüne Selenwolfram gibt eine rote Lsg., die sich an der Luft langsam zers. Die ebenfalls wenig haltbaren Lsgg. des Diselenwolframs haben die Farbe von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Im Exsiccator über CaCl_2 sind die trockenen Salze monatelang beständig. **A. U. Winchell** hat die Krystalle opt. untersucht. $(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_4$ ist zweiachsig, orthorhomb. u. wahrscheinlich isomorph mit $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$. Das pleochroit. Diselenwolfram ist wahrscheinlich triklin u. isomorph mit $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_2\text{O}_2$. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3076—80. Madison, Wisconsin, Univ.) KLEMM.

E. Parisi, *Untersuchungen über das vierwertige Vanadium*. II. *Über die Koordinationszahl des Vanadiums in den Komplexsalzen des Vanadyls*. (I. vgl. C. 1927. I. 1280.) *Vanadylbenzoylacetonat* liefert mit organ. Basen (Pyridin, Picolin, Anilin etc.) gelbe Doppelverb. Eine einheitliche Formulierung für das Ausgangsprod. u. diese Doppelverb. ergibt sich bei Annahme von $(\text{VO})^{II}$ als Zentrum des Mol. mit der Koordinationszahl 4 u. der Verlegung der Base in die äußere Sphäre entsprechend der Formel I. — *Vanadylbenzoylacetonat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{V} = \text{VO}[\text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$. Aus frischgefälltem rosa Vanadylhydrat (PARISI, l. c.) u. Benzoylaceton in sd. A. Grüne Blättchen aus A. F. 215°. L. in organ. Mitteln. — *Verb. mit Pyridin*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{O}_5\text{NV} = \text{VO}[\text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Aus der vorigen Verb. u. Pyridin. Gelbbraune, mikrokrySTALLIN. M. F. 163°. Spaltet sich bei längerem Liegen an der Luft, ebenso wie die folgenden Additionsverb., in die Komponenten; in organ. Lösungsm. beständig. — *Verb. mit Picolin*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{NV}$. Hellgelb. F. 146°. — *Verb. mit Piperidin*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{NV}$. Gelbe Flocken bei tropfenweisem Eintragen der alkoh.



Lsg. des aus den Komponenten gewonnenen Harzes in W. — *Verb. mit Chinolin*. Gelbgrün. F. 184°. — *Verb. mit Anilin*. Graugrün. F. 212°. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 859—62. Bologna, Ist. Superiore Agrario.) RADT.

D. Organische Chemie.

G. Vavon, *Über die Hydrierung der Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen*. Die Prioritätsansprüche, welche GILLET (C. 1927. II. 1810) gegenüber den Unters. von VAVON u. JAKES (C. 1927. I. 1946) erhebt, sind unberechtigt. GILLET hat behauptet (C. 1923. III. 296), daß konjugierte Doppelbindungen nur durch Na-Amalgam in 1,4 hydriert werden. Dies trifft nicht zu. Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen aus der Literatur, daß auch andere Mittel (Zinksäure u. Eg., Al-Amalgam u. feuchter Ä.) Hydrierung in 1,4 bewirken. Ein scharfer Unterschied besteht demnach nur zwischen der katalyt. Hydrierung u. den Hydrierungsverf. mit naszierendem H. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1598—1600. Nancy, Fac. des Sc.) LB.

William Brash, *Die niederen Glyceride der Palmitinsäure*. Die Glyceride wurden dargestellt durch Einw. des Bleipalmitats auf die entsprechenden Glycerinchlorhydrine. Die Vorzüge dieser Methode sind folgende: Das Bleisalz ist leicht wasserfrei zu erhalten u. ist recht beständig. Es ist weniger alkal. als das Natrium-, Kalium- oder Silbersalz u. übt somit keinerlei hydrolysierende Wrkg. auf das Chlorhydrin oder die Reaktionsprodd. aus. Die Rk. verläuft schnell u. ohne Zers. der reagierenden Substanzen. Da die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Glycerin u. Fettsäure außerordentlich gering ist, bilden sich keine isomeren Verb. — *Bleipalmitat*. Rohes Palmöl wird mit konz. wss.-alkoh. KOH verseift, die erhaltene Seife in W. gel., mit Eg. abgestumpft u. mit sd. Bleiacetatlg. versetzt. Weißes Pulver. F. 112°. — *Glycerin- α -monochlorhydrin*. Aus Glycerin u. HCl. Kp.₂₀ 127—140°. — *Glycerin- α,γ -dichlorhydrin*. Gleichfalls aus Glycerin u. HCl. Kp.₁₅ 75—80°. — *Glycerin- α,β -dichlorhydrin*. Aus Allylalkohol u. Chlor. Kp.₁₅ 75—80°. Alle 3 Chlorhydrine sind ll. in A. u. Ä., fast unl. in PAe.; die α -Verb. ist ll. in W., die α,γ -Verb. weniger, u. die α,β -Verb. ist prakt. unl. in W. — Das *Glycerin- β -monochlorhydrin* darzustellen, gelang nicht. — Darst. der Palmitinsäureglyceride: Äquivalente Mengen Chlorhydrin u. Bleipalmitat werden im CO₂-Strom 10 Min. auf 112° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird mit Ä. extrahiert, der Extrakt mit verd. KOH neutralisiert u. mit W. gewaschen. Die so erhaltenen Glyceride werden aus A. u. Ä. umkrystallisiert. — *α -Monopalmitin*. F. 68°. E. 68°. Emulgiert sich leicht mit w. W. Zll. in A., wl. in PAe., ll. in Ä., unl. in W. — *α,γ -Dipalmitin*. F. 61,5°. E. 61,5°. — *α,β -Dipalmitin*. F. 68,5°. E. 68,5°. Bei keinem der genannten Glyceride konnten doppelte FF. beobachtet werden, wie sie von anderen Autoren gefunden wurden. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 481—82.) LANGER.

G. Favrel, *Über eine einfache Bildungsweise der Hydrazone des γ -Chloracetessigesters*. Im Verlauf seiner weiteren Unters. (vgl. C. 1928. I. 683) hat Vf. C₆H₅·N:N·OH auf *Chloressigsäureäthylester* in derselben Weise einwirken lassen wie auf Chloraceton. Halbf. Rohprod. mehrfach aus 75-grädigem A. umkrystallisieren, zwischendurch auf Ton absaugen. Die erhaltenen gelben Nadeln, F. 91—92°, sind nicht ident. mit dem erwarteten Äthoxalylechloridphenylhydrazon, C₆H₅·NH·N:CCl·CO₂C₂H₅, sondern mit dem *γ -Chloracetessigsäureäthylesterphenylhydrazon*, CH₂Cl·CO·C:(N·NH·C₆H₅)·CO₂C₂H₅ (vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 135), u. gehen mit NaOC₂H₅-Lsg. in Phenylisopyrazoloncarbonsäureester (Compt. rend. Acad. Sciences 156 [1913]. 1912) über. Analoge Verb. erhält man mit o- u. p-Tolyldiazoniumhydrat. Ausbeuten höchstens 15%. Man muß annehmen, daß sich Chloressigester zuerst in einer noch unbekanntem Weise zu γ -Chloracetessigester kondensiert. Chloressigester reagiert also mit Diazoniumhydraten anders als Chloraceton. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1601—03.) LINDENBAUM.

G. Favrel und Jean Chrz, *Zur Kenntnis einiger Derivate des Acetonoxalsäureäthylesters*. Nach KÖRTZ u. LEIMIEN (Journ. prakt. Chem. [2] 30 [1914]. 387) soll sich *Na-Acetonoxalsäureäthylester* mit CH₃J u. C₂H₅J in n. Weise zu den Alkylderivv. umsetzen, dagegen mit Allyljodid u. Benzylchlorid Allyl- u. Benzylaceton liefern. Vf. haben indessen gefunden, daß auch die CH₃- u. C₂H₅-Derivv. nicht erhältlich sind, weil auch in diesen Fällen Zers. eintritt. Dagegen sind Acylderivv. leicht zugänglich, wie folgendes Beispiel zeigt. Obige Na-Verb. mit 1 Mol. CH₃·COCl in absol. Ä. 3 Tage unter häufigem Schütteln stehen lassen, W. zugeben, ausathern. Es liegt das *Hydrat des Acetylacetonoxalsäureäthylesters*, (CH₃·CO)₂CH·C(OH)₂·CO₂C₂H₅, vor, welches auch aus Na-Acetylaceton u. Äthoxalylechlorid unter gleichen Bedingungen erhältlich ist. Kp.₂₀₋₂₅ 127—129°, bei 0° erstarrend, F. 2—3°, wl. in W., ll. in A. Mit FeCl₃ tiefrote Färbung, mit Cu-Acetat grünlicher Nd. Mit C₆H₅·N:N·OH in essigsaurer Lsg. bei 0° Bldg. des früher (C. 1926. I. 1145) beschriebenen *Acetonoxalsäureäthylesterphenylhydr-*

azons (F. 112—114°) unter Abspaltung von H_2O u. $CH_3 \cdot CO_2H$. — Gibt man zu Acetonoxalester in Bzl. unter starker Kühlung 1 Mol. SO_2Cl_2 , entfernt nach 3 Stdn. den HCl durch Luft, wäscht mit W. u. dest., so erhält man 3-Chloracetoxalsäureäthylester, $C_7H_9O_4Cl$, Kp.₇₅ 115—118°. Mit $FeCl_2$ Rotfärbung, mit Cu-Acetat grüner Nd. Mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH$ Bldg. des von FAVREL (C. 1928. I. 683) beschriebenen Brenztraubensäurechloridphenylhydrazons (F. 135—136°) unter Abspaltung von Oxalsäuremonoäthylester. Aus dieser u. obiger Spaltung folgt die richtige Auffassung dieser Verbb. als Hydrazone. — In gleicher Weise erhält man mit 2 Moll. SO_2Cl_2 Dichloracetoxalsäureäthylester, $C_7H_9O_4Cl_2$, Kp.₇₅ 128—129°, von penetrantem Geruch, unl. in W., ll. in A. Verhält sich gegen $FeCl_3$ u. Cu-Acetat wie das Monochlorderiv.; das 2. Cl-Atom muß daher in das CH_2 eingetreten sein. Dies ist auffallend, weil Acetylaceton u. Acetessigester mit SO_2Cl_2 α, α -Dichlorderiv. liefern sollen. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1603—07.) LINDENBAUM.

D. Luis Camilleri y Ramón, *Einige charakteristische Daten der Cellulosen, Oxy-cellulosen und Hydrocellulosen*. Durch quantitative Messungen der Dichte (Vers. I), der Calorien (Vers. II) u. der Ausbeute an Destillationsprodd. (Vers. III) charakterisiert Vf. einige Cellulosen. Vers. I führt er mit der Wage, dem Densimeter u. dem Pyknometer, Vers. II mit dem Calorimeter BERTHELOT-MAHLER, III im organ. Verbrennungsrohr (mit getrockneter Substanz im Porzellanschiffchen) aus. An Material vergleicht er für I normale Cellulose (Baumwolle) u. Cellulose α , Oxycellulose (Baumwolle) u. Oxycellulose (Reisstauden), Hydrocellulose (Baumwolle) u. Hydrocellulose (Reishülsen), für II Baumwolle, Oxycellulose u. Hydrocellulose, Cellulose α , Oxycellulose u. Hydrocellulose. Für Vers. III ermittelt u. vergleicht er die prozentuale Zus. aus C, fl. Destillat (Essigsäure, CH_3OH) u. Gasen (CO , O , H u. a.) der bei Vers. II untersuchten Substanzen. Aus den tabellar. aufgestellten Werten geht hervor, daß alle Oxycellulosen geringere Dichte, alle Hydrocellulosen größere Dichte haben als die Cellulosen, von denen sie stammen. Umgekehrt ist die Anzahl Calorien der Oxy-cellulosen am größten, die der Hydrocellulosen u. Stammcellulosen ungefähr ident. Was die Dest.-Prodd. anbelangt, so beträgt die gesamte Gasmenge bei der Cellulose ca. 14 $\frac{1}{2}$ %, bei der Oxycellulose nahezu die gleiche Größe, bei der Hydrocellulose jedoch nur 6 $\frac{1}{2}$ %. An fl. Dest.-Prodd. liefern die Oxy- u. Hydrocellulosen die gleiche, die Stamm-cellulosen eine geringere Menge. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 434—39. Murcia.) BENCKISER.

A. Apard, *Über Metallkomplexe von Cellulosenitrat*. Schüttelt man 1 $\frac{1}{2}$ g. Lsgg. von Cellulosenitrat (mit verschiedenem N-Geh.) in Aceton, A.-Ä. oder Amylacetat mit gepulvertem PbO oder CaO u. dekantiert vom Überschuß, so nimmt die Viscosität zu, u. es bildet sich schließlich eine Gallerte. Andere Oxyde (Cu , Hg , Ag , Bi , Al , Fe , Ni , Zn , Cd , Ba) liefern ähnliche Erscheinungen. Analysen der Gallerten u. der aus den Lsgg. mit Lg. gefällten Ndd. (Tabelle im Original) zeigen, daß die Bindung der Oxyde ganz ungleich erfolgt. Die PbO -Gallerte enthält viel ungebundenes Oxyd. — Elektrolysiert man 1 $\frac{1}{2}$ g. Lsgg. von Cellulosenitrat in Aceton oder A.-Ä. nach Zusatz einer Spure $NaOH$ an Elektroden des Versuchsmetalls, so bildet sich an der Anode eine metallhaltige Gallerte, u. gleichzeitig geht Metall in Lsg! Auch diese Prodd. wurden analysiert (Tabelle im Original). — Die Gallerten werden durch wenig HCl oder HNO_3 zerstört u. scheinen in sauren Medien nicht entstehen zu können. Die Bldg. dieser Komplexe läßt auf saure Eigg. der Cellulosenitrate schließen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 153—54.) LINDENBAUM.

Hans Pringsheim und Gerhard Liß, *Über Salepmannan*. Das im officinellen Salepschleim (aus Orchidaceenknollen) enthaltene Salepmannan ist ausschließlich aus Mannoseren aufgebaut. Vff. versuchten, durch Unters. des Acetats in die Konst. des Mannans einzudringen. Das Salepmannan kann nur in besonders geeignetem Quellungs-zustand mit Acetanhydrid u. Pyridin acetyliert werden. Ein verhorntes Präparat wird, auch wenn es noch so fein gepulvert ist, nicht angegriffen. — Salepmannan, $C_6H_{10}O_5$. Man gibt feingepulverte Tubera Salep in Anteilen von 14,3 g in 2 l-Flaschen, in denen sich 1 l W. befindet, füllt auf 2 l auf, zentrifugiert nach 2—3 Tagen Ungelöstes ab, gießt durch Faltenfilter, dampft die Lsg. im Vakuum bis zur dunkelgelben Gallerte ein, fällt mit absol. A., saugt nach 2—4 Tagen ab, wäscht reichlich mit A. nach, läßt mit A. stehen, saugt ab u. wäscht nochmals sehr oft mit A. nach, bis das Filtrat farblos abläuft, u. trocknet den Kuchen über $CaCl_2$ ohne Vakuum. Zu scharfes Trocknen ist zu vermeiden. Enthält < 1% Asche, lufttrocken 10—11%

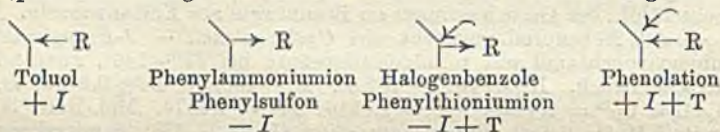
Feuchtigkeit. In 0,24%ig. wss. Lsg. opt.-inakt. — *Salepmannantriacetat*, $C_6H_7O_5 \cdot (COCH_3)_3$. Man übergießt das Mannan unter Eiskühlung mit Acetanhydrid, E.g. u. Pyridin u. läßt 1½ Wochen bei 37° stehen, gießt in W., trocknet im Hochvakuum, l. in Chlf. u. gießt in PAe. Schneeweißes Pulver. $[\alpha]_D^{19}$ in Chlf. = -23,9 bzw. -29,4°. Mol.-Gew. je nach Konz. in E.g. 293—717, in Nitrobenzol 518—1355; ber. 288; die Werte stimmen auf ein aggregiertes Mannoseanhydridacetat. Die Viscosität (Auslaufzeit) der 1%ig. Lsg. in Nitrobenzol beträgt bei 25, 45, 65, 85° das 1,93-, 1,84-, 1,72-, 1,65-fache von der des reinen Nitrobenzols. — Die Ansicht, daß im Salepmannantriacetat ein komplexes Mannoseanhydridacetat vorliegt, findet weitere Bestätigung durch Unters. des Einflusses, den die Hitze-Desaggregation (durch Erhitzen mit Naphthalin auf 220—258°) auf Mol.-Gew. u. Viscosität in Nitrobenzol ausübt (vgl. Original); der Verteilungszustand des Triacetats in Nitrobenzol, welcher bei genügender Verdünnung annähernd dem dimeren Triacetat entspricht, strebt mit steigender Temp. des Hitzeabbaus dem des monomeren Triacetats zu u. erreicht diesen bei 250—258°. (LIEBIGS Ann. 460. 32—42.) OSTERTAG.

Hans Pringsheim und Hans Braun, *Über die Beziehung des Lichosans zum Lichenin*. II. Mitt. (I. vgl. PRINGSHEIM u. ROTALA, C. 1927. I. 1151.) *Lichosan* verwandelt sich in wss. Lsg. allmählich in ein dem Lichenin ähnliches Gel, welches nach Fällung mit A. dasselbe Röntgendiagramm wie Lichenin selbst aufweist; direkt aus der Lsg. ohne vorherige Alterung gefälltes Lichosan zeigt diese Eigenschaft. — Löslichkeit. Lichenin u. Lichosan sind in W. verschieden l. Sorgfältig gereinigtes Lichenin löst sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad. Die Lsgg. sind nur bis zu Konz. von 0,6% bei Zimmertemp. längere Zeit beständig, konz. Lsgg. sind unter Druck herstellbar, flocken aber zum Teil wieder aus. Lichosan geht dagegen schon in der Kälte leicht in Lsg.; ein gut gereinigtes Präparat bis zu ca. 8% Licheninlsgg. sind schwach milchig, Lichosanlsgg. wasserklar. — Viscositätsbest. an sehr verd. (0,096—0,392%ig.) Licheninlsgg. zeigten ähnlich wie konzentriertere Lsgg., daß bei ca. 70° ein Maximum der Aufteilung besteht; das Lichenin strebt beim Verdünnen der wss. Lsg. dem Aufteilungszustand des Lichosans zu, dürfte ihn aber erst bei experimentell unbrauchbaren Konz. erreichen. — Fermentkinet. Verss. mit den Fermenten des Gerstenmalzes zeigten unter denselben Vers.-Bedingungen übereinstimmenden Rk.-Verlauf bei Lichenin u. Lichosan. Die Spaltung von Lichosan mit verschiedenen Fermentmengen zeigte denselben Verlauf wie die von besonders reinem Lichenin; beide Vorgänge verlaufen bis zur ca. 40%ig. Spaltung annähernd monomolekular; bis zu dieser Grenze wird durch Verdopplung der Fermentmenge auch die Spaltung in Glucose verdoppelt. Oberhalb 40% erfolgt Hemmung, vermutlich durch die entstandene Glucose. — Läßt man eine Licheninlsg. vor dem Fermentvers. einige Tage stehen, so wird sie langsamer als eine Lichosanlsg. gespalten. Diese Alterungserscheinung läßt sich auch viscosimetr. verfolgen; die Durchlaufzeiten von Licheninlsgg. werden unterhalb 65° nach längerem Stehen größer als bei frischen Lsgg.; bei u. oberhalb 65° sind die Viscositäten von frischen u. von gealterten Lsgg. gleich; nach dem Abkühlen einer auf 65° erwärmten Lsg. erhält man wieder dieselbe Durchlaufzeit, wie mit einer frischen Lsg., eine solche „entalterte“ Lsg. altert wieder wie eine frische. Die Alterung der Licheninlsg. ist also reversibel; sie läßt sich auch auf fermentativem Wege verfolgen. — Die Alterung des Lichosans ist von der des Lichenins verschieden. Die Licheninlsg. entmischt sich beim Altern, wobei die Licheningallerte niedersinkt, während die Lichosanlsg. dauernd homogen bleibt. Grad u. Schnelligkeit der Alterung ist bei beiden von der Konz. abhängig, die aber beim Lichosan ca. 10-mal so stark sein muß wie beim Lichenin, damit die Alterung überhaupt bemerkbar wird. Der Einfluß der Acidität auf die Licheninalterung ist nicht so scharf ausgeprägt wie beim Lichosan; bei $pH = 4,9$ (sauer) u. in reinem W. altert Lichenin gleichmäßig; bei $pH = 9$ (alkal. Gebiet) ist die Alterung viel schwächer, weil bei Ggw. von OH-Ionen bessere Lsg. des Lichenins eintritt. Im Gegensatz dazu zeigt Lichosan im sauren Gebiet die feinste Aufteilung u. altert äußerst wenig, während in neutraler u. alkal. Lsg. starke Alterung erfolgt. — Besondere Verss. zeigten, daß die Reassoziaton des Lichosans nicht zu einem mit Lichenin übereinstimmenden Prod. führt. Verss., auf dem Weg über den Phosphorsäureester des Lichosans zu einem dem Lichenin ähnlicheren Präparat zu gelangen, schlugen fehl, weil der H_3PO_4 -Ester in W. unl. ist. Unvollständige Phosphorylierung lieferte ein leicht l., schwach lackmussauer reagierendes Präparat, welches nach Neutralisation mit Kalk zwar fermentativ gut gespalten wurde, aber nicht ohne weiteres die Erscheinungen der

Licheninalterung zeigte. — Während nach den Röntgenunters. die Kohlenhydratmicelle des Lichens durch Assoziation aus dem Lichosan hervorgehen kann, u. die fermentkinet. Verss. die Identität der Kohlenhydrate des Kohlehydrats u. seines Bauelements beweisen, zeigen Lichenin u. gealtertes Lichosan noch einige Unterschiede, welche vielleicht auf die Beladung des natürlichen Lichenins mit speziellen Elektrolyten zurückzuführen sind. — *Lichenin*. Reinigung vgl. Original. Rein weiß. Aschengehalt 0,6%. $[\alpha]_D^{20} = +28,9^\circ$ (in 2-n. NaOH). — *Lichosan*, $C_6H_{10}O_5$. Aschefrei, ll. in W. $[\alpha]_D^{20} = +30,4^\circ$ (in 2-n. NaOH). — *Lichosanphosphorsäureester*, $C_6H_9O_4 \cdot O \cdot PO_3H_2$. Aus Lichosan u. $POCl_3$ in Pyridin bei -15° . Gelatinös, unl. in W. (LIEBIGS Ann. 460. 42—56. Berlin, Univ.) OSTERTAG.

G. Chavanne und P. Becker, *Über einige Cyclopentanderivate mit einer Seitenkette. Tertiäre Alkohole, ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe. 1-Athylcyclopentanol-(I)*. Aus Cyclopentanon u. C_2H_5MgBr . Kp.₇₆₀ 154,5—155,2°. D_{15}^{15} 0,9225. $n_D^{11,5} = 1,4556$; $n_D^{11,5} = 1,4578$; $n_\beta^{11,5} = 1,4633$; $n_\gamma^{11,5} = 1,4679$; $n_\alpha^{18,9} = 1,4524$; $n_D^{11,5} = 1,4545$; $n_\beta^{18,9} = 1,4601$; $n_\gamma^{18,9} = 1,4646$. Mol.-Refr. für $D = 33,63$. *Allophanat*, F. 169° (aus Methanol). — *1-Athylcyclopenten-(I)*. Aus Äthylcyclopentanol durch Überleiten über Al_2O_3 bei 300° oder durch Erhitzen mit bei 100° getrocknetem Al-Sulfat auf 120—130° oder mit p-Toluolsulfonsäure auf 130—140°. Kp.₇₆₀ 106,5 bis 107°. D_{15}^{15} 0,8041; D_{20}^{20} 0,8000; $n_D^{21,5} = 1,4402$; $n_D^{21,5} = 1,4429$; $n_D^{21,5} = 1,4497$. Mol.-Refr. für $D = 31,89$. F. — 123,3°. Konst. ergibt sich aus dem Vergleich mit Äthylidencyclopentan (WALLACH, LIEBIGS Ann. 365. 273 [1909]) u. aus der Oxydation mit CrO_3 in Eg., wobei *Propionylbuttersäure* (F. 51°) entsteht. — *Äthylcyclopentan*. Aus Äthylcyclopenten mit H u. Platinschwarz in Eg. Kp.₇₆₀ 103—103,2°. $D_{14,9}^{14,9}$ 0,7711; $D_{19,9}^{19,9}$ 0,7669; $n_\alpha^{18,85} = 1,4179$; $n_D^{19,1} = 1,4201$; $n_\beta^{18,9} = 1,4253$. Mol.-Refr. für $D = 32,33$. F. — 137,9°. Krit. Lösungstemp. in Anilin 38,7°. — *1-Propylcyclopentanol-(I)*. Aus Cyclopentanon u. $n-C_3H_7MgBr$. Kp.₇₆₀ 175,2—175,7°. D_{15}^{15} 0,9083; D_{20}^{20} 0,9044; $n_\alpha^{20} = 1,4515$; $n_D^{20} = 1,4540$; $n_\beta^{20} = 1,4595$. Mol.-Refr. für $D = 38,37$. Sehr zähfl., der Geruch erinnert an Branntwein aus Eozianwurzeln. *Allophanat*, F. 178°. — Als Nebenprod. entsteht viel *Cyclopentanol*. — *1-Propylcyclopenten-(I)*. Aus Propylcyclopentanol mit p-Toluolsulfonsäure bei 130—140°, zweckmäßig unter vermindertem Druck. Kp.₇₆₀ 131,5—132,5°. F. — 100,3°. D_{15}^{15} 0,8056; D_{20}^{20} 0,8015; $n_\alpha^{20} = 1,4423$; $n_D^{20} = 1,4450$; $n_\beta^{20} = 1,4516$; $n_\gamma^{20} = 1,4574$. Mol.-Refr. 36,57. Oxydation mit $KMnO_4$ liefert *Butyrylbuttersäure* (F. 34,5—35°; Semicarbazon, F. 198° [bei raschem Erhitzen] bzw. 191—192° [bei langsamem Erhitzen]), Glutarsäure, Bernsteinsäure u. wahrscheinlich ein Gemisch von Propionsäure u. Buttersäure. — Neben 1. Propylcyclopenten-(1) entsteht eine bedeutende Menge eines noch nicht näher untersuchten *KW-stoffs*, Kp. 125,7—126,5°; $n_\alpha^{20} = 1,4424$; $n_D^{20} = 1,4451$; $n_\beta^{20} = 1,4514$; $n_\gamma^{20} = 1,4569$. Vorliegen von Propylidencyclopentan ist wegen des Kp. unwahrscheinlich (Isopropylidencyclopentan, Kp. 136—137°). — *Propylcyclopentan*. Aus Propylcyclopenten mit H u. Pt. Kp.₇₆₀ 131,3—131,5°; $n_\alpha^{19,9} = 1,4245$; $n_D^{20} = 1,4266$; $n_\beta^{19,95} = 1,4319$; $D_{14,9}^{14,9}$ 0,7814; $D_{20,2}^{20,2}$ 0,7772. Mol.-Refr. 36,99. F. — 120,3°. Krit. Lösungstemp. in Anilin 45,0°. — *1-Butylcyclopentanol-(I)*. Aus Cyclopentanon u. $n-C_4H_9MgBr$ neben etwas Cyclopentanol. Kp.₇₆₀ 195,4—195,9°. $D_{14,6}^{14,6}$ 0,9022; $D_{19,6}^{19,6}$ 0,8989; $n_D^{19,15} = 1,4539$; $n_D^{19,15} = 1,4562$; $n_\beta^{19,15} = 1,4618$; $n_\gamma^{19,15} = 1,4663$. Mol.-Refr. 42,99. Riecht stark. *Allophanat*. F. 181° (aus Methanol). — *1-Butylcyclopenten-(I)*. Aus Butylcyclopentanol mit getrocknetem Al-Sulfat bei 125—130° oder mit Al_2O_3 bei 300°. Kp.₇₆₀ 157,5—158°. $D_{17,8}^{17,8}$ 0,8101; $n_\alpha^{21,2} = 1,4461$; $n_D^{21,3} = 1,4488$; $n_\beta^{21,2} = 1,4554$; $n_\gamma^{21,2} = 1,4610$. Mol.-Refr. 41,23. F. — 95,75°. — *Butylcyclopentan*. Kp.₇₆₀ 156,8 ± 0,1°; $D_{14,95}^{14,95}$ 0,7887; $D_{20,2}^{20,2}$ 0,7848; $n_\alpha^{20,55} = 1,4292$; $n_D^{20,2} = 1,4314$; $n_\beta^{20,4} = 1,4366$. Mol.-Refr. 41,64. F. — 108,2°. Krit. Lösungstemp. in Anilin 50,5°. — Krit. Lösungstemp. in Anilin für *Cyclopentan* 18°, für *Methylcyclopentan* 34,7°, für *1,1-Dimethylcyclopentan* 46°. — *1-Methylcyclopenten-(I)*. D_{15}^{15} 0,7851. — *Cyclopentanol*. Kp.₇₆₀ 140,2°. — *1-Methylcyclopentanol-(I)*. Kp.₇₆₀ 135,6°. — *1-Methylcyclopenten-(I)*. Kp.₇₆₀ 75,5°. — Die krit. Lösungstemp. in Anilin weist beim Eintritt von CH_3 in Cyclopentan einen starken Sprung auf; bei gleicher C-Zahl steigt sie mit wachsender Verzweigung. Die Dichte wird durch OH erhöht; der Einfluß von OH geht mit steigendem Mol.-Gew. zurück; bei den Cyclopentenen geht sie regelmäßig mit Verlängerung der Kette in die Höhe (Ausnahme Äthylcyclopenten, dessen D. sehr hoch ist); die Zunahme der Mol.-Refr. ist vom Cyclopentan zum Methylcyclopentan außergewöhnlich stark, vom Methyl- zum Äthylderiv. außergewöhnlich schwach. (Bull. Soc. chim. Belg. 36 [1927]. 591—604.) OSTERTAG.

Christopher Kelk Ingold und Florence Ruth Shaw, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten. XXII. Ein weiterer Versuch, den wahrscheinlichen Mechanismus der Orientierung in aromatischer Substitution zu definieren.* (XXI. vgl. C. 1928. I. 47.) Die übliche Methode der Unters. des orientierenden Einflusses einer bestimmten Gruppe beschränkt sich auf die Feststellung des Verhältnisses der gebildeten Isomeren, läßt aber die Reaktionsgeschwindigkeit außer acht. Diese nun wird in der vorliegenden Arbeit untersucht. Die Wrkg. einer orientierenden Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit wird definiert als die Zahl der Moleküle der gegebenen Verb., welche in einem kleinen Zeitelement substituiert werden, dividiert durch die Zahl der Moleküle, welche in derselben Zeit u. am selben Kohlenstoffatom substituiert wären, wenn die orientierende Gruppe gefehlt hätte. Dieses Verhältnis wird als „Aktivierungskoeffizient F'' “ bezeichnet. 1. Toluol. Toluol wird bekanntlich zu 59% o-, 4% m- u. 37% p- nitriert. Nitriert man Benzol u. Toluol gleichzeitig in homogener Lsg., so erhält man $F_{ortho} = 27,6$, $F_{para} = 34,6$ u. $F_{meta} = 2,1$, d. h. während durch die Methylgruppe die Reaktionsfähigkeit der o- u. p-Atome annähernd 30-mal verstärkt wird, ist der Einfluß auf das m-Atom nur 2-mal so stark. (Bzgl. der Berechnung muß auf das Original verwiesen werden.) 2. Benzyltrimethylammoniumsalze u. Benzoesäure. (Überwiegende m-Nitrierung.) Unter ähnlichen Bedingungen wie oben wurde lediglich das Benzol nitriert, woraus folgt, daß für die genannten Verb. der Koeffizient der m-Aktivierung ein sehr geringer Bruchteil ist, die o- u. p-Faktoren sind offensichtlich noch kleiner. 3. Halogenbenzole. (Dazugehörig Alkyl- u. Acyloxybenzole, Acyl-, Acylalkyl- u. Diacylaminobenzole, Nitrosobenzol, Phenylsulfoxyde u. Phenylthioniumsalze.) Unter Zugrundelegung der Reihe NR^+ , OR, J, Br, Cl, F ($R = \text{Alkyl}$) folgt, daß bei den Gliedern von links bis einschließlich zum Jodbenzol die Aktivierungskoeffizienten größer als 1 sind, bei Br, Cl u. F sind es fortschreitend kleiner werdende Brüche, d. h. es handelt sich im letzten Falle um o,p-Desaktivierung, verbunden mit stärkerer m-Desaktivierung. Das Schema



veranschaulicht die Verhältnisse ($I =$ induktive Elektronenspannung \rightarrow ; $T =$ tautomere oder elektromere Transformation \curvearrowright). (Journ. chem. Soc., London 1927. 2918—26. Leeds, Univ.)

TAUBE.

E. Bureš und A. Mandel-Borgmannová, *Über das 5-Brom-1,3-dimethyl-4-aminobenzol und einige seiner Derivate.* Vff. erhalten durch Einw. von Br auf 1,3-Dimethyl-4-aminobenzol unter Druck u. bei gewöhnlicher Temp. ohne Katalysator u. unter Ausschluß von Sonnenlicht das 5-Brom-1,3-dimethyl-4-aminobenzol (I). Das Entstehen dieser Verb. konnte nicht durch Anwendung von Lösungsm., Katalysatoren oder Temp.-Erhöhung verhindert werden. Die Konst. von I wird festgestellt durch Überführung in 5-Brom-1,3-dimethylbenzol, dann in 5-Brom-1,3-dimethyl-4-benzoylamino-benzol, schließlich durch Darst. der 6-Brom-2,4-dimethylbenzoesäure. Es werden verschiedene Äther u. Salze hergestellt, welche zeigen, daß I keine wesentliche Änderung der chem. Eigg. der Aminogruppe gegenüber der Ausgangssubstanz zeigt.

Versuche. 5-Brom-1,3-dimethyl-4-aminobenzol, $C_9H_{10}NBr$ (I). F. 49—50°, etwas höher als frühere Autoren. HCl-Salz der Verb. I, $C_9H_{11}NBrCl$. Weiße Nadeln, l. in sd. A., unl. in den meisten organ. Lösungsm. Sulfat, $C_9H_9O_4NBrS$. Weiße, seidenglänzende Nadeln, ll. in W. u. A. F. 183°. Pikrat, $C_{14}H_{16}O_7N_2Br$, aus Chlf. gelbe Nadelchen, F. 122°, ll. in W., A. — 5-Brom-1,3-dimethyl-4-benzoylamino-benzol, $C_{15}H_{14}ONBr$, aus I mit Benzoylchlorid. Weiße Krystallblättchen aus sd. A. F. 183°. — 5-Brom-1,3-dimethylbenzol durch Diazotierung u. Erwärmen am W.-Bad, ident. mit dem Prod. von FISCHER u. WINDAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1967); ferner durch Eingießen des Diazoniumchlorids in 25%ig. NaOH-Lsg. u. Red. mit $SnCl_2$. Kp. 206°. — 5-Brom-3-methylbenzoesäure, $C_8H_7O_2Br$, aus 5-Brom-m-xylol durch Oxydation mit HNO_3 , aus W. u. A. weiße, feine Nadelchen, F. 178°; unl. in k. W. — 5-Brom-1,3-dimethyl-4-oxybenzol, C_9H_9OBr . Aus dem Diazobenzolsulfat. Kp. 231° (etwas höher als frühere Autoren). F. +4°. Feine gelbe Nadelchen. — 5-Brom-1,3-dimethyl-4-methoxybenzol, $C_9H_{11}OBr$. Farblose, ölige Fl., Kp. 140°, unl. in W. — 5-Brom-1,3-dimethyl-4-äthoxybenzol, $C_{10}H_{13}OBr$. Farblos; ölige, stark lichtbrechende Fl., Kp. 142°, unl. in W. —

5-Brom-1,3-dimethyl-4-acetoxybenzol, $C_{10}H_{11}O_2Br$. Schwach gelbliche, ölige Fl. Kp. 257 bis 258°. Unl. in W. — **Bas. 5-Brom-1,3-dimethylbenzolquecksilberhydroxyd**, $C_8H_9O_2BrHg$ = $C_6HBr(CH_3)_2 \cdot (OH) \cdot Hg \cdot OH$. Aus 5-Brom-*asymm.-m*-xylenol in 30%ig. KOH-Lsg. mit $HgCl_2$. Grauweißes, amorphes Pulver. — **Bas. 5-Brom-1,3-dimethylbenzoldiisowismuthhydroxyd**, $[C_6H_2Br(CH_3)_2O]_2 \cdot BiOH_4 + Bi_2O_3$. Aus 5-Brom-*asymm.-m*-xylenol in w. NaOH-Lsg. durch Zutropfen von $Bi(NO_3)_3$ + gleichem Gewicht NaCl in wss. Lsg. Amorphes, graubraunes Pulver. — **4,5-Dibrom-1,3-dimethylbenzol**, $C_8H_5Br_2$. Ölige, gelbe Fl., Kp. 257°; unl. in W. — **5-Brom-1,3-dimethyl-4-benzonitril**, C_9H_8NBr . Aus A. weiße, seidengänzende Nadelchen, F. 218°, unl. in W. — **6-Brom-2,4-dimethylbenzoesäure**, $C_9H_9O_2Br$. F. 186°; große weiße, seidengänzende Täfelchen. **Na-Salz**: schneeweiße, wl., leichte Nadelchen. **Hg-Salz**: Amorphes, schweres weißes Pulver. — **Methyl-ester der 6-Brom-2,4-dimethylbenzoesäure**, $C_{10}H_{11}O_2Br$. Weiße, feine Nadelchen, F. 174°. Ll. in den meisten organ. Lösungsm. — **Äthylester**, $C_{11}H_{13}O_2Br$. Gelbe Krystallblättchen, F. 176°. — **Propylester**, $C_{12}H_{15}O_2Br$. Schwach gelbliche, seidengänzende Krystallblättchen, F. 178°. — **Isobutylester**, $C_{13}H_{17}O_2Br$. Weiße, seidengänzende Nadelchen, F. 182°. Ll. in den meisten organ. Lösungsm. — **Amylester**, $C_{14}H_{19}O_2Br$. Schneeweiße, seidengänzende, leichte Krystallblättchen, F. 181°. In den meisten organ. Lösungsm. l. (Časopis Československého Lékárníctva 7 [1927]. 257—69.) TOMASCHEK.

E. Bureš und J. Borgmann, 2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-aminobenzol und einige seiner Derivate. Durch Einw. von Cl auf in Eg. gel. 1,3-Dimethyl-4-acetaminobenzol bei gewöhnlichem Druck u. Zimmertemp. entsteht ohne Katalysator das 2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-acetaminobenzol. Vf. finden, daß dies nicht den für die arom. Amine gültigen Substitutionsgesetzmäßigkeiten folgt, u. untersuchen die Ursache, welche durch die Abschwächung des dirigierenden Substituenten durch die Acetylgruppe, ferner durch die Anwesenheit der 2 Methylgruppen im Kern u. den Einfluß des Lösungsm. bedingt wird. Es ist die bemerkenswerte Stabilisierung des *asymm.-m*-Xylidins durch Einführung von 3 Cl-Atomen in den Kern bemerkenswert, wobei sich eine Erniedrigung der Basizität dieses Amins ergibt.

Versuche. 1,3-Dimethyl-4-acetaminobenzol, $C_{10}H_{13}ON$. Aus *asymm.-m*-Xylidin mit Essigsäure. Rosa Krystallblättchen, F. 123°. — **2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-acetaminobenzol**, $C_{10}H_{10}ONCl_3$. Durch Einleiten von trockenem Cl_2 -Gas im Überschuß in die essigsäure Lsg. des *asymm.-m*-Acetylidins. Lange, schneeweiße Krystalle, F. 208,5°, im Gegensatz zu anderen Autoren, die 190—192° angeben. Unl. in W., l. in den meisten organ. Lösungsm., ausgenommen verd. A. u. Essigsäure. — **2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-aminobenzol**, $C_8H_5Cl_3N$, weiße, lange, seidengänzende Nadeln, F. 204°, in den meisten organ. Lösungsm. l., ausgenommen verd. A. u. W. — **2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-benzoylaminobenzol**, $C_{15}H_{11}OCl_3N$, aus sd. A. schwach rosa gefärbte Nadeln, F. 174 bis 175°. — **Sulfat des 2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-aminobenzols**, $C_8H_9O_4Cl_3NS$, feine Krystallnadelchen. — **Hydrochlorid des 2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-aminobenzols**, $C_8H_9Cl_4N$, weiße Nadelchen, F. 217°. — **2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-oxybenzol**, $C_8H_7OCl_3$. Aus 2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-diazobenzolsulfat in W. Weißlichgelbe Nadeln, F. 174°, andere Autoren 169°. — **2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-methoxybenzol**, $C_9H_9OCl_3$. Aus alkal. Lsg. von Trichlor-*asymm.-m*-xylenol mit Dimethylsulfat. Weiße Krystalle, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. Eg. F. 53,5°. — **Bas. Hg-Salz des Trichlor-*asymm.-m*-xylenols**. Aus alkal. w. Lsg. des Xylenols mit $HgCl_2$. Gelbbraunes, amorphes Pulver, unl. in W., A., Ä., Chlf., l. in h. Eg. **Bi-Salz**, Darst. analog Hg-Salz, $(C_8H_7OCl_3)_2 \cdot BiOH + Bi_2O_3$. Lichtgelbes Prod., unl. in W., A., Chlf. u. Bzl. — **2,5,6-Trichlor-1,3-dimethylbenzol**, $C_8H_5Cl_3$. Aus der Diazoverb. des Trichlor-*asymm.-m*-xylidins. Aus sd. A. weiße, glänzende Nadelchen, F. 179,5°. L. in Essigsäure, Ä., Bzl. u. Chlf. — **2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-benzonitril**, $C_9H_6Cl_3N$. Durch Eintropfen von 2,5,6-Trichlor-1,3-dimethyl-4-diazobenzolsulfat in eine Lsg. von $CuSO_4$ u. KCN. Weiße, seidengänzende Nadeln, F. 218°. — **3,5,6-Trichlor-2,4-dimethylbenzoesäure**, $C_9H_7O_2Cl_3$. Aus der alkoh. Lsg. des Vorhergehenden durch Kochen mit KOH. Gelbliche Nadeln, F. 191,5°. L. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. — **2,4,5,6-Tetrachlor-1,3-dimethylbenzol**, $C_8H_3Cl_4$. Durch Diazotieren der salzsäuren Lsg. von 2,5,6-Trichlor-*asymm.-m*-xylidin u. Behandeln mit Cu-Bronze. Feine Nadelchen, F. 219°, andere Autoren 210°. (Časopis Československého Lékárníctva 7 [1927]. 270—80.) TOMASCHEK.

Jaromil Sládek, Beitrag zur elektrolytischen Oxydation des Anilins. Vf. bespricht die Umwandlung des Anilins in Chinon durch elektrolyt. Oxydation bei Ggw. von H_2SO_4 bei Benutzung einer Pb-Anode, sowie den Einfluß der verschiedenen Katalysatoren, der Stromstärke, der Temp., der Anodenoberfläche u. der Quantität des Elektro-

lyten. Es zeigt sich, daß es möglich ist, das Chinon in der Lsg. im Prinzip nach der Methode von KNECHT u. HIBBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 1549. **43** [1910]. 3455) zu bestimmen, wobei das Arbeiten in äth.-alkoh. Lsg. die analyt. Methode wesentlich vereinfacht. Als bester Katalysator erwies sich V_2O_5 , wie es von den Höchster Fabriken gebraucht wird. Das Optimum der Ausbeute erhält man nach 23 Stdn., u. bei einer Temp., die 10° nicht unterschreitet, u. einer Stromdichte von 1 Amp./qdm, entsprechend einer Ausbeute von 12,6% des elektr. Stromes. Bei längerer Dauer der Oxydation verschwindet das Chinon wahrscheinlich durch Weiteroxydation. (Časopis Československého Lékárnictva **7** [1927]. 209—312.)
TOMASCHKEK.

Heinrich Rheinholdt und Rudolf Kirberg, *Über die Reduktion von Azobenzol durch Grignardverbindungen*. Schon FRANZEN u. DEIBEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38** [1905]. 2716) haben beobachtet, daß Azobenzol durch C_2H_5MgBr unter Gasentw. zu Hydrazobenzol reduziert wird, u. die Rk. — allerdings ohne Unters. des Gases — wie folgt formuliert: $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 2 C_2H_5MgBr = C_6H_5 \cdot N(MgBr) \cdot N(MgBr) \cdot C_6H_5 + C_4H_{10}$. Vff. fanden jedoch, daß das Gas nicht aus Butan, sondern aus gleichen Voll. Äthylen u. Äthan besteht, u. daß sich auf 1 Mol. Hydrazobenzol je 1 Mol. beider Gase bildet. In obiger Gleichung ist demnach C_4H_{10} durch $C_2H_4 + C_2H_6$ zu ersetzen. Analog entstehen mit C_3H_7MgBr Propylen u. Propan, mit $i-C_4H_9MgBr$ Isobutylen, Isobutan u. Diisobutyl. Aber auch CH_3MgJ u. C_6H_5MgBr wirken reduzierend, wobei sich Äthan u. Diphenyl bilden. Die beiden Reste R der Grignardverb. können sich also entweder zu R·R vereinigen oder zu $(R-H) + (R+H)$ disproportionieren. Je nach ihrer Natur überwiegt die eine oder andere Rk., oder es können auch — wie beim $i-C_4H_9$ — beide zugleich eintreten.

Versuche. Bzgl. Darst. der Grignardverb., Umsetzung derselben mit Azobenzol in besonderer Apparatur (Abbildung) u. Unters. der gasförmigen Rk.-Prodd. muß auf das Original verwiesen werden. Sämtliche Umsetzungen wurden bei $16-17^\circ$ vorgenommen. Nach Beendigung der Rk. mit Eis u. NH_4Cl -Lsg. zerlegt, ausgeäthert, äth. Lsg. eingengt, bis das meiste Hydrazobenzol auskristallisiert war, Mutterlauge u. Spüläther mit konz. HCl geschüttelt u. das durch Umlagerung gebildete Benzidinhydrochlorid in das Sulfat übergeführt. — 1. Mit 2,2 Moll. CH_3MgJ : 78% Äthan u. 46% Hydrazobenzol. — 2. Mit 3 Moll. C_2H_5MgBr : 66—67% Äthylen, 73—74% Äthan u. 65% Hydrazobenzol. — 3. Mit 3 Moll. C_3H_7MgBr : 63% Propylen, 67% Propan u. 67% Hydrazobenzol. — 4. Mit 2,2 Moll. $i-C_4H_9MgBr$: 20% Isobutylen u. 51% Hydrazobenzol, ferner Isobutan u. Diisobutyl. — 5. Mit 2,2 Moll. C_6H_5MgBr : 21% Hydrazobenzol, ferner Diphenyl. (Journ. prakt. Chem. [2] **118**. 1—13. Bonn, Univ.) LB.

R. Lepetit, G. Maffei und C. Maimeri, *Über die aus p-Phenetidin und aus p-Toluidin mit Formaldehyd in saurer Lösung erhaltenen Basen*. (Vgl. LEPETIT, MAIMERI, C. **1917**. II. 609.) Das bei der Einw. eines Mols Formaldehyd in $40\%_{ig}$ wss. Lsg. auf 1 Mol. p-Phenetidinhydrochlorid in fast gesätt. wss. Lsg. (anfangs bei 60° , dann 2 Tage bei ca. 18°) erhaltene Gemisch von Hydrochloriden verschiedener Basen wird eingehender untersucht. Außer dem bereits (LEPETIT, MAIMERI, l. c.) identifizierten Monomethylphenetidin u. der als Hauptprod. erhaltenen Base B, $C_{15}H_{20}O_2N_2$, vom F. 140° , wird die Zus. der Base A zu $C_{19}H_{20}O_3N_2$ (lange weiße Nadeln aus sd. A.; F. 146 bis 147° ; sll. in Chlf.) u. die der Base C zu $C_{19}H_{24}O_3N_2$ (dicke prismat. Krystalle aus CH_3OH u. Essigester; F. 114° ; Hydrochlorid, feine Nadeln; die Salze schmecken bitter u. haben ausgeprägte anästhet. Wrkg.) bestimmt u. in dem schwerst l. Anteil der Hydrochloride eine fünfte Base der Zus. $C_{19}H_{22}O_2N_2$ (farblose Prismen aus A., Lg. u. Bzl.; F. 132°) aufgefunden. Letztere erweist sich als ident. mit der von REVERDIN (C. **1921**. III. 782) aus Methylendi-p-phenetidin u. HNO_3 dargestellten Verb. $C_{15}H_{24}O_2N_2$ oder $C_{18}H_{22}O_2N_2$, deren Analyse aber besser auf die oben angegebene Zus. stimmt.

Deriv. der Base B, $C_{15}H_{20}O_2N_2$. Mit Acetylchlorid in Pyridin entsteht Verb. $C_{21}H_{26}O_4N_2$ (weiße Krystalle, F. $116-117^\circ$), mit Benzoylchlorid in Pyridin Verb. $C_{21}H_{30}O_4N_2$ (weiße, nadelförmige Krystalle; F. $180-181^\circ$; swl. in A.) u. Verb. $C_{26}H_{28}O_4N_2$ (farblose Prismen; F. $132-133^\circ$; ll. in b. A.), mit Dimethylsulfat Base C (s. o.), mit (Äthyljodid Verb. $C_{20}H_{26}O_2N_2$ (farblose Prismen; F. $82-83^\circ$), mit Allyljodid Verb. $C_{21}H_{28}O_2N_2$ (farblose Prismen; Hydrochlorid, F. 202°). Die letzten beiden Verb. besitzen anästhes. Wrkg. Durch Oxydation der Base B mit Luft bei 150° oder mit sd. schwefelsaurer $KMnO_4$ -Lsg. entsteht Verb. $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (farblose Nadeln aus A.; F. 210° ; ll. in Chlf.). Das Hydrochlorid der Base B gibt bei gelindem Erwärmen mit Zinkstaub in Essigsäure p-Phenetidin, Methyl-p-phenetidin u. eine Base $C_{20}H_{18}O_2N_2$ (farblose Nadeln; F. 91° ; ll. in organ. Mitteln; die Salze krystallisieren gut u. sind in W. ll.)

Analog verläuft die Rk. zwischen *p*-Toluidin u. Formaldehyd in saurer Lsg. Der krystallin. abgeschiedene Anteil der Hydrochloride liefert eine Verb. $C_{17}H_{10}ON_2$ (lange, farblose Nadeln aus A.; F. 140°; l. in Chlf., sonst swl.). Aus dem zurückbleibenden Gemisch wurden isoliert Verb. $C_{16}H_{10}N_2$ (LEPETIT, MAIMERI, l. c.; der dort angegebene F. 137° ist zu 157° zu berichtigen) (hexagonale, farblose Täfelchen aus A.; F. 158°; die Salze schmecken scharf, pfefferähnlich), *Monomethyl-p-toluidin* (Kp. 76°; Nitrosoderiv. F. 53—54°), Verb. $C_{17}H_{20}ON_2$ (farblose Krystalle aus A.; F. 97—98°, zl. in organ. Mitteln, etwas l. in h. W.); *Oxalat*, $C_{17}H_{18}N_2 \cdot C_2H_2O_4$, farblose Prismen aus A. u. W.; F. 255—259° (Zers.) u. Verb. $C_{17}H_{18}N_2$ (farblose, fadenförmige Nadeln aus A.; F. 137 bis 138°; unl. in W., sonst ll.; *Hydrochlorid*, farblose Nadeln, zl. in W.). Die Base $C_{16}H_{16}N_2$ gibt mit Dimethylsulfat Base $C_{17}H_{20}ON_2$ (s. o.) in guter Ausbeute. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 862—71. Mailand, Labor. LEPETIT-Farmaceutici.) RADT.

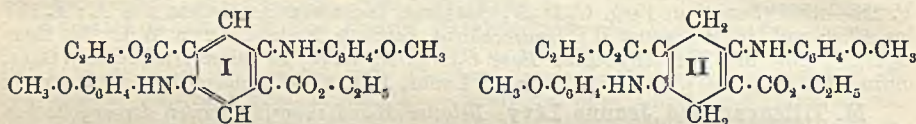
M. Tiffeneau und Jeanne Lévy, *Relative Wanderungsfähigkeiten der acyclischen Radikale bei der Semipinakolinumlagerung der Phenylalkylglykole. Ihre Beziehungen zu den Affinitätsgehalten.* TIFFENEAU, LÉVY u. WEILL (C. 1927. I. 1001. II. 1471) haben endgültig bewiesen, daß die *Phenylalkylglykole*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)RR'$, unter der Wrkg. konz. H_2SO_4 Dehydratisierung u. Semipinakolinumlagerung unter Abspaltung des sekundären OH u. Wanderung von R oder R' erleiden. Da meist nur (oder doch überwiegend) das eine der beiden Alkyle wandert, so lassen sich aus dieser Rk. die relativen Wanderungsfähigkeiten der Alkyle ableiten. Da sich ferner erfahrungsgemäß die Alkyle nach abnehmendem Affinitätsgeh. in die Reihe $i-C_3H_7$, CH_3 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, C_2H_5 , $i-C_3H_7$, $C_6H_5 \cdot CH_2$ ordnen, so lassen sich Wanderungsfähigkeit u. Affinitätsgeh. in Beziehung zueinander bringen. Bisher wurden 13 Glykole von obigem Typus untersucht. Es werden hier nur die beiden Alkyle angegeben; das bzw. die wandernden Alkyle kursiv gedruckt. 1. CH_3 , C_2H_5 ; 2. CH_3 , $i-C_3H_7$; 3. CH_3 , $n-C_4H_9$; 4. CH_3 , $i-C_3H_7$; 5. CH_3 , $n-C_3H_7$; 6. C_2H_5 , $n-C_3H_7$; 7. C_2H_5 , $i-C_3H_7$; 8. C_2H_5 , $i-C_4H_9$; 9. C_2H_5 , $n-C_4H_9$; 10. $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$; 11. C_2H_5 ($^{10}/_{10}$), $C_6H_5 \cdot CH_2$ ($^{10}/_{10}$); 12. $n-C_3H_7$, $C_6H_5 \cdot CH_2$; 13. $i-C_3H_7$, $C_6H_5 \cdot CH_2$. Daraus folgt, daß das schwächste Alkyl, Benzyl, immer wandert (11, 12, 13). CH_3 wandert nur, wenn es $i-C_3H_7$ oder $n-C_3H_7$ gegenübersteht, u. zwar im letzteren Falle nur teilweise (1—5). Abgesehen von den Fällen 7 u. 9 u. teilweise 5, in denen die stärkeren Alkyle wandern u. die noch näherer Aufklärung bedürfen, ergibt sich die Regel, daß in diesen Glykolen die Wanderungsfähigkeit der Alkyle um so größer ist, je geringer ihr Affinitätsgeh. ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 84—86.) LINDENBAUM.

Fr. Balaš und Alex. Kosík, *Katalytische Reduktion der Monoxybenzoesäuren.* Bei der Red. der wss. Lsg. der *Salicylsäure* durch H u. kolloides Pt bei 60° bildet sich als Endprod. Cyclohexanon in etwa 50%ig. Ausbeute. Der Benzolkern bleibt unter Abscheidung von CO_2 erhalten im Gegensatz zur Red. dieser Säure in Ggw. von Alkali (Na + A.). Durch analoge Red. der *m*- u. *p*-Oxybenzoesäure erhält man *Hexahydro-* oder *-p-oxybenzoesäure*. (Časopis Československého Lékárníctva 7 [1927]. 118—21. 136—38. 191—92.) TOMASCHEK.

M. Bridel und P. Picard, *Über Salicylsäureprimverosid.* Dieses in der Natur nicht vorkommende Glykosid von der Formel $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_9O_4 \cdot O \cdot C_5H_7O_4$ wird durch Verseifung seines Methylesters, des Monotropitsids (C. 1925. II. 2062), mit k. wss. KOH erhalten. Man gibt dann die berechnete Menge H_2SO_4 zu, verdampft, nimmt mit A. auf u. krystallisiert den Rückstand der alkoh. Lsg. aus Aceton um. *Salicylsäureprimverosid* bildet Nadeln, $[\alpha]_D = -61,6^\circ$ in W., nicht reduzierend, lackmussauer. Wird von Bleiessig gefällt, gibt mit Orcin u. HCl violette Färbung (Pentosek.). Wird von sd. 3,5%ig. H_2SO_4 zu Salicylsäure, Xylose u. Glykose hydrolysiert, durch Rhamno-diastase in Salicylsäure u. Primverose gespalten. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 98—99.) LINDENBAUM.

D. Migliacci, *Über die Konstitution des Succinylobernsteinsäureesters und des p-Dioxyterephthalsäureesters.* Nach einem kurzen Überblick über die bisher für Succinylobernsteinsäureester u. 2,5-Dioxyterephthalsäureester aufgestellten Konstitutionsformeln prüft Vf. die von GIBBS u. BRILL (C. 1915. II. 392) erhobene Behauptung, die bei der Darst. von Succinylobernsteinsäureester aus der Mutterlauge erhaltliche Verb. vom F. 123° sei die reine Ketoform, während das Hauptprod. vom F. 127° ein Gemisch von 90% Enol- u. 10% Ketoform des Esters darstelle. Vf. kommt zu demselben Ergebnis, wie HANTZSCH (C. 1917. II. 677): *Succinylobernsteinsäureester* ist 100%ig. Dienol, die Verb. vom F. 123° ist unreiner *p-Dioxyterephthalsäureester*, u. zwar

auf folgendem Wege: Bei der Kondensation mit *p*-Anisidin, auch unter Luftausschluß, gibt die *Verb.* vom F. 123° nur den schon bekannten (vgl. H. LIEBERMANN, C. 1914. I. 2045) *Di-p-anisidinoterephthalsäureester* (I), Succinylbernsteinsäureester den entsprechenden Dihydroester II, der durch Oxydation in I übergeht. Durch Darst. eines *N,N'*-Dibenzoats aus I, sowie durch Nachweis von akt. H nach ZEREWITINOW in II wird gleichzeitig, auch in Übereinstimmung mit HANTZSCH (l. c.), die Behauptung BRILLS (C. 1917. I. 168), *p-Dioxyterephthalsäureester* sei kein reines *Dienol*, sondern bestehe aus 90% Keto- u. 10% Enolform, widerlegt.



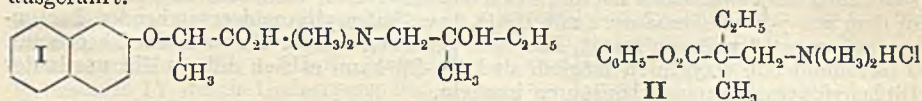
Versuche. *Succinylbernsteinsäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Bei der Darst. nach LIEBERMANN (l. c.) oder der etwas modifizierten Darst. nach VOLHARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16 [1885]. 134) läßt sich manchmal aus der alkoh. Mutterlauge ein Prod. vom F. 123—124° (s. o.) isolieren. — *p-Di-p-anisidino- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäurediäthylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2$ (II). Aus Succinylbernsteinsäurediäthylester u. *p*-Anisidin in Eg. bei 50—70° unter Luftausschluß. Ausbeute 66%. Hellviolette Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 190—191°. Swl. in A., wl. in konz. Essigsäure, l. in Bzl. u. Amylalkohol. Vermeidet man die durch Spuren von O bedingte teilweise Oxydation völlig, so wird der Ester rein weiß erhalten. — *p-Di-p-anisidinoterephthalsäurediäthylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$ (I). a) 1 g *Verb.* vom F. 123° (s. o.) in 80 cem A. wird mit 5,5 g *p*-Anisidin in 8 cem konz. Essigsäure 15 Min. unter Luftdurchleiten gekocht. Ausbeute 75%. b) 1 Mol. Ester II in wenig sd. A. wird innerhalb von 30 Min. mit 2 Atomen Jod versetzt. Ausbeute 90% Orangerote Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 171°. In organ. Lösungsmm. leichter l. als H. — *Dibenzoat* von I, $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)]_2[\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. Aus I durch Kochen mit Benzoylchlorid (15—20 Min.). Ausbeute 84%. Kleine gelblichweiße Prismen aus Bzl. + Lg. F. 220°. L. in sd. Bzl. u. sd. Nitrobenzol, sonst sehr wl.; l. in konz. HNO_3 , daraus durch W. fallbar. — *Di-p-anisidinoterephthalsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$. Durch Kochen von I in wenig A. mit 10%ig. KOH. Ausbeute fast quantitativ. Metallglänzende violette Schuppen aus sd. Nitrobenzol. F. 276° (Zers.). Swl. in organ. Lösungsmm. Na-Salz grünlichgelb; K-, Li-, Ba-Salz grünlichbraun. — *p-Di-p-phenetidino- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäurediäthylester*, $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_2$. Analog II. Ausbeute 73%. Violette Nadeln. F. 197°. Swl. in A., wl. in konz. Essigsäure, leichter in Bzl. u. Amylalkohol. — *p-Di-p-phenetidino-terephthalsäureester*, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_2$. Analog I. Ausbeute 71%. Rote Nadelchen. F. 180°. In organ. Mitteln leichter l. als der Dihydroester. — *Dibenzoat* des vorigen, $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{N}_2$. Analog dem Dibenzoat von I. Ausbeute 86%. Kleine gelblichweiße Prismen. F. 163°. Im übrigen dem obigen Dibenzoat ähnlich. — *p-Di-p-phenetidino-terephthalsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$. Analog dem Anisinderiv. Schöne violette, metallglänzende Schuppen. F. 280° (Zers.). Löslichkeit u. Salze wie beim Anisinderiv. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 914—23. Neapel Univ.)

RADT.

E. Tassilly, A. Belot und M. Descombes, *Über die Verseifung des Phenyläthylmalonsäureäthylesters durch Alkalien.* (Vgl. DUMESNIL, C. 1921. III. 463.) 1. 13,2 g *Phenyläthylmalonsäureäthylester* (I), 26 g NaOH von 36° Bé. (4 Moll.) u. 26 g W. gekocht. Völlige Verseifung nach 26 Stdn. Erhalten ca. 80% *Phenyläthylmalonsäure* (II), F. 182,5°, u. 20% *Phenyläthyllessigsäure* (III), F. 42°. Trennung mittels Bzl. — 2. Ebenso mit 26 g 95-gradigem A. statt W. Völlige Verseifung in 10 Min. Erhalten 10% II u. 90% III. Bei 30 Min. Kochdauer entsteht nur III. — 3. 13,2 g I, 5,4 g 94%ig. NaOH (1,25 Mol.), mit 75-gradigem A. aufgefüllt zu 100 cem. Nach 100 Stdn. bei Raumtemp. waren noch 2,34 g unverseift. Erhalten 6,8 g *Phenyläthylmalonsäuremonoäthylester* (IV) (Krystalle, F. 94°, unl. in W., wl. in Pae., bei 150° CO_2 abspaltend) u. 1,6 g III. Mit der doppelten Menge NaOH völlige Verseifung nach 100 Stdn. Erhalten 2,3 g II, 6,6 g IV u. 1,8 g III. — 4. 13,2 g I mit 11,2 g 84%ig. KOH-Pulver bei Raumtemp. Völlige Verseifung nach 24 Stdn. Erhalten 20% III u. 80% II. Mit nur 1,5 Mol. KOH waren nach 24 Stdn. noch 56% unverseift; der Rest bestand aus 55% IV, 20% II u. 25% III. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 149—51.) LINDENBAUM.

E. Fournau und I. Ribas, *Stereoisomerie und lokalanästhesierende Wirkung. Spaltung des Dimethylaminodimethyläthylcarbinols in seine beiden Enantiomorphen*

und Darstellung der beiden optisch aktiven Stovaine. (Vgl. C. 1927. II. 2191.) In der β -Naphthoxymethyllessigsäure haben Vff. (vgl. C. 1923. III. 842. 1924. I. 1367. 1926. I. 1939. 1927. II. 247) eine Verb. gefunden, die mit Dimethylaminodimethyläthylcarbinol gut kristallisierte Salze (I) liefert. Da das rac. Stovain (II) aus letzterer Base mit C_6H_5COCl gewonnen werden kann, ist somit eine Möglichkeit gegeben, die opt. akt. Isomeren des Stovains darzustellen. d- u. l-Stovain kristallisieren aus absol. A. in farblosen Tafeln. Die in Tabellen wiedergegebenen Unters. ihrer von der Konz. abhängigen lokalanästhesierenden Wrkg. auf die Hornhaut des Auges (Kaninchen), den Gefühls- u. Bewegungsnerv (Frosch) sind von TIFFENEAU u. REGNIER ausgeführt.



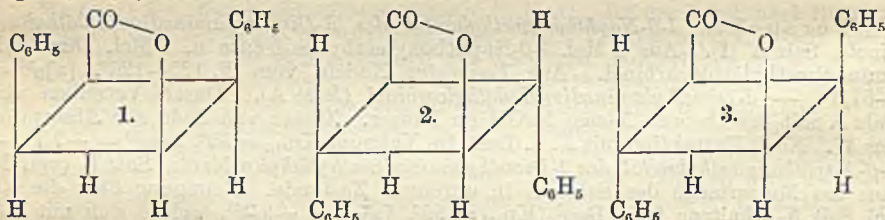
Versuche. *l*- β -Naphthoxymethylacetat des *d*-Dimethylaminodimethyläthylcarbinols, Salz A (I). Aus 1 Mol. *l*- β -Naphthoxymethyllessigsäure u. 1 Mol. Dimethylaminodimethyläthylcarbinol. Aus Essigester Nadeln vom F. 125—126°. $[\alpha]_D^{20} = -57,3^{\circ}$. — *d*-Dimethylaminodimethyläthylcarbinol (Base A). Durch Verreiben von Salz A mit der theoret. Menge NaOH im Mörser. Zusatz von Soda zur Absorption des W. Nach Extraktion mit Ä. u. Dest. im Vakuum $Kp_{15} = 55^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +7,7^{\circ}$. — *d*- β -Naphthoxymethylacetat des *l*-Dimethylaminodimethyläthylcarbinols, Salz B (vgl. I). Aus der Mutterlauge des Salzes A in unreinem Zustande. Reinigung über die wie bei Salz A erhaltene freie Base ($Kp_{15} = 55^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -3,3^{\circ}$), welche sich mit *d*- β -Naphthoxymethyllessigsäure zu Salz B verbindet. Aus Essigester F. 125—126°. $[\alpha]_D^{20} = +57,7^{\circ}$. Um die akt. Naphthoxymethyllessigsäure wieder zu gewinnen, wird die sodahaltige M. mit verd. HCl angesäuert u. der Nd. aus sd. Toluol + PAe. umkristallisiert. — *l*-Dimethylaminodimethyläthylcarbinol (Base B). Aus Salz B, analog der Base A, $Kp_{15} = 55^{\circ}$. $[\alpha]_D^{21} = -7,6^{\circ}$. — *l*-Stovain (II). Zu 1 Teil der in 4 Voll. Bzl. gel. Base A werden 2 Teile in 2 Voll. Bzl. gel. Benzoylchlorids zugesetzt. Ausfallen tafelförmiger Krystalle mit Ä. Aus absol. A. F. 186—187°. $[\alpha]_D^{21} = -8,4^{\circ}$. — *d*-Stovain (II). Durch Benzoylieren der Base B. F. 186—187°. $[\alpha]_D^{20} = +8,4^{\circ}$. — Mischschmelzpunkt des d- u. l-Stovains = 174—175°, F. des rac. Stovains. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 401—08. Paris, Inst. Pasteur.) BENCKISER.

Charles Dufraisse und Henri Moureu, Über die Tautomerie der α -Diketone. (Vgl. C. 1928. I. 334.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. sciences vgl. C. 1925. II. 1596, ferner vgl. die Bemerkung am Schluß des Ref. C. 1927. I. 1442. Nachzutragen ist: Die tiefer schm. α -Form des festen Phenylbenzylglyoxals bildet gelbe prismat. Nadeln, die höher schm. β -Form derbe, schwach gelbliche Krystalle. α ist leichter l. als β . Bei der l. c. beschriebenen Darst. wurde zuerst α erhalten. — Die Analyse des l. c. beschriebenen Sb-Salzes erfordert besondere Maßnahmen, welche genau angegeben werden. — Die Best. des beweglichen H mittels CH_3MgJ wurde modifiziert. Um jede Isomerisierung zu vermeiden, muß in der Kälte gearbeitet werden. Das feste Isomere besteht gänzlich aus α -Oxybenzalacetophenon, während das fl. Isomere große Mengen der Diketonform enthält. Letztere unterscheidet sich von den β -Diketonen, bei denen sich immer ein bestimmtes Gleichgewicht einstellt, insofern, als sie im geschlossenen Rohr nur sehr langsam in das feste Isomere übergeht. — Die Konst. des neuen Monoxims von F. 114—115° konnte nicht ermittelt werden. Ein Vers., α -Piperidinobenzalacetophenon zu oximieren, ergab unter Abspaltung von Piperidin Isonitrosobenzylacetophenon. — Das fl. Phenylbenzylglyoxal zeigt $D_{22}^{21} 1,1306$, $n_D^{22.1} = 1,5881$. Liefert mit NH_2OH ebenfalls das Monoxim von F. 114—115°. Zur Rückverwandlung in das feste Isomere zerlegt man am besten das Sb-Salz mit 40%ig. Weinsäure. Das fl. Isomere bildet sich auch durch Hydrolyse des Isonitrosobenzylacetophenons mit sd. 25%/ig. H_2SO_4 , aber nicht, wie JÖRLANDER meinte, infolge der besonderen Konst. der Isonitrosoverb., sondern nur infolge des längeren Erhitzens. — Phenylanisylglyoxal. Festes Isomeres vgl. l. c. Sb-Salz, $C_{16}H_{18}O_3Cl_2Sb$, mit $SbCl_5$ in A., orangegelbe Nadeln, F. 199—200° (bloc). Fl. Isomeres, gelbes Öl, Kp_3 211—213°, $D_{22}^{21} 1,1633$, $n_D^{22} = 1,5932$, ebenfalls sehr oxydabel. — Methylbenzylglyoxal. Festes Isomeres vgl. l. c. Mit $FeCl_3$ tiefbraun. Sb-Salz, gelbe Krystalle, F. 184—185° (bloc). Fl. Isomeres, gelbes Öl, Kp_{17} 107°, schon von v. PECHMANN u. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22 [1889]. 2132) beschrieben. Rückverwandlung in das feste Isomere über das Na-Salz oder frei-

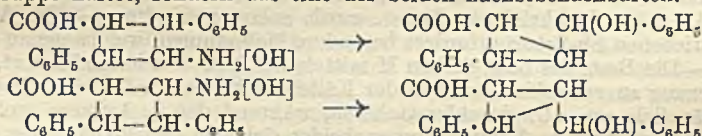
willig im Rohr während einiger Wochen. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1607 bis 1621. Paris, Coll. de France.)

LINDENBAUM.

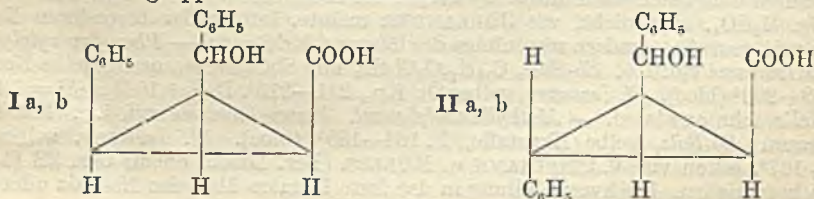
R. Stoermer und Fr. Schenck, *Der Abbau der Truxill- und Truxinsäuren*. (XIII. Mitt., z. T. mitbearbeitet von E. Pansegrau.) (XII. vgl. C. 1926. I. 3148.) Die Annahme, daß die beim Abbau der ε -Truxillsäure erhaltene Säure vom F. 172° eine 2,4-Diphenylcyclobutancarbonsäure-1 sei, trifft nicht zu. Den Anstoß zur Revision der damaligen Auffassung gab die Tatsache, daß 1. beim Abbau der β -Truxinsäure ein auch aus der γ -Truxillsäure erhaltener KW-stoff (1,4-Diphenylbutadien) isoliert wurde, u. 2. daß das beim Abbau der ε -Truxillsäure entstehende Lacton ident. ist mit dem aus β -Truxinsäure ebenfalls gewonnenen Lacton, welches letzteres feiner, wenn auch in geringer Menge, in dem aus γ -Truxillamidsäure mit HNO_2 bzw. Nitrosylbromid entstehenden Lacton-gemisch nebst 3 weiteren gesätt. Lactonen gefunden wurde. Da nach der Theorie nur 3 lactonbildende Oxysäuren möglich sind (1—3), kann es sich dabei nicht um lauter Diphenyloxycyclobutancarbonsäuren handeln.

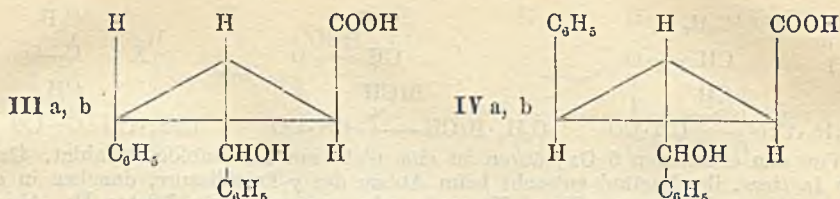


Weiterhin fehlte die Erklärung dafür, wieso Truxin- u. Truxillsäuren, deren verschiedene Struktur feststeht, in gewissen Fällen das gleiche Lacton zu liefern vermögen. Die den Lactonen zugrunde liegenden vier Oxysäuren erwiesen sich als sek. Alkohole, u. je zwei davon geben bei der Oxydation die gleiche Ketosäure. Wenn nun die Oxysäuren den Cyclobutanring enthalten würden, müßten sie verschiedene Ketonsäuren liefern. Eine Lsg. dieser Widersprüche wird gefunden, wenn man annimmt, daß beim Ersatz der NH_2 -Gruppe durch OH in den Diphenylaminocyclobutancarbonsäuren eine Ringverengung eintritt, die man sich bei Truxill- u. Truxinsäuren in verschiedener Weise vorstellen kann. Da Vff. den Nachweis zu erbringen vermochten, daß bei der Oxydation Benzoylverb. entstehen, scheiden alle Formeln aus, die prim. Carbinolgruppen enthalten, u. von den Formulierungen, die sek. Alkohole entstehen lassen, alle die, die nicht die Gruppierung $\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ aufweisen u. das Hydroxyl nicht in γ -Stellung zum Carboxyl tragen. Es zeigt sich sehr deutlich, daß das die NH_2 - oder OH-Gruppe tragende C-Atom des Vierrings nicht das gleiche ist, wie das, an dem später die OH-Gruppe haftet, sondern das eine der beiden nächstbenachbarten.



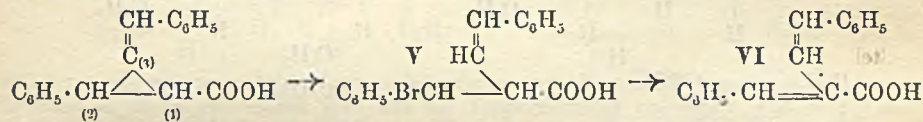
Bezeichnet man die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot$ mit dem Namen „Benzoyl“, so würden also 3-Benzoyl-2-phenylcyclopropan-1-carbonsäuren entstanden sein, die, da sie 4 ungleichartige asymm. C-Atome enthalten, in 8 Racemformen auftreten können, u. im folgenden mit Ia u. b, IIa u. b, IIIa u. b, IVa u. b bezeichnet werden. Die vier ersten sind zur Lactonbildung befähigt, während die 5., vorläufig mit IIIa bezeichnete, kein Lacton bilden kann. Die 8 Säuren erhalten folgende 4 Formeln, in denen die Formen a u. b durch die hier nicht wiedergegebene Änderung der Gruppenanordnung der sek. Carbinolgruppe zustande kommen:



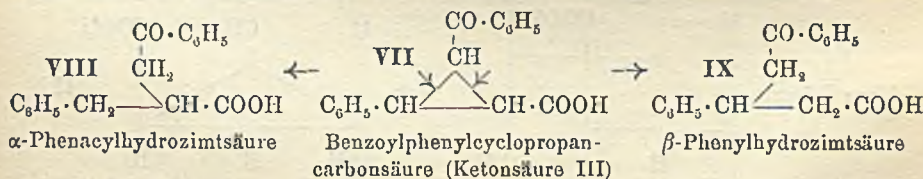


Durch Überführung der OH-Gruppe in O verschwindet die Asymmetrie des einen C-Atoms, u. aus je zweien dieser Säuren (a u. b) entstehen 4 rac. Isomere, die alle bekannt geworden sind (Ketonsäuren I—IV). Aus den Oxysäuren Ia u. Ib entsteht die Ketonsäure I, aus IIa u. IIb die Ketonsäure II, aus IIIa die Ketonsäure III, während Ketonsäure IV durch Umlagerung der Ketonsäure I mit alkoh. Kali gebildet wird. II u. III sind schon auf anderem Wege von KOHLER, CONANT u. STEELE (Journ. Amer. chem. Soc. **39** [1918]. 1404 u. **41** [1919]. 1093) aus Phenylbenzoylpyrazolincarbonsäureester bzw. 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropan-1-dicarbonensäure dargestellt worden. Vff. haben den Nachweis erbracht, daß die beiden Phenyle in den Oxysäuren durch 4 C-Atome getrennt sind u. nicht durch deren 2 oder 3, wie in den Cyclobutanformeln der Truxill- u. Truxinsäuren. Das beim Abbau der β -Truxinsäure, wie bei dem der γ - u. ϵ -Truxillsäure erhaltene 1,4-Diphenylbutadien wurde auch erhalten durch Erhitzen der Lactone Ia u. IIb, sowie der Oxysäure IIIa, ferner aus einer durch Abbau von ζ -Truxinsäure gewonnenen bromhaltigen Säure durch Erwärmen mit Sodaslg. Diese Bldg. ist sowohl mit den Cyclobutan-, als auch mit den Cyclopropanformeln zu erklären.

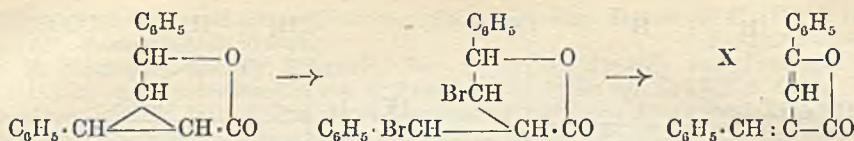
Überführung des Mylesters der Oxysäure Ia mit PBr_5 lieferte einen gebromten Ester, aus dem durch Verseifung die schon bekannte α, β -Dibenzalpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{COOH}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gewonnen werden konnte, während Red. des Esters mit Aluminiumamalgam α -Benzyl- β -benzalpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, u. katalyt. Red. α, δ -Diphenylbutan- β -carbonensäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ lieferte; Vergleich mit den auch synthet. dargestellten Substanzen ergab völlige Identität. Bei Zugrundelegung der Cyclopropanformel ist anzunehmen, daß aus der Oxysäure W. abgespalten u. durch HBr dann der Ring zwischen den Atomen 2 u. 3 gesprengt wird:



Durch katalyt. Red. der Ketonsäuren I, III u. IV wird α -Phenacylhydrozimtsäure gebildet, wodurch das Vorhandensein eines Benzoyls in der Ketonsäure bewiesen u. die Stellung der Carboxylgruppe (γ -Stellung zur Carbinolgruppe) festgelegt wird. Red. des Äthylesters der Ketonsäure III durch Zn u. Eg. führte neben α -Phenacylhydrozimtsäure auch zur Bldg. von β -Phenyl- γ -benzoyl- n -buttersäure (β -Phenacylhydrozimtsäure), hier reißt der Cyclopropanring an anderer Stelle auf als bei der katalyt. Red.:

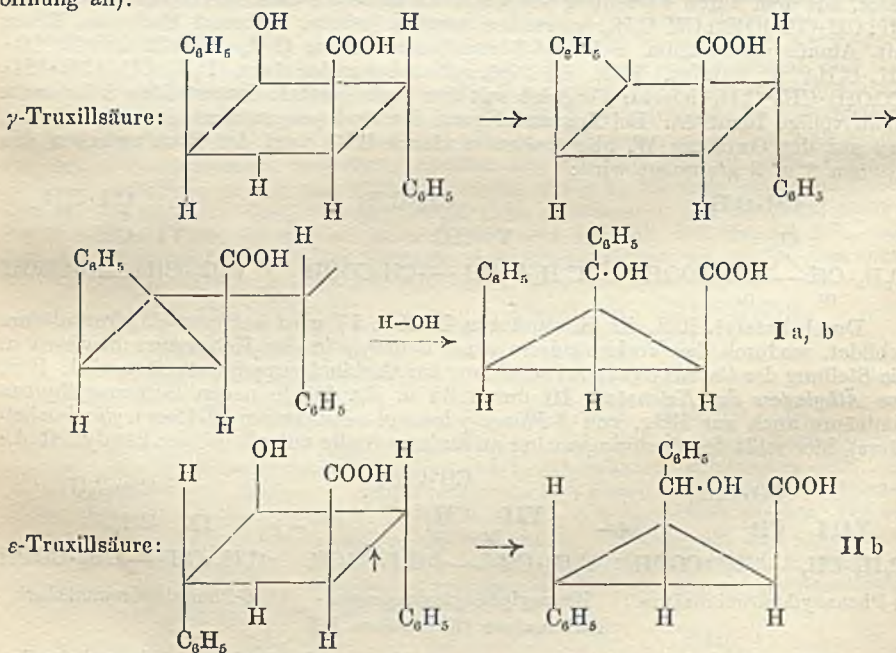


Die Ergebnisse der Reduktionsverss. sprechen für die Cyclopropanformeln u. beweisen die Trennung der beiden Phenyle durch 4 C-Atome. Trotz sorgfältigster Aufarbeitung der Reaktionsprodd. wurde von den u. zu erwartenden Oxycyclobutan-körpern nichts beobachtet. Beim Abbau der γ -Truxillsäure, der β -Truxinsäure u. a. wurde das schon von THIELE (LIEBIGS Ann. **303** [1899]. 157) beschriebene *Benzalphenylisocrotonlacton* beobachtet; es entsteht durch Einw. überschüssigen Broms auf eines der verschiedenen stereoisomeren Lactone:

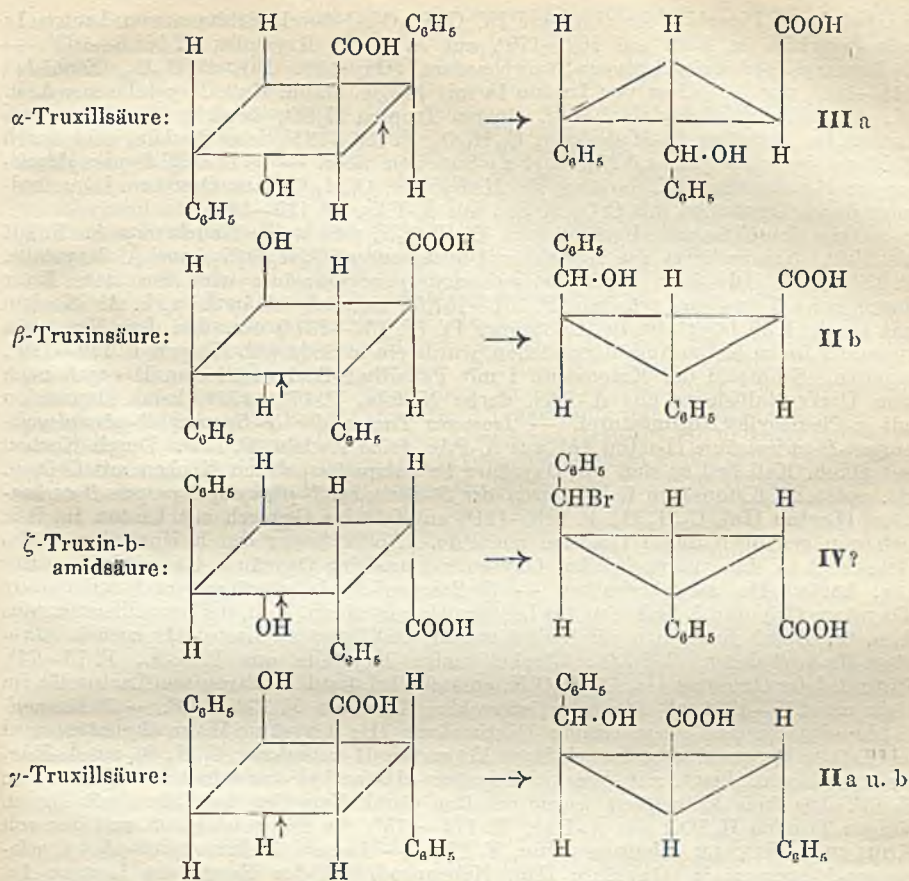


Von den erhaltenen 5 Oxysäuren ist eine nicht zur Lactonbildg. befähigt. Oxysäure Ia (bzw. ihr Lacton) entsteht beim Abbau der γ -Truxillsäure, daneben in geringerer Menge die Lactone IIa u. IIb, u. in sehr geringer Menge Lacton Ib. Abbau der ε -Truxillsäure u. der β -Truxinsäure ergab neben der dazugehörigen Oxysäure als einziges Lacton das Nr. IIb. Die nicht lactonbildende Oxysäure IIIa ist erhältlich aus Oxysäure Ia durch Behandeln mit Kali, ist aber auch darstellbar aus der α -Truxillsäure. Dagegen ist die beim Abbau der ζ -Truxin-b-amidsäure mit NOBr gewonnene Säure eine Bromsäure, die kein Lacton gibt u. wohl ein Cyclopropanderiv. darstellt, das die Gruppen CHBr u. COOH in trans-Stellung enthält. Da die Konfiguration der zu diesen Oxysäuren gehörenden Truxill- u. Truxinsäuren feststeht, kommen Vff. zu folgendem Schluß auf die Konfiguration der Oxysäuren selber:

Da die NH_2 -Gruppe am cycl. System selber haftet, wird sich unter der Einw. der HNO_2 oder NOBr Ringverengung einstellen, u. in Übereinstimmung mit den Arbeiten von MEERWEIN (C. 1919. I. 632) verläuft der Vorgang analog der Retropinakolinumlagerung des Methyl-tert.-butylcarbinols zum Tetramethyläthylen oder der des Oxycyclobutans in Cyclopropylcarbinol. Unter der Annahme, daß bei den Truxill- u. Truxinsäuren die C_6H_5 - u. COOH-Gruppen nach der Einw. der HNO_2 noch die gleiche Lage haben wie vorher, ist es möglich, daß auch der nun entstehende Cyclopropanring diese Gruppen noch in gleicher Lage enthält. Es würde sich demnach ster. der Abbau der einzelnen Säuren folgendermaßen vollziehen (der Pfeil zeigt die Stelle der Ringöffnung an):



Willkürlich ist in den Formeln nur die Stellung der Benzoylgruppe, sie ergibt sich ja aber daraus, ob lacton- oder nichtlactonbildende Säuren entstehen. Mit den beobachteten Isomerieverhältnissen steht die zwangsläufige Einstellung der C_6H_5 - u. COOH-Gruppen in voller Übereinstimmung; es wird fernerhin klar, warum zwei so heterogene Verb., wie die ε -Truxillsäure u. die β -Truxinsäure, ein u. dasselbe Lacton bilden, u. daß die Säure IIIa durch einfache Umlagerung einer COOH-Gruppe aus Ia hervorgehen kann, genau wie α -Truxillsäure aus γ -Truxillsäure. Die nicht in eine



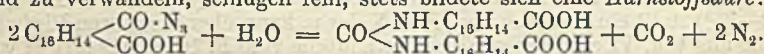
Oxysäure überführbare Bromsäure würde dann dem Typus IV angehören. Bei den Ketosäuren lagert sich durch Kali nur die Benzoylgruppe um unter Wanderung der cis- in die trans-Stellung zum Carboxyl. Wenn bei der γ -Truxillsäure die Ringöffnung an einer anderen Stelle stattfindet, so erklärt sich sehr gut, daß neben den Lactonen Ia u. b auch noch die beiden Lactone vom Typus II gebildet werden können. Durch die Erkenntnis, daß Truxill- u. Truxinsäuren sich in Cyclopropanderivv. u. andere offenkettige Säuren bekannter Struktur umwandeln lassen, sehen Vff. einen weiteren Beweis dafür, daß sie wirklich Cyclobutanderivv. sind, u. daß bei der Polymerisation der Zimtsäuren zu ihnen nicht etwa Naphthalinabkömmlinge entstehen können.

Versuche. Abbau der γ -Truxillsäure: γ -Truxillamidsäure wird mit einer $1/2$ -n. Hypochloritlg. versetzt, Temp. 35–37°. Das Alkali verseift eine geringe Menge der Amidsäure zu α -Truxillsäure. Die erhaltene 2c,4'-Diphenyl-3c-aminocyclobutan-1c-carbonsäure, $C_{17}H_{17}O_2N$, kristallisiert mit 3 Moll. H_2O , Zers. bei 195–196°, unl. in A., Chlf., A. u. Bzl., wl. in Aceton u. Methylalkohol; beständig gegen Br in Chlf. Methyl-ester der Aminosäure, $C_{18}H_{19}O_2N$, Krystalle aus Bzl. u. Lg. F. 83,5–84°. Monoacetyl-aminosäure, $C_{19}H_{21}O_3N$, durch 1-std. Kochen der Aminosäure mit Eg. oder Essigsäureanhydrid, harte Nadeln aus A. F. 236–237°. — Lacton der 3c-Benzoyl-2c-phenylcyclopropan-1c-carbonsäure (Lacton Ia). F. 133,5–134°, durch Einw. von NOBr auf die Aminosäure; daneben entsteht in geringer Menge das Tetrabromid des Diphenylbutadiens. Aus den äth. Mutterlaugen des rohen Lactons Ia gelang die Isolierung des Lactons Ha u. der Oxysäuren Ib u. IIb (große Krystalle, F. bei langsamem Erhitzen 158°, bei schnellem 170°). Lacton Ia ist unl. in k. u. h. Sodalsg.; Verseifung gelingt in 1–2 Min. mit sd. alkoh. Kali; es ist ident. mit dem aus α -Truxillamidsäure mit HNO_2 erhaltenen Lacton; durch Dest. im Vakuum geht es über in trans-trans- α, δ -Diphenyl-

α,γ -butadien. Piperidid der Oxysäure Ia, $C_{22}H_{25}O_2N$, durch Erhitzen von Lacton Ia mit Piperidin im Rohr auf 160—170°, aus A. u. W. Krystalle, F. 162,5—163°. — 3^c-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Oxysäure Ia), $C_{17}H_{16}O_3$, Zers. bei 145—146°, durch Kochen von Lacton Ia mit 10%ig. alkoh. Kali, Krystalle aus A. u. W. Kochen mit Methylalkohol u. einigen Tropfen H_2SO_4 bewirkt Rückbildg. zum Lacton Ia. Oxysäure-Ia-Methylester, $C_{16}H_{14}O_3$, F. 124—125°, feine Nadeln, geht durch Erhitzen in trans-trans- α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien über. — 3^c-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Ketonsäure I): Methylester, $C_{15}H_{16}O_3$, aus Oxysäure Ia-methylester durch Oxydation mit CrO_3 in Eg., aus Ä.-PAe. F. 115—116°.

Oxim des Ketonsäure-I-methylesters, $C_{18}H_{17}O_3N$, rein weiße Nadeln aus A. F. 201 bis 202°. Semicarbazon des Ketonsäure-I-methylesters, $C_{19}H_{19}O_3N_3$, aus Ä. Krystalle, F. 253—255°. Die freie Benzoylphenylcyclopropan-carbonsäure wird aus dem Ester durch saure Verseifung erhalten, F. 157—157,5°, ziemlich wl. in Ä. u. k. A. Kochen mit alkoh. Kali lagert sie in Ketonsäure IV (F. 136—137°) um. Bei dem Vers., ein Oxim der freien Ketonsäure darzustellen, wurde ein in Soda unl. Körper, F. 185—190°, erhalten. Schütteln der Ketonsäure I mit Palladium-Bariumsulfat u. H ergab nach dem Umkrystallisieren aus Ä.-PAe. derbe Nadeln, F. 172—173° (keine Depression mit α -Phenacylhydrozimtsäure). — Isomeres Lacton der 3^c-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Lacton Ib) aus Ä.-PAe. feine Nadeln, F. 167°. Durch Kochen mit alkoh. Kali ließ es sich zur Oxysäure Ib aufspalten; durch Kochen mit CrO_3 u. Eg. entstand Ketonsäure I. — Lacton der 3^c-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Lacton IIa), $C_{17}H_{14}O_3$, F. 120—121°, entsteht im Gemisch mit Lacton Ia, läßt sich rein gewinnen durch Umlösen aus PAe.-Ä. oder besser durch Überführung des Gemisches in die entsprechenden Oxysäuren; aus der Oxysäure IIa wird in saurer Lsg. Lacton IIa zurückhalten. — 3^c-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Oxysäure IIa), durch Verseifen des Lactons IIa mit alkoh. Kali, umkrystallisierbar aus A. u. W. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert sie Lacton IIa zurück. Oxysäure-IIa-methylester, $C_{18}H_{18}O_3$, büschelförmige Krystalle aus PAe.-Ä., F. 73—74°. Piperidid der Oxysäure IIa, $C_{22}H_{25}O_2N$, entsteht bei 4-std. Erhitzen von Lacton IIa im Rohr auf 175—190° mit Piperidin, vierckige Krystalle, F. 132—133°. — 3^c-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Ketonsäure II): Oxysäure-IIa-methylester wird mit CrO_3 u. Eg. erwärmt u. der erhaltene Ketonsäure-II-methylester, $C_{18}H_{16}O_3$, aus Ä.-PAe. umkrystallisiert, ident. mit dem aus Oxysäure-IIb-methylester erhaltenen Keton vom F. 93°. Die freie Ketonsäure wurde erhalten durch Verseifen des Esters mit Eg. u. einigen Tropfen H_2SO_4 ; aus Ä.-PAe. F. 174—175°; die Säure ist ident. mit der von KOHLER u. STEELE erhaltenen vom F. 176°. — Isomere 3^c-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Oxysäure IIb), Nebenprod. bei der Herst. des Lactons Ia, F. bei langsamem Erhitzen 158°, Zers., bei schnellem Erhitzen F. 170°, Zers. Methylester der Oxysäure IIb, Nadeln aus Methylalkohol u. W., F. 86—87°. Lacton IIb, $C_{17}H_{14}O_3$, aus der Oxysäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid; aus Ä.-PAe. oder A. u. W. Das gleiche Lacton entsteht auch beim Abbau der β -Truxinsäure. — 3^t-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Oxysäure IIIa), $C_{17}H_{16}O_3$, durch Umlagerung aus Lacton Ia durch 1-std. Kochen mit 50%ig. alkoh. Kali, aus A. u. W. F. 185—186° unter Zers. u. Bldg. von α,δ -Diphenylbutadien (F. 151—152°). Sie ist ziemlich wl. in A., Ä. u. Chlf. u. auch aus α -Truxillamidsäure über die entsprechende Aminosäure zu gewinnen. Methylester der Oxysäure IIIa, $C_{18}H_{18}O_3$, aus Ä.-PAe. Krystalle, F. 75 bis 76°. — 3^t-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Ketonsäure III), $C_{17}H_{14}O_3$, aus Oxysäure IIIa durch Oxydation mit CrO_3 in Eg., Krystalle aus verd. A., F. 153 bis 154°; sie ist ident. mit der Säure von KOHLER vom F. 147—150°. Methylester der Ketonsäure III, $C_{18}H_{16}O_3$, aus Oxysäure-III-methylester (F. 75—76°) durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. u. Erhitzen zum Sieden. Aus Ä.-PAe. Krystalle, F. 66—67°; sil. in Ä. u. Chlf., l. in PAe. Der Ester ist auch darstellbar aus Ketonsäure III mit Diazomethan. Der von CONANT u. STEELE (C. 1919. III. 793) bereits dargestellte Äthylester der Ketonsäure III (aus Ä.-PAe. glänzende Krystalle, F. 93—94°), schmilzt höher als der Methylester. Bei der Red. der Ketonsäure III mit H u. Palladium-Bariumsulfat entsteht leicht die α -Phenacylhydrozimtsäure (F. 172—173°), der Methylester derselben schmilzt bei 70°. Dagegen liefert Red. des Äthylesters der Ketonsäure III mit Zn u. Eg. neben der α -Phenacylhydrozimtsäure die β -Phenyl- γ -benzoyl-n-buttersäure (β -Phenacylhydrozimtsäure). — 3^t-Benzoxyl-2^c-phenylcyclopropan-1^c-carbonsäure (Ketonsäure IV), $C_{17}H_{14}O_3$, aus dem Methylester der Ketonsäure I durch Kochen mit alkoh. Kali, aus Ä.-PAe. weiße harte Krystalle, F. 136—137°, reduziert weder FEHLINGSsche

Lsg., noch ammoniakal. Silberlsg. *Ketonsäure-IV-methylester*, F. 66—67,5°. *Oxim der Ketonsäure IV*, aus A.-PAe. Krystalle, F. 166—167°. Red. der Ketonsäure IV ergab gleichfalls α -Phenacylhydrozimtsäure (F. 172—173°). Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert das schon von THIELE (LIEBIGS Ann. 306 [1899]. 198) dargestellte *1-Benzyl-3-phenyl- β -crotonlacton* (F. 102°). — *trans-trans- α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien*, fluoreszierende, weiße Blättchen, F. 152—153°, entsteht bei der Dest. der Lactone Ia u. IIb, durch Erhitzen des Methylesters der Oxysäure Ia, beim Schmelzen von Oxysäure IIIa u. bei der Darst. des gebromten Esters; das aus dem KW-stoff erhaltene Tetrabromid ist ident. mit dem bereits von STRAUS (LIEBIGS Ann. 342 [1905]. 240) erhaltenen Prod., aus Eg. feine Nadeln, die unter Verkohlung bei 251° schmelzen. — *1-Benzal-3-phenylisocrotonlacton*, C₁₇H₁₂O₂ (X), durch Vakuumdest. der bei der Darst. des Lactons Ia erhaltenen Rückstände, gelb gefärbte Blättchen. — Bromierung des Esters der Oxysäure Ia mit PBr₅ ergab den *gebromten Ester* C₁₈H₁₇O₂Br, aus A. u. W. F. 131—132°. Verseifung desselben mit alkoh. Kali führt zu α,β -*Dibenzalpropionsäure* (α -Benzal- γ -phenylisocrotonsäure) (VI) vom F. 169—170°; Red. mit Na-Amalgam überführt in α -Benzyl- γ -phenylisocrotonsäure. F. 125—126°. Durch katalyt. Red. geht der gebromte Ester in einen öligen Ester über, der bei der Verseifung α,δ -Diphenylbutan- β -carbonsäure liefert. — Beim Abbau der β -Truxinsäure mit NOBr in äth. Lsg. wurde ein einziges Lacton, Lacton IIb, gewonnen, daneben Oxysäure IIb u. deren *Bromwasserstoffester*, in geringer Menge entstand α,δ -Diphenylbutadien u. das gelbe Benzalphenylisocrotonlacton. Mischprobe der ungesätt. Säure vom F. 125,5° entstanden bei dem Vers., das Br in der gesätt. bromierten Säure durch H zu ersetzen, bewies völlige Verschiedenheit von der α -Benzylphenylisocrotonsäure (F. 125—126°). — *2',3'-Diphenyl-4-aminocyclobutan-1-carbonsäure*, C₁₇H₁₇O₂N, aus β -Truxinamidsäure mit 1/3-n. NaClO-Lsg. bei 38—40°, Krystalle, F. 161°, Zers. Sie ist unl. in W., A., Bzl., Ä. u. Chlf., wl. in Aceton, ll. in Essigsäure u. sehr verd. Mineralsäuren; stärkere HCl fällt ein wl. *Hydrochlorid*. Aufkochen mit Essigsäureanhydrid liefert eine *Acetylaminsäure*, C₁₉H₁₉O₃N, Krystalle aus Eg., F. 194°, wl. in Ä. Mit *Diazomethan* konnte ein aus verd. Methylalkohol in Blättchen krystallisierender Ester vom F. 127—128° isoliert werden. Der *Aminosäuremethylester*, C₁₈H₁₆O₂N, F. 64°, ist ll. in Ä., Chlf., A. u. Bzl.; meistens entstand daneben ein in Säuren u. Soda unl. Stoff vom F. 161°, wahrscheinlich ein *gemischtes Anhydrid der Aminosäure* u. vielleicht der ihr entsprechenden Oxysäure, C₃₄H₂₉O₃N; weiter wurde noch eine bei 180° schm. Verb. erhalten. — *Lacton der 3-Benzoxyl-2'-phenylcyclopropan-1-carbonsäure* (Oxysäure IIb), C₁₇H₁₆O₃, aus der Aminosäure mit NOBr u. HBr bei —5 bis —8°. *Methylester der Oxysäure IIb*, aus Ä.-PAe. große derbe Krystalle, F. 86—87°. Erhitzen des Lactons mit konz. NH₃ u. einigen Tropfen A. ergab das *Amid der Oxysäure*, F. 142°. Die neben dem Lacton der Oxysäure IIb entstehende α -Brombenzylphenylcyclopropancarbonsäure, C₁₇H₁₅O₂Br, krystallisiert aus Bzl. u. Lg. in verfilzten, spitzen Nadeln, F. 167°; der entsprechende *Methylester*, C₁₈H₁₇O₂Br, krystallisiert in Prismen u. schm. bei 112°. Red. der gebromten Säure mit Zn + Eg., HJ, Al- u. Na-Amalgam, sowie katalyt. Red. ergaben stets dieselbe *ungesätt. Säure*, C₁₇H₁₄O₂, vom F. 125—126°, ll. in A., Bzl., Chlf. u. Aceton, krystallisiert aus A. in derben Prismen, aus Bzl. u. Lg. in spitzen Nadeln. — *Hydrazinsalz der β -Truxinhydrizidsäure*, aus β -Truxinsäureanhydrid u. Hydrazinhydrat unter Eiskühlung, lieferte bei mehrstd. Erhitzen mit W. reine β -Truxinhydrizidsäure, C₁₈H₁₈O₃N₂, harte, spitze Nadeln aus Eg.-W., F. 182°, wl. in A., unl. in A., Bzl. u. Chlf. Beim Lösen der Säure in Soda u. 1/2—1-std. Erhitzen mit Benzaldehyd ergab die *Benzalhydrizidsäure*, C₂₅H₂₂O₂N₂, F. 214°, wl. in Eg., A. u. Aceton, unl. in W., Ä. u. Bzl. *Methylester der Benzalhydrizidsäure*, C₂₆H₂₁O₃N₂, aus Methylalkohol Krystalle, F. 142°, ll. in Ä., A., Aceton u. Chlf., wl. in Bzl. Das *Säurehydrazid*, C₁₈H₁₆O₂N₂, F. 106—107°, entsteht in geringer Menge aus der Hydrazidsäure beim Erwärmen mit 50%ig. HCl neben einem bimolekularen, sek. Hydrazid vom F. 250—260°. Verss., die Hydrazidsäure in ein Azid zu verwandeln, schlugen fehl, stets bildete sich eine *Harnstoffsäure*:



Aus A. umkrystallisiert, schm. dieselbe bei 224°, l. in Aceton, Bzl. u. Eg., unl. in W. Spaltung der Substanz mit HCl im Rohr lieferte ein gelbliches Pulver unbekannter Konst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2566—91. Rostock.) HILLGER.

G. Vavon und P. Anziani, *cis-trans-Isomerie und sterische Hinderung*. VI. *Untersuchung der o-Propylcyclohexanole*. (V. vgl. VAVON u. CALLIER, C. 1927. II. 813.) Zur Darst. dieser Alkohole sind Vff. vom o-Allylphenol (CLAISEN, LIEBIGS Ann. 418

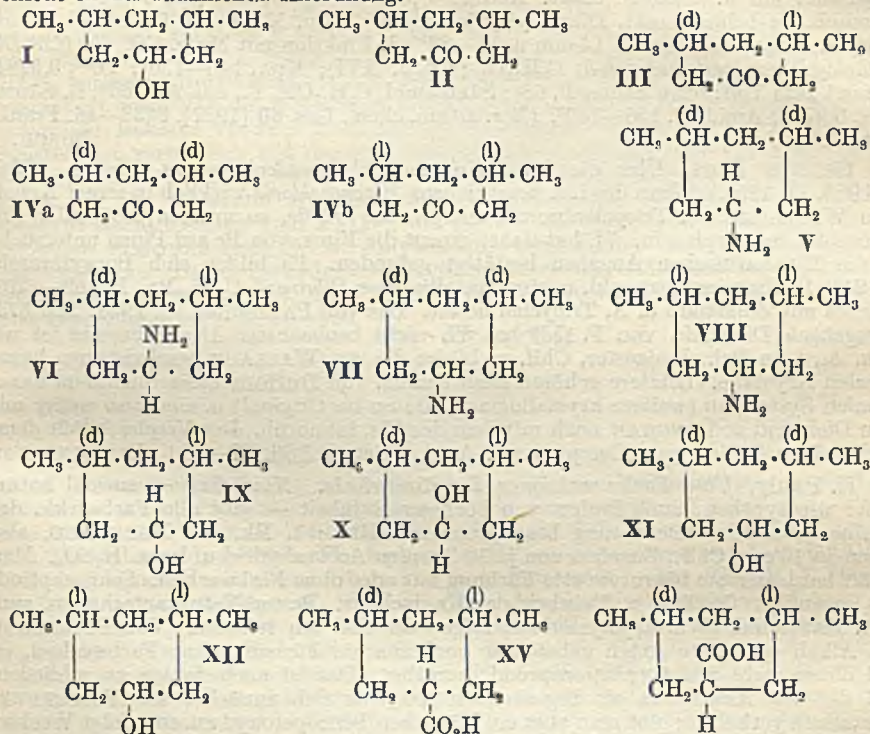
[1918]. 79) ausgegangen. 217 g wurden in 200 ccm Eg. + 6 g Pt hydriert zum *o*-Propylphenol, Kp.₁₀ 100—101°, Kp. 214—216°. — 30 g des letzteren werden in 150 ccm Eg. + 6 g Pt weiter hydriert, oder *o*-Allylphenol wird 2-mal hydriert, wobei man das ermüdete Pt durch neues ersetzt. Dabei bilden sich 25—30% Propylcyclohexan, Kp. 154°. Der Rest ist ein *cis*-Form reiches *o*-Propylcyclohexanol. Zwischenprod. ist *o*-Propylcyclohexanon, denn wenn man die Hydrierung in wss. A. in Ggw. von Semicarbazidhydrochlorid vornimmt, so entsteht als Hauptprod. *o*-Propylcyclohexylsemicarbazid (vgl. unten). — Obiges Alkoholgemisch liefert über das saure Phthalat *cis*-*o*-Propylcyclohexanol, C₉H₁₈O, Kp.₁₀ 84°, D.₄¹¹ 0,9247, n_D¹¹ = 1,4688. — *Saures Phthalat*, C₁₇H₂₂O₄. Aus dem Na-Deriv. des rohen Alkoholgemisches mit Phthalsäureanhydrid in Ä. Aus Chlf., verd. Essigsäure (mehrfach), wss. A., F. 107—108°. — *Phenylurethan*, C₁₆H₂₂O₂N. In sd. Toluol. Aus Pae., F. 97—97,5°. — *Saures Succinat*, aus Pae., dann verd. Essigsäure, F. 31—32°. — *Benzoat*, C₁₆H₂₂O₂. Aus dem Na-Deriv. u. Benzoylchlorid in Ä. Kp.₁₄ 177—178°, D.₄¹⁶ 1,0262, n_D¹⁶ = 1,5150. — *Isovalerianat*, C₁₄H₂₆O₂. Aus dem Na-Deriv. u. Isovaleriansäureanhydrid. Kp.₁₈ 138—139°, D.₄¹¹ 0,914, n_D¹¹ = 1,450. — *o*-Propylcyclohexanon, C₉H₁₆O. Aus dem rohen Alkoholgemisch mit K₂Cr₂O₇ in verd. H₂SO₄ (erst kühlen, dann Wasserbad) mit Dampf übertreiben. Nach Reinigung über das Oxim Kp.₁₃ 83—84°, Kp.₇₄₈ 198—199°, D.₄¹³ 0,9145, n_D¹³ = 1,4558. — *Oxim*, C₉H₁₇ON, aus wss. A., F. 67—68°. Darans durch Hydrierung in verd. HCl (+ Pt) β-[*o*-Propylcyclohexyl]-hydroxylamin, C₉H₁₉ON, aus wss. A., F. 64—65°; reduziert FEHLINGsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. — *Semicarbazon*, C₁₀H₁₉ON₃ aus wss. A., F. 133,5—134° (Zers.) auf dem Hg-Bad. Daraus wie vorst. *o*-Propylcyclohexylsemicarbazid, C₁₁H₂₁ON₃, aus W., dann Ä.-Bzl., F. 103—104°; *Hydrochlorid*, F. 146—148°. — *trans*-*o*-Propylcyclohexanol, C₉H₁₈O. 1. Aus *o*-Propylcyclohexanon mit Na u. A. 2. Besser aus dem Na-Deriv. des *cis*-Alkohols bei 190—200° in N-Atmosphäre (3 Stdn.). Nach Reinigung über das saure Phthalat Kp.₁₄ 90°, D.₄¹¹ 0,9160, n_D¹¹ = 1,4668, angenehm riechend. — *Saures Phthalat*, C₁₇H₂₂O₄, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. Essigsäure, dann wss. A., F. 120—121°. — *Phenylurethan*, C₁₆H₂₃O₂N, F. 69—70°. — *Saures Succinat*, C₁₃H₂₂O₄, F. 48—49°. — *Benzoat*, C₁₆H₂₂O₂, Kp.₁₅ 179—180°, D.₄¹⁶ 1,0154, n_D¹⁶ = 1,513. — *Isovalerianat*, C₁₄H₂₀O₂, Kp.₁₃ 129—130°, D.₄¹¹ 0,9131, n_D¹¹ = 1,4490. — Die Veresterungsgeschwindigkeit der Alkohole u. die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester wurden wie in der 4. Mitt. bestimmt. Der *trans*-Alkohol verestert sich etwas schneller, besonders bei 0° u. in Ggw. von H₂SO₄. Das *trans*-Phthalat wird in W. von 17, 39 u. 69° 4,7-, 3,6- u. 2,9-mal, in 75%_{ig}. A. bei 39 u. 69° 2,3- u. 2,2-mal, das *trans*-Succinat in W. bei 17° 4-mal, das *trans*-Benzoat in 75%_{ig}. A. bei 17° 3,9-mal, das *trans*-Valerianat in 75%_{ig}. A. bei 30° 2,5-mal schneller verseift als die *cis*-Ester. Die Propylgruppe verursacht also, wie zu erwarten, eine geringere ster. Hinderung als die Isopropylgruppe. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1638 bis 1649. Nancy, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

Julius v. Braun und Ernst Anton, Geruch und molekulare Asymmetrie. IV. Mitt.

Die drei 1,3-Dimethylcyclohexanone-5 und die vier 1,3-Dimethylcyclohexanole-5. (III. vgl. C. 1926. II. 2716.) Es wurden sämtliche, theoret. denkbaren Einzelindividuen, die in dem durch Hydrierung des *symm.* Xylenols entstehenden Gemisch von raumisomeren Dimethylcyclohexanolen I u. dem daraus durch Oxydation erhaltenen Gemisch von Dimethylcyclohexanonen II enthalten sein konnten, isoliert. — Die linksdrehende Base VIII wurde mit einem Drehwert erhalten, der wohl den Endwert darstellt, bei dem rechtsdrehenden Isomeren VII kamen Vff. nicht ganz bis ans Ziel; auch XI u. IVa zeigten eine kleinere Rechtsdrehung gegenüber XII u. IVb; die Geruchsdifferenz zwischen XI u. XII, IVa u. IVb ist jedoch so bedeutend, daß der geringere Drehwert von XI u. IVa für den Zweck der Unters. ohne Einfluß war. — Die durch ein pseudo-asymm. C-Atom charakterisierten zwei inakt. Basen V u. VI wurden über die Benzoylverb. getrennt; von diesen aus wurde IX u. X erhalten; der sich aus dem bei der Xylenolhydrierung entstehenden Alkoholgemisch I abcheidende kristallisierte Teil (F. unscharf 20—35°) stellt ein Gemisch von IX u. X dar u. kann über die sauren Phthalsäureester in die aus V u. VI erhaltenen Einzelbestandteile vom F. 16° u. 41° zerlegt werden. Ausgehend von V u. VI bzw. IX u. X kann man andere Isomere mit einem pseudo-asymm. C-Atom darstellen (vgl. XV u. XVI). — Geruchsunterschiede (mit WIENHAUS): Von den Alkoholen IX bzw. X riecht der vom F. 17° ausgesprochen minzig, der vom F. 41° mehr ketonartig; der Geruch der opt.-akt. Alkohole VII u. VIII ist süßlicher, ähnlich einigen Amylestern; VII riecht frischer u. kräftiger, VIII milder u. schwerer. — Das Keton III erinnert entfernt an den Geruch des Camphers bzw. des Thujons u.

sticht erheblich gegen den Geruch von IV ab, der mehr ein minziger ist; von dessen 2 Komponenten zeigt IVb eine entfernt an Isopulegon erinnernde Note, IVa erinnert an gewisse Amylester. — Unsere Geruchsnerven reagieren also auch auf feinste Unterschiede in der räumlichen Anordnung.



Versuche. Links- u. rechtsdrehendes 1,3-Dimethylcyclohexylamin-5 (VII u. VIII) wurde mittels Weinsäure (1 Tl. Basengemisch u. 1,17 Tle. d-, bzw. l-Weinsäure in 6 Tln. W.) aus dem racem. Gemisch erhalten; in 50%ig. alkoh. Lsg. wurde im 1 dm-Rohr ein Endwert von $-0,81^\circ$ bzw. $+0,60^\circ$ erhalten. — Links- u. rechtsdrehendes 1,3-Dimethylcyclohexanol-5, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (XI u. XII), aus VII u. VIII in 10%ig. essigsaurer Lsg. mit k. NaNO_2 ; Kp.₁₇ 89–90°; XII: D.₂₀ 0,9166; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -7,74^\circ$; XI: D.₂₀ 0,9146; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4,55^\circ$. — Links- u. rechtsdrehendes 1,3-Dimethylcyclohexanon-5, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (IVa u. IVb), aus den Alkoholen durch Chromsäureoxydation, Kp.₁₆ 67–68°; IVb: D.₂₀ 0,9074, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,91^\circ$, IVa: D.₂₀ 0,9083; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4,65^\circ$. — Semicarbazon von IVb, F. 189°, von IVa, F. 187–189°. — Formylverb. des Basengemisches V + VI, l. in W., F. 125°. — Die beiden inakt. 1^c,3^c-Dimethylcyclohexylamine-5, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ (V u. VI) wurden über die Benzoylverb. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}$, F. 163° bzw. 116–117° (Umkrystallisieren aus 96%ig. A.) getrennt, mit konz. HCl bei 120° im Rohr erhält man die zugehörigen Basen, beide sind inakt. u. haben F. 167°. Aus der Benzoylverb., F. 163°, erhält man die Salze der Base: Chlorhydrat, F. 235–237°, ll. in W., Pikrat, F. 205°, Acetylverb., F. 137°, Phenylthioharnstoff, F. 181°, wl. in A., aus der Benzoylverb. vom F. 116–117°: Chlorhydrat, F. 211–213°, Pikrat, F. 194–195°, Acetylverb., F. 125°; Phenylthioharnstoff, F. 165°. — Aus V u. VI entstehen mit NaNO_2 in essigsaurer Lsg. die beiden inakt. 1^c,3^c-Dimethylcyclohexanole-5 (IX u. X); ihre Trennung läßt sich mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid erreichen (in Ä. + Na + Phthalsäureanhydrid): saurer Dimethylcyclohexanolphthalsäureester, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 105–106°; der isomere Ester ist ölig, nicht ohne Zers. destillierbar, gibt aber bei der Verseifung (mit 10%ig. KOH) ein Dimethylcyclohexanol-5, F. 40–41°, daß der niedriger schm. Benzoylverb. entspricht. Der krystallisierende Ester gibt ebenso ein der hochschm. Benzoylverb. entsprechendes Dimethylcyclohexanol-5 vom F. 16–17°. — Der Alkohol vom F. 41° ist in PAe. etwas weniger ll. als der vom F. 16–17°; sein F. sinkt bei der

Dest. (Isomerisierung zum niedriger schm. Alkohol?). — Phenylurethan des Alkohols (F. 41°), $C_{15}H_{21}O_2N$, Nadeln, aus PAE., F. 96°. — Phenylurethan des Alkohols (F. 16 bis 17°), $C_{15}H_{21}O_2N$, aus PAE., F. 111°. — Die Alkohole IX u. X geben bei der Chromat oxydation ein u. dasselbe inakt. Keton: 1^c,3^c-Dimethylcyclohexanon-5 (III). — Das Gemisch der beiden inakt. Dimethylcyclohexanole IX u. X gibt in Toluol bei 0° mit PBr_3 u. Umsetzung der bei 14 mm u. 81—82° sd. Fraktion mit Mg u. CO_2 die 1^c,3^c-Dimethylcyclohexylcarbonsäuren-5, $C_9H_{18}O_2$ (XV u. XVI); Kp.₁₄ 140—150°; D.₂₀⁴ 0,9764, erstarrt zum Teil: feste Säure, F. 68°; Säureamid, $C_9H_{17}ON$, F., aus A., 160°; fl. Säure, D.₂₀⁴ 0,9776; Amid, F. 148—149°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2438—46. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

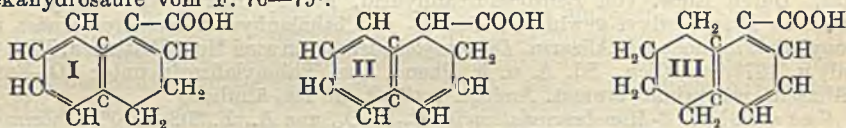
Georges Brus, *Über die kristallisierten Dihalogenderivate des Pinens*. (Vgl. C. 1925. II. 1155.) Wenn das l. c. beschriebene Pinendichlorid wirklich in seiner Konst. dem WALLACHSchen Tricyclenbromid entsprechen würde, so müßten die beiden Dihalogenide isomorph sein. Vf. hat daher erneut die Einw. von Br auf Pinen untersucht u. die WALLACHSchen Angaben bestätigt gefunden. Es bilden sich Bornylbromid (F. 94°), fl. Bromierungsprodd. u. ein kristallisiertes Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 169—170°, welches mit Zinkstaub u. A. Tricyclen liefert. Das von PARISELLE (C. 1921. III. 873) angegebene Dibromid von F. 150° hat Vf. nicht beobachtet. Das Dibromid ist wl. in k. A., l. in Bzl., Essigester, Chlf. u. bildet die von WALLACH beschriebenen hexagonalen Krystalle. Letztere gehören nach Unters. von Duffour tatsächlich dem hexagonalen System an (weitere kristallograph. Daten im Original) u. sind also weder mit dem Dichlorid von ASCHAN noch mit dem des Vfs. isomorph. Der Vergleich läßt demnach keinen Schluß zu. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 87—89.) LINDENBAUM.

H. Pauly, *Über Farbenreaktionen des Kautschuks*. Kautschuk — sowohl natürlicher wie synthet., auch Proben von höchster Reinheit — gibt alle Farbenrkk. der Sterine. Besondere Beachtung beanspruchen 2 Rkk.: 1. Rk. von BURCHARD, also Lösen in 10 cem Chlf., Zugeben von je 10 Tropfen Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 . Man erhält bordeauxrote bis rotviolette Färbung mit oder ohne Farbwechsel. Sehr empfindlich gegenüber Qualität u. Reinheit des Kautschuks. Bester Naturkautschuk u. synthet. Kautschuk (Wärmepolymerisat) zeigen die Rk. am reinsten. Von PUMMERER mit Alkali gereinigte Arten gaben nur bordeauxrote Färbung ohne Farbwechsel, so daß dieser wohl von Oxydationsprodd. herrührt. Das ist auch daraus zu schließen, daß die den Kautschuk oft begleitenden Amyrine sich zunächst wie PUMMERER-Kautschuk verhalten; gibt man aber ein Körnchen Benzoperoxyd zu, so erfolgt Wechsel über Blau nach Grün. Na-Kautschuk versagt völlig bei dieser Rk. — 2. Rk. von TSCHUGAJEW-GOLODETZ, also Lösen in Trichloressigsäure, event. unter Zusatz einer Spur Formaldehyd. Man erhält tiefviolette Färbung. Diese verschwindet auf Zusatz von W., u. der Kautschuk fällt anscheinend unverändert aus. Es scheint also Halochromie vorzuliegen. — Diese Färbungen, welche nie bei acycl. ungesätt., wohl aber oft bei diolefin. hydrocycl. KW-stoffen beobachtet worden sind, sprechen für einen cycl. Bau des Kautschuks. — Außer mit Tetranitromethan (PUMMERER u. PAHL, C. 1927. II. 2783) verbindet sich Kautschuk auch mit $SnCl_4$ (safrangelber Nd. aus Chlf.). (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 48—52. Würzburg, Privatlab.) LINDENBAUM.

Henri de Diesbach und Edmond von der Weid, *Über einige komplexe Salze der o-Dinitrile mit Kupfer und Pyridin*. (Vgl. DE DIESBACH, C. 1923. III. 1079.) Bei der Einw. von Kupfercyanür u. Pyridin auf verschiedene aromat. o-Dibromprodd. erhielten Vff. an Stelle der erwarteten Dinitrile Komplexverb. mit Cu u. Pyridin. Diese Komplexverb. sind so stabil, daß selbst beim Erhitzen kein Pyridin abgespalten wird. Die Körper sublimieren ohne Zers. Auch gegen warme konz. H_2SO_4 u. gegen konz. Alkalien sind sie unempfindlich. Von warmer, ziemlich konzentrierter HNO_3 werden die Komplexverb. zers. — Nach dieser Methode erhält man aus o-Dibrombenzol die Verb. $[C_6H_4(CN)_2 + C_5H_5N]_2Cu$, neben wenig Phthalimid; aus 1,2-Dimethyl-4,5-dibrombenzol die Verb. $[C_6H_2(CH_3)_2(CN)_2 + C_5H_5N]_2Cu$, neben 3,4-Dimethylphthalimid, Nadeln (aus A.), F. 240—241°. Daraus beim Kochen mit 25°/gig. K_2CO_3 -Lsg. 3,4-Dimethylphthalsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, Krystalle (aus sehr verd. HCl), F. 201° unter Anhydrid-bldg. Aus 1,2-Dibromnaphthalin entsteht die Verb. $[C_{10}H_6(CN)_2 + C_5H_5N]_2Cu$, neben Naphthalin-1,2-dicarbonsäureimid. Das Komplexsalz ist ein dunkelgrünes Krystallpulver, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmm. Gibt beim Schmelzen mit K_2CO_3 Pyridin, NH_3 u. Naphthalin. (Helv. chim. Acta 10 [1927]. 886—88. Freiburg, Schweiz, Univ.)

BEREND.

J. Ranedo und A. León, *Isomere der α - und β -Naphthoesäuren, die durch katalytische Hydrierung erhalten werden.* (Vgl. C. 1927. II. 1267.) Die von Vff. durch Hydrieren mit Platinoxid als Katalysator erhaltenen *Dihydronaphthoesäuren* von den FF. 138° u. 123—124° entsprechen der von SCHODER (vgl. LIEBIGS Ann. 266. 184 [1891]) nach anderer Methode gewonnenen *Δ_1 -Dihydronaphthoesäure* (I) u. der bisher noch unbekannteren *Δ_3 -Dihydronaphthoesäure* (II), deren Existenzmöglichkeit von BAEYER vorausgesagt wurde. Diese beiden Säuren sind nicht durch Ca-, Sr- oder Ba-Salze fällbar u. geben in konz. schwefelsaurer Lsg. mit einem Tropfen konz. HNO₃ intensive Rotfärbung (vgl. C. 1924. I. 318). — Wenn die Hydrierung derart ausgeführt wird, daß die Wasserstoffaufnahme der Auflösung zweier Doppelbindungen entspricht, isolieren Vff. zwei *Tetrahydronaphthoesäuren* von den FF. 146° u. 134—135°. Letztere ist vermutlich mit der von BAMBERGER u. BORDT (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 625 [1889]) gefundenen (III) ident., die Konst. ersterer ist noch nicht festgelegt. — Bei stärkerem Hydrieren der α -Naphthoesäure erhalten Vff. nur eine *Dekahydronaphthoesäure* vom F. 127°, die gleiche, die auch beim weiteren Hydrieren der nach SCHODER (mit Na u. Amylalkohol) dargestellten Tetrahydro- α -naphthoesäure entsteht. Durch Perhydrieren der β -Naphthoesäure bildet sich die von IPATIEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42. 2100 [1909]) durch Hydrieren unter Druck erhaltene Dekahydrosäure vom F. 76—79°.



Versuche. *Δ_1 -Dihydro- α -naphthoesäure*, C₁₀H₉COOH (I). Je 5 g Naphthoesäure (3 Fraktionen) werden in je 50 ccm 99—100°/ig. Essigsäure gel. u. als Katalysator je 0,5—1 g Platinoxid angewandt. Der Hydrierungsprozeß erfordert 8—9 Stdn. Aus 50°/ig. A. F. 138°. — *Säurechlorid* von I, C₁₀H₉COCl. Aus I u. einem Überschuß von Thionylchlorid, gelbliche Fl., Kp.₆₄ 205—206°. — *Säureamid* von I, C₁₀H₉CONH₂. Aus dem Chlorid mit einem Überschuß von Ammoniak. Aus CH₃OH F. 200°. — *Δ_3 -Dihydro- α -naphthoesäure*, C₁₀H₉COOH (II). Aus der Mutterlauge von I beim Verdünnen mit W. Aus 50°/ig. A. Nadeln vom F. 123—124°. — *Säurechlorid* von II, C₁₀H₉COCl. Farblose Fl. Kp.₆₆ 206°. — *Säureamid*, C₁₀H₉CONH₂. Aus CH₃OH F. 185°. — *Tetrahydro- α -naphthoesäure*, C₁₀H₁₁COOH (III). Durch Hydrieren von je 5 g α -Naphthoesäure (3 Fraktionen) die in je 50 ccm Essigsäure gel. werden. Katalysator 2,5 g Platinoxid in Fraktionen von 0,5 g. Hydrierungsdauer etwa 32 Stdn. Aus 50°/ig. A. u. dann aus Essigsäure Nadeln vom F. 146°. — *Säurechlorid* von III, C₁₀H₁₁COCl. Transparente Fl. Kp.₆₅ 190°. — *Säureamid* von III, C₁₀H₁₁CONH₂. Aus 50°/ig. CH₃OH F. 181—82°. — *Tetrahydro- α -naphthoesäure*, C₁₀H₁₁COOH. Aus der Mutterlauge von III durch Verdünnen mit W. Aus Essigsäure u. dann aus 33°/ig. A. Krystalle vom F. 134—135°, II. in Aceton, wl. in Eiswasser. — *Amid dieser Säure*, C₁₀H₁₁CONH₂. Aus CH₃OH Nadeln vom F. 176—177°. — *Dekahydro- α -naphthoesäure*, C₁₀H₁₇COOH. a) Durch Hydrieren von 13,5 g α -Naphthoesäure nach der beschriebenen Methode. Hydrierungsdauer für je 5 g 50—60 Stdn. Katalysator für jede Fraktion etwa 3 g Platinoxid. Durch mehrmaliges Kristallisieren aus 50°/ig. A. Nadeln vom F. 126°. b) Durch Hydrieren der nach SCHODER (vgl. LIEBIGS Ann. 266. 184) erhaltenen Tetrahydro- α -naphthoesäure, die Vff. durch Darst. ihres Chlorids, Kp.₅₀ 182—183°, u. ihres Amids, aus verd. A. F. 165°, identifizieren. 5 g Tetrahydro- α -naphthoesäure werden in 30 ccm Essigsäure gel. u. als Katalysator zunächst 3 g, dann noch mehrmals 0,5 g Platinoxid zugegeben. Hydrierungsdauer etwa 30 Stdn. Plättchen vom F. 126—127°. — *Chlorid dieser Säure*, C₁₀H₁₇COCl. Kp.₁₂₀ 200°. — *Säureamid*, C₁₀H₁₇CONH₂, aus CH₃OH, F. 198—199°. Das Na-Salz dieser Säure bildet mit Ca-Salzen einen Nd., während es durch Ba- u. Sr-Salze nicht gefällt wird. — *Dekahydro- β -naphthoesäure*, C₁₀H₁₇COOH. Aus je 5 g (2 Fraktionen) β -Naphthoesäure in essigsaurer Lsg. Katalysator je 3 g Platinoxid. Hydrierungsdauer etwa 50 Stdn. Plättchen vom F. 76—79°. — *Chlorid dieser Säure*, C₁₀H₁₇COCl. Gelbliche Fl., Kp.₁₈₀ 210°. — *Säureamid*, C₁₀H₁₇CONH₂, F. 145°. Das Na-Salz dieser Säure gibt mit Ca-, Sr- u. Ba-Salzen Ndd. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 421—33.)

BENCKISER.

Paul Chanussot, *Über 2-Jodfluoren.* (Vgl. C. 1927. II. 1348.) Vf. erhebt gegenüber KORCZYNSKI u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 1836) den Prioritätsanspruch auf die

Darst. des 2-Jodfluorens, 2-Jodfluorens u. von dessen Phenylhydraton, da er dieselbe schon 1924 in Südamerika bekannt gegeben hat. Er ist überrascht von der Mitt. genannter Autoren, daß die 2-Halogenfluorene nicht durch Diazork. erhältlich sein sollen. Vf. erhielt auf diesem Wege 2-Jodfluoren mit 25—30%, 2-Chlor- u. 2-Bromfluoren mit etwas besserer Ausbeute (vgl. auch COURTOT u. VIGNATI, C. 1927. I. 1835). (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1625—26.) LINDENBAUM.

Paul Chanussot, Mitteilung über 2-Chlorfluoren und sein Fluorenon. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erhielt 2-Chlorfluoren, $C_{13}H_9Cl$, aus 2-Aminofluoren durch Diazork. mit 40% Ausbeute. Blättchen aus A., F. 98°, ll. in Chlf., zl. in k. CH_3OH , A. — 2-Chlorfluorenon, $C_{13}H_7OCl$. Aus vorigem mit CrO_3 -Eg. Kanariengelbe Nadelrosetten aus A., F. 125—126°. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1626—27. Analcs Assoc. quim. Argentina 15 [1927]. 216—220. Buenos-Aires, Univ.) LINDENBAUM.

Albert Green, Aromatische Thionyl- und Chlorthionyl-derivate. III. Einige Reaktionen des Thionylalizarin. (II. vgl. C. 1927. I. 2984.) Thionylalizarin gibt mit schwachen Säuren die entsprechenden 2-Acylderiv. des Alizarins (Essigsäure, Phenyl-essigsäure, Phenoxyessigsäure, Zimtsäure, Benzoesäure, o-Toluylsäure, m- u. p-Brombenzoesäure); stärkere Säuren geben Alizarin (Dichlor- u. Trichloressigsäure u. Dibromessigsäure). Monochloressigsäure liefert ein Gemisch von Alizarin u. Monochloracetat. Durch Einw. von Benzoesäureanhydrid, Benzoylchlorid oder Acetylchlorid lassen sich Diacylderiv. gewinnen. Succin- u. Phthalanhydrid reagieren weder mit Thionylalizarin, noch mit Alizarin. Dibenzoalylalizarin ist in zwei Modifikationen, FF. 160° (labil) u. 187° erhältlich. Sd. A. u. h. Phenol zers. Thionylalizarin unter SO_2 -Entw. zu Alizarin, mit primär arom. Aminen verläuft die Rk. ähnlich.

Versuche. 2-Monobenzoylalizarin, $C_{21}H_{12}O_6$, aus A., F. 208—210°. Dibenzoalylalizarin, $C_{25}H_{16}O_6$, aus Nitroblz., F. 160° (labile Form), nach einer Woche entsteht in Berührung mit der Mutterlauge die stabile Form von F. 187°. Phenylacetylalizarin, F. 165°; Phenoxyacetylalizarin, F. 179°; Cinnamoylalizarin, F. 209°; o-Toluoylalizarin, F. 192°; m-Brombenzoalylalizarin, F. 214°, u. p-Brombenzoalylalizarin, F. 195°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2930—32. Aberystwyth, Univ. von Wales.) TAUBE.

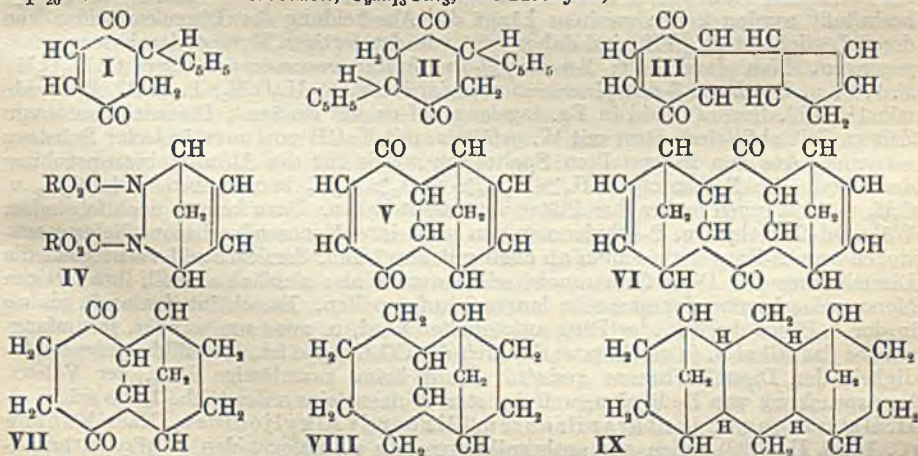
André Meyer, Über die katalytische Rolle des Quecksilbers bei der Sulfonierung des Anthrachinons. Kurze Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1926. II. 2807. 1927. I. 2421. Es ist nichts Wesentliches hinzuzufügen. In dem 1. Ref. muß es statt 0,5% $HgSO_4$ 5%, in dem 2. Ref. statt 17% unverändertes Chinon 19,6% heißen. Es wird auch auf die Arbeiten von COPPENS (C. 1926. I. 1806) u. FIERZ-DAVID (C. 1927. I. 2418) verwiesen. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1627—38. Caen, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

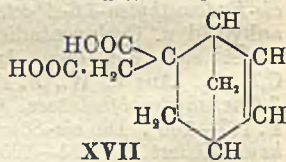
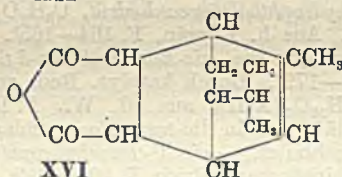
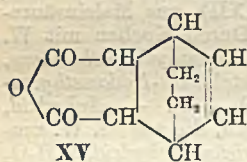
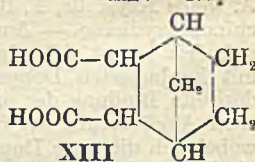
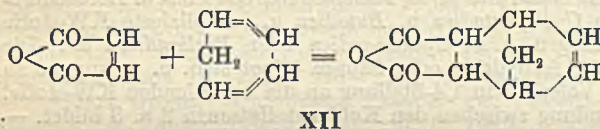
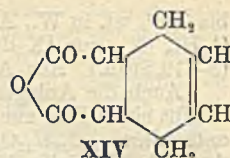
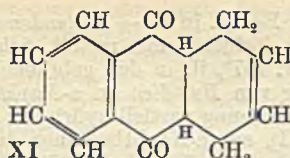
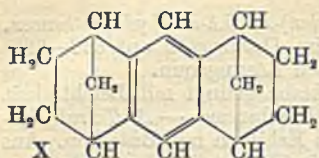
Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. I. Mitt. Anlagerungen von „Di-en“-Kohlenwasserstoffen. Es wird gezeigt, daß die Auffassung ALBRECHTS (LIEBIGS Ann. 348 [1906]. 31; Diss. München 1902) der Anlagerungsprodd. von Cyclopentadien an p-Chinon als I u. II, sowie die von STAUDINGER (Die Ketene, Stuttgart 1912. 59. Anm. 2) als III beide nicht richtig sind. Cyclopentadien vermag sich ganz anders, nämlich unter Einlagerung einer Methylenbrücke, anzulagern, wie von DIELS, BLOM u. KOLL (C. 1925. II. 823) bei den Azoestern gezeigt wurde, wo sich ein N,N'-Dicarboxäthylendomethylentetrahydropyridazin (IV) bildet. In diesem Sinne, nämlich als „Endomethylen“-Verb. faßt Vf. die Anlagerungsprodd. des Cyclopentadiens an Chinon als V u. VI auf. Cyclopentadien-chinon erscheint danach als Endomethylenderiv. eines hydrierten α -Naphthochinons u. Dicyclopentadienchinon als Abkömmling eines hydrierten Anthrachinons, dem 2-Methylenbrücken eingebaut sind.

Endomethylen-1,4-dioxo-5,8-dekahydronaphthalin, $C_{11}H_{14}O_2$ (VII), durch katalyt. Hydrierung des schon von ALBRECHT dargestellten, bei 34—35° schmelzenden Red.-Prod. von Cyclopentadienchinon. Aus PAe., F. 56—57°, ll. in A. u. Ä., wl. in k. PAe. u. Ligroin. — Dioxim, aus h. A., F. 217—218° (Zers.). — Endomethylen-1,4-dekalin, $C_{11}H_{18}$ (VIII), durch Red. von VII nach CLEMMENSEN. Der KW-stoff stellt eine wasserklare, bewegliche Fl. von charakterist. Terpengeruch vor. Kp.₁₅ 84—85°, Kp.₂₂ 91°. Mit der Bldg. dieser Verb. hat die Hydrierung des Cyclopentadienchinons ihr Ende erreicht, während sie, wenn Formel I richtig wäre, zu einem KW-stoff $C_{11}H_{20}$ führen müßte. — Di-(endomethylen)-1,4,5,8-tetradekahydroanthracen, $C_{16}H_{24}$ (IX). Durch Hydrierung von VI entsteht eine Tetrahydroverb., wobei die beiden Doppelbindungen aufgelöst werden. Wird diese Verb. nach CLEMMENSEN reduziert, so bildet sich IX. Der KW-stoff ist ein wasserklares, dickliches Öl von terpenartigem Geruch, Kp.₁₆ 157

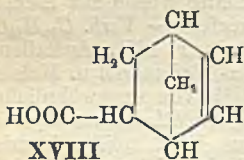
bis 159°, wl. in W., A. u. Eg., ll. in Ä. — *Di-(endomethylen)-1,4,5,8-octahydroanthracen*, $C_{16}H_{18}$ (X), aus IX durch Erhitzen mit metall. Selen im Quarzgefäß auf 360—380° (8—10 Stdn.) Aus A., F. 157°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsm.

Auch die Anlagerung von *Butadien* an α -*Naphthochinon* gelingt mit Leichtigkeit u. gibt einen Weg zur Gewinnung partiell hydrierter Anthrachinone. — Δ^2 -*Tetrahydroanthrachinon*, $C_{14}H_{12}O_2$ (XI), aus α -*Naphthochinon* durch Erhitzen mit *Butadien*. Aus A. weiße Krystalle, F. 102—103°. Die Verb. läßt sich mit Chromtrioxyd zum Anthrachinon oxydieren. — Auch *Maleinsäureanhydrid*, *Maleinsäure*, *Citracon*- u. *Itaconsäureanhydrid* lagern sich glatt an *Cyclopentadien* u. *Butadien* u. komplizierte KW-stoffe mit konjugierten Doppelbindungen, z. B. *Cyclohexadien* oder *Phellandren*, an. Die doppelte Bindung der ungesätt. Kohlenhydrate oder Säuren öffnet sich, u. es kommt zu einer Angliederung der freien Valenzen in 1,4-Stellung an die betreffenden KW-stoffe, wobei sich die neue Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 u. 3 bildet. — *cis-Endomethylen-3,6- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid*, $C_8H_8O_3$ (XII), aus *Maleinsäureanhydrid* u. *Cyclopentadien*. Aus h. Ligroin, F. 164—165°. Durch Kochen mit W. bildet sich aus dem Anhydrid die *cis-Endomethylen-3,6- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure*, $C_8H_{10}O_4$. Aus h. W., F. 177—179°. Durch katalyt. Red. entsteht *cis-Endomethylen-3,6-hexahydrophthalsäure*, $C_8H_{12}O_4$ (XIII), aus sd. W., F. 160—161°. — *Anhydrid*, F. 167—168°. Die *cis-Säure* läßt sich in die *trans-Form* umlagern, die aus sd. W. umkrystallisiert, bei 194—195° schmilzt. — *cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid*, $C_8H_8O_3$ (XIV), aus *Butadien* u. *Maleinsäureanhydrid*; F. 103—104°. Durch Kochen mit W. entsteht die *cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure*, $C_8H_{10}O_4$, als glänzendweiße Krystallmasse, aus W., F. 166°. — Katalyt. Red. gibt *cis-Hexahydrophthalsäure*, $C_8H_{12}O_4$, F. 191°, wie VON BAEYER angibt (LIEBIGS Ann. 258 [1890]. 215). Die Säure wurde zur Sicherstellung ihrer Struktur verschiedenen bekannten Rkk. unterworfen. — *Verb. $C_{10}H_{10}O_3$* (XV), aus $\Delta^{1,3}$ -*Dihydrobenzol* u. *Maleinsäureanhydrid*; aus Ligroin, F. 147°. Auffallend ist die Beständigkeit gegen sd. W. *Verb. $C_{14}H_{16}O_3$* (XVI), aus α -*Phellandren* u. *Maleinsäureanhydrid*. Aus sd. Methylol große, glasglänzende Krystalle von ungewöhnlicher Schönheit, F. 126—127°. — *Methyl-1-endomethylen-3,6- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid*, $C_{10}H_{10}O_3$, aus *Citraconsäureanhydrid* u. *Cyclopentadien*. Aus Paë. weiße, körnigkrystallin. Substanz, F. 138°. — *Endomethylen-2,5- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure-1-carbon-1-essigsäure*, $C_{10}H_{12}O_4$ (XVII), aus *Itaconsäureanhydrid* u. *Cyclopentadien* über das *Anhydrid*, $C_{10}H_{10}O_3$ (F. 53—54°). Die freie Säure bildet weiße, gut ausgebildete Krystalle, F. 150 bis 151°. — *Endomethylen-2,5- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure*, $C_8H_{10}O_2$ (XVIII), aus *Acrylsäure* u. *Cyclopentadien*, Kp.₂₂ 132—134°. Die Säure bildet ein farbloses Öl von unangenehmem Geruch, erstarrt im Eisschrank zu einer weißen, krystallin. M., die bereits bei Handwärme schm. — *Endomethylen-2,5-hexahydrobenzoesäure*, $C_8H_{12}O_2$, durch katalyt. Red. der vorigen Verb.; farbloses Öl, Kp.₁₃ 125—127°, erstarrt in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse. Aus sd. Acetonitril, massive Krystalle, F. 62—63°. — *Endomethylen-2,5-tetrahydro- Δ^3 -benzaldehyd*, $C_8H_{10}O$, aus *Acrolein* u. *Cyclopentadien*; farbloses, lichtbrechendes Öl von anhaftendem, an Valeraldehyd erinnerndem Geruch, Kp.₂₀ 70—72°. — *Semicarbazon*, $C_8H_{13}ON_3$, aus Methylol, F. 162°. — 2 Moll. des Alde-





hyds kondensieren sich mit 1 Mol. Cyclohexanon zur Verb. $C_{22}H_{26}O$, aus wss. Methylol, F. 105°. — *Endomethylen-2,5-hexahydrobenzaldehyd*, $C_8H_{12}O$, aus dem Tetrahydroaldehyd durch katalyt. Hydrieren, Kp.₇₅ 75—76°. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}ON_3$, F. 141—142°. — Das Kondensationsprod. mit *Cyclohexanon*, $C_{22}H_{30}O$, schm. bei 101—102°. — Δ^3 -*Tetrahydrobenzaldehyd*, $C_7H_{10}O$, aus *Acrolein* u. *Butadien*; farbloses, lichtbrechendes Öl, Kp.₁₃ 51—52°. Der Aldehyd neigt zur Polymerisation. Der Aldehyd ist schon von W. SOBIECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 1040) nach einem umständlichen, wenig ergebnissen Verf. gewonnen worden. — *Semicarbazon*, $C_9H_{13}ON_3$, F. 153—154°. Durch katalyt. Red. des Semicarbazons bildet sich das schon bekannte *Hexahydrobenzaldehydsemicarbazon*, $C_8H_{15}ON_3$, F. 174—175°. Daraus wird mit Oxalsäure der ebenfalls bekannte *Hexahydrobenzaldehyd*, F. 158°, gewonnen. (LIEBIGS Ann. 460. 98—122.) FIEDLER.



K. v. AUWERS und H. DÜSTERDIEK. *Über einige Versuche zur Bestimmung der Valenzbeanspruchung von Alkylen*. I. Aufspaltung von 2-Alkylcumaranon. V. AUWERS u. WEGENER (C. 1924. I. 1189) zeigten, daß 2-Alkylcumarone durch Semicarbazid mit verschiedener Geschwindigkeit zu Disemicarbazonen aufgespalten werden, u. vermuteten, daß dies mit der Valenzbeanspruchung der Alkyle zusammenhänge. Das Verf. besitzt jedoch 2 Fehlerquellen. Erstens geht der Ringsprengung die Bldg. eines Monosemicarbazons voraus, deren Geschwindigkeit ebenfalls vom Alkyl beeinflusst werden kann; zweitens hängt die Abscheidung der Disemicarbazone von deren Löslichkeit ab. Vff. sind daher jetzt von den fertigen Monosemicarbazonen ausgegangen. Neu dargestellt: 2-*n*-Propyl-5-methylcumaranonsemicarbazon, $C_{13}H_{17}O_2N_3$, F. 179°, u. 2-*n*-Butyl-5-methylcumaranonsemicarbazon, $C_{14}H_{19}O_2N_3$, F. 204°. Es wurde mit $1\frac{1}{4}$ Mol. Semicarbazid in Eg. tagelang auf ca. 45° erwärmt, Disemicarbazon von Zeit zu Zeit abfiltriert, Rest mit W. gefällt u. mit NaOH von unveränderter Substanz getrennt. Aus den festgestellten Spaltungen würde für die Affinitätsbeanspruchung der Alkyle die Reihenfolge $CH_3 > C_2H_5 > C_4H_9 > C_3H_7$ hervorgehen, d. h. C_2H_5 u. C_3H_7 würden gegen früher ihre Plätze vertauscht haben. Dazu kommt noch folgendes:

Während 2-Methyl- u. 2-Äthylcumaranon durch die Monosemicarbazone liefern, entstehen vom 2-Propylcumaranon ab auch mit nur 1 Mol. Semicarbazid vorwiegend die Disemicarbazone. Diese Cumarone selbst werden also ziemlich schnell, ihre fertigen Monosemicarbazone dagegen sehr langsam aufgespalten. Es scheint demnach, als ob in der 1. Phase der Rk. der Ring aufgespalten wird, u. zwar um so eher, je umfangreicher das Alkyl u. je geschützter dadurch die CO-Gruppe ist. Die Bildungsgeschwindigkeit der Disemicarbazone gestattet somit keine zuverlässige Best. der Valenzbeanspruchung von Radikalen, weil das ster. Moment eine wesentliche Rolle spielt. — II. Umsetzung von anthranilsaurem Silber mit Alkyljodiden. Nach KÄRRER (C. 1919. III. 492) sollen aus anthranilsaurem Ag u. Halogeniden N-Alkylanthranil-

säuren u. Anthranilsäurealkylester in wechselnden Mengen entstehen, abhängig nur von der Art des Halogenids. Es schien daher möglich, aus dieser Rk. Aufschluß über die Valenzbeanspruchung von Alkylen zu erhalten. Zur Verwendung kamen CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ u. $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$. Es wurde sowohl in Toluol wie in Ä. gearbeitet. Bei allen Verss. wurden hauptsächlich die N-Alkylanthranilsäuren erhalten; ein Zusammenhang zwischen Natur des RJ u. Rk.-Verlauf besteht nicht. Dies ist offenbar damit zu erklären, daß die Anlagerung des RJ an das NH_2 schneller vor sich geht als der Umsatz mit dem Ag. — III. N-Alkylderivv. des Indazols. Aus früheren Unterss. über die Alkylierung des Indazols (C. 1921. III. 1240. 1924. II. 1192. 1925. II. 1159) hatten sich Anzeichen dafür ergeben, daß auch die Valenzbeanspruchung der eintretenden Radikale eine Rolle spielt, indem solche mit geringem Affinitätsbedürfnis die 1-Stellung bevorzugen. Verss. mit weiteren Halogeniden unter verschiedenen Bedingungen haben folgendes ergeben: 1. Erhitzen der Komponenten für sich. Äthylenbromhydrin liefert bei 120—125° fast nur, Cinnamylbromid bei 130° nur 2-Deriv. 2. Erhitzen in Ggw. von NaOC_2H_5 oder NaOCH_3 auf 80—100°. n-Butyl- u. Isoamylbromid liefern gleiche Mengen 1- u. 2-Deriv., dagegen Cinnamylbromid, o- u. p-Nitrobenzylchlorid vorwiegend 1-Deriv. 3. Aus dem Ag-Salz in Ä. n-Butyljodid reagiert erst bei 100° u. liefert fast nur 1-Deriv. Cinnamyl-, o- u. p-Nitrobenzyljodid reagieren bei Raumtemp. Die beiden letzteren liefern nur, ersteres fast nur 1-Deriv. Durch diese Verss. werden die früheren Ergebnisse bestätigt.

Versuche. 1-Methyl-2-n-butylindazoliumjodid, F. 176—177° (früher 175°). — 1-Methyl-2-isoamylindazoliumjodid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}$, seidige Nadelchen aus absol. Ä., F. 155°. — 1-Isoamyl-2-methylindazoliumjodid, F. unscharf 125°. — 2-[β -Oxyäthyl]-indazol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Nach ca. 6-std. Erhitzen mit NaOH fallen, aus HCl + NaOH umfallen, dest. Kp.₁₃ 170—185°. Daraus in Ä. hauptsächlich wl. Pikrat von F. 134° u. wenig ll. Pikrat von F. 113—114°. Aus ersterem genannte Base, Schuppen aus Pae., F. 102°, ll. Man erhält dieselbe schneller, wenn man mit Äthylenchlorhydrin 3 Stdn. auf 160—170° erhitzt, Chlorhydrin abdest., mit NaOH verreibt u. aus Toluol umkrystallisiert. Konst.-Beweis: Durch Kochen mit HJ (D. 1,7) u. P entsteht 2-[β -Jodäthyl]-indazol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{J}$, silberige Schuppen aus Bzn., F. 70°, daraus mit Zinkstaub in sd. Eg. 2-Äthylindazol (Pikrat, F. 154°). — 1-Methyl-2-[β -oxyäthyl]-indazoliumjodid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{J}$, Krystalle aus absol. Ä., F. 139°. — 2-Cinnamylindazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, Nadeln u. Blättchen aus Ä., F. 103°, ll., in HCl leichter l. als das 1-Isomere. Pikrat, F. 167°, wl. in Ä. — 1-Cinnamylindazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, Nadeln aus CH_3OH , F. 86—87°, ll. Pikrat, aus CH_3OH , F. 127,5 bis 128,5°, ll. in Ä. — 1-Cinnamyl-2-methylindazoliumjodid, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J}$, Nadelchen aus verd. Ä., F. 172°. — Trennung der o-Nitrobenzylindazole mittels HCl-Gas in Ä. Das 2-Deriv. (l. c.) fällt sofort aus. 1-[o-Nitrobenzyl]-indazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, aus CH_3OH , F. 80—82°. — Trennung der p-Nitrobenzylindazole mittels der Pikrate. 2-Deriv. (l. c.) schwerer l. 1-[p-Nitrobenzyl]-indazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, perlmutterglänzende Blättchen aus CH_3OH , F. 122°. Pikrat, schwefelgelbe Nadelchen, F. 133°. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 53—66.)

LINDENBAUM.

K. v. Auwers und H. Kleiner, Vermischte Beobachtungen über Indazolderivate. 1. Bz-Substitutionsprodd. Von konz. HNO_3 wird Indazol glatt zum bekannten 5-Nitroindazol (aus W., F. 208°) nitriert. — Bei der Sulfonierung entsteht eine Sulfonsäure, deren Konst. nicht sicher ermittelt werden konnte. Sie liefert in der Kalischmelze ein Oxyindazol, das mit keiner der bekannten Verbb. ident. ist u. auch nicht durch Synthese identifiziert werden konnte. Es muß das 5- oder 7-Deriv., wahrscheinlich ersteres, vorliegen. — Übertragung der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ auf Indazol oder 2-Äthylindazol gelang nicht. — 2. Indazylfettsäuren. v. AUWERS u. ALLARDT (C. 1926. I. 1648) haben eine β -Indazypropionsäure dargestellt, deren Konst. noch nicht feststeht. Vff. haben Indazol mit β -Chlorpropionsäureester in NaOC_2H_5 -Lsg. kondensiert u. beide isomere Indazypropionsäureester erhalten. Nur der eine bildet ein Pikrat, u. die zugehörige höher schm. Säure ist mit der bereits bekannten ident., also wahrscheinlich das 2-Deriv. Die Entscheidung gelang durch Synthese aus 2-[β -Oxyäthyl]-indazol (vorst. Ref.), indem man das OH gegen Br u. CN austauschte u. das Nitril verseifte, wobei die bekannte Säure resultierte. — Da α -Indazylfettsäuren bei höherer Temp. in CO_2 u. Alkylindazole zerfallen, wurden Säuren vom Typus I. mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5 u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$ dargestellt u. geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen der Natur von R u. obigem Zerfall besteht.

In der Tat spaltet die 1. Säure, wie zu erwarten, merklich schwerer CO_2 ab als die 2.,

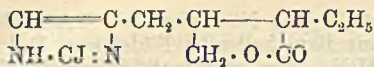
aber die 3. Säure, welche nach der üblichen Valenzverteilung die beständigste sein sollte, verliert bereits bei der Verseifung ihres Esters CO_2 . Der Beständigkeitsgrad dieser Säuren hängt also noch von anderen Faktoren ab, u. man erhält auf diesem Wege keinen Aufschluß über den Affinitätsverbrauch der Radikale. — 3. N-Alkylindazole. In Ggw. von NaOC_6H_5 entstehen die beiden [γ -Phenylpropyl]-indazole etwa in gleichen Mengen. Dieses Radikal verhält sich also wie einfache Alkyle; ein Einfluß des γ -ständigen C_6H_5 ist nicht zu erkennen. — Von den beiden [β -Phenyläthyl]-indazolen bildet sich etwa doppelt so viel 1- als 2-Deriv., aus dem Ag-Salz sogar nur 1-Deriv. Dies ist schwer verständlich, denn nach der üblichen Valenzverteilung sollte ein recht fest haftendes Radikal vorliegen, während der Rk.-Verlauf für das Gegenteil spricht. — 2-Vinylindazol läßt deutlich die starke spektrochem. Wrkg. der Kombination C:C-N::: erkennen, denn es weist doppelt so hohe Exaltationen auf als gewöhnliche 2-Alkylindazole. — 4. N-Acylderivv. von Indazolen. Von den drei 2-Toluyldiazolen lagert sich die p-Verb. leichter in das 1-Deriv. um als die o-Verb., während die labile m-Verb. nicht erhalten werden konnte. Die Verhältnisse liegen also ebenso wie beim 6-Nitroindazol (v. AUWERS u. DEMUTH, C. 1927. I. 1585). — Mit SOCl_2 u. POCl_3 liefert Indazol keine definierten Prodd. SO_2Cl_2 wirkt chlorierend; es entsteht viel 3-Chlor- u. etwas 3,5-Dichlorindazol. — Mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NCS}$ kondensiert sich Indazol zu einem Indazylyphenylthioharnstoff. Ob der Rest $\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ Stellung 1 oder 2 einnimmt, konnte nicht festgestellt werden. Die Verb. bildet einen 8-Methyläther u. ein N-Acetylderiv., dessen tiefgelbe Farbe auffällt. — CS_2 lagert sich nicht an Indazol an. — 5. Derivv. des 6-Nitroindazols. Es wurde bisher nur je ein Essigester- u. Benzylderiv. erhalten, deren Konst. noch nicht ermittelt werden konnte.

Versuche. Indazol-5(?)-sulfonsäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Mit 5 Teilen 20%ig. Oleum (100° , $1\frac{1}{4}$ Stde.). Nach Waschen mit A. u. Ä. sechseckige Krystalle aus Eg., F. 269 bis 270° , ll. in W. — Chlorid, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$. Aus dem Na-Salz u. PCl_5 (100° , 2 Stdn.). Wird mit Pae. fest. F. 90 — 94° . — 5(?)-Oxyindazol. Durch Kalischmelze bei 220° . Nach Ansäuern mit HCl ausäthern, aus Xylol umkrystallisieren, sublimieren. Nadeln, F. 179 — 180° . Diacetat, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, Nadeln aus Bzn., F. 91 — $91,5^\circ$. — β -[Indazyll-(2)]-propionsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus der äth. Lsg. des Rk.-Prod. über das Pikrat (gelbe Nadelchen aus A., F. $126,5$ — 127°). Dicks, gelbliches Öl, Kp.₁₇ 206 — 207° , D.^{15,2} $1,1453$, $n_{\text{D}}^{15,2} = 1,56132$, E_{D} für D = $+1,04$, für $\beta - \alpha = +40\%$. — Freie Säure, aus W., F. 148 — 149° . Synthese: 2-[β -Bromäthyl]-indazol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$. 2-[β -Oxyäthyl]-indazol unter Kühlung in PBr_3 eintragen, auf Wasserbad erhitzen, erstarrtes Prod. mit Eiswasser zers., in Ä. aufnehmen. Nadeln aus Bzn., F. 60 — $60,5^\circ$. In die sd. alkoh. Lsg. (+ etwas KJ) KCN-Lsg. tropfen, einige Stdn. kochen, aus dem isolierten Prod. im Vakuum einige Tropfen 2-Vinylindazol (vgl. unten) abdest., rohes Nitril mit sd. H_2SO_4 (1:1) verseifen. — β -[Indazyll-(1)]-propionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Äth. Mutterlauge obigen Pikrats verdampfen, Pikrinsäure entfernen, Öl mit alkoh. Lauge verseifen. Kryställchen aus Bzl. + Pae., F. $105,5$ — $106,5^\circ$, l. in konz. Säuren. — α -[Indazyll-(2)]-buttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (I., R = C_2H_5). Indazol mit α -Brombuttersäureäthylester 1 Stde. auf 170° erhitzen, mit Soda alkalisieren, in Ä. aufnehmen, Fraktion 170 — 180° (14 mm) mit alkoh. Lauge verseifen. Sodauszug enthält den Rest infolge Verseifung durch HBr. Krystalle aus verd. CH_3OH , dann Bzl., F. 143 bis 145° , l. in starken Säuren. Spaltet bei 156° CO_2 ab u. ist nach 1-std. Kochen in 2-Propylindazol übergegangen. — α -[Indazyll-(2)]-phenylessigsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (I., R = C_6H_5). Mit α -Bromphenylessigsäure bei 150° . Prismen aus Toluol, F. 177° (Zers.), l. in starken Säuren. Die Schmelze verliert unter 12 mm schnell CO_2 u. liefert 2-Benzylindazol. — 2-[β -Phenyläthyl]-indazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$. 1. Indazol mit α -Bromhydrozimtsäureäthylester auf 200° erhitzen, Prod. (Ester von I., R = $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$) mit sd. alkoh. Lauge kochen, Öl in konz. HCl aufnehmen usw. 2. Aus Indazol u. β -Phenyläthylbromid bei 195° über das Pikrat. Kp.₁₃ 210 — 215° , Nadeln aus verd. A., F. 73° . Pikrat, F. 158 — 159° , wl. in Ä. — 1-[β -Phenyläthyl]-indazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$. 1. Mit β -Phenyläthylbromid in sd. NaOC_2H_5 . Trennung vom Isomeren mittels der Pikrate. 2. Durch längeres Schütteln von Indazolsilber mit β -Phenyläthyljodid in Ä. F. 77 — 78° , dem Isomeren ähnlich. Pikrat, gelbe Krystalle aus A., F. 115 — 116° , ll. in Ä. — Ebenso mit γ -Phenylpropylbromid: 2-[γ -Phenylpropyl]-indazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$, Kp.₁₆ 227° ; Pikrat, gelbe Nadelbüschel aus A., F. 121 — 122° , wl. in Ä. 1-[γ -Phenylpropyl]-indazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$, Kryställchen aus Pae., F. 45 — 46° ; Pikrat, gelbe Prismen aus A., F. 91 — 92° , ll. in Ä. — Mit p-Methylbenzylbromid: 2-[p-Methylbenzyl]-indazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$, Prismen aus verd. A., F. 90 — 91° ; Pikrat, goldgelbe Nadeln aus A., F. 157

bis 158°, wl. in Ä. 1-[*p*-Methylbenzyl]-indazol, C₁₅H₁₄N₂, Nadelchen aus PAc. oder verd. A., F. 43—44°; Pikrat, nach Auskochen mit Bzn. hellgelbe Nadelchen, F. 127 bis 129°, etwas leichter l. — 2-Vinylindazol, C₈H₈N₂, aus obigem 2-[β-Bromäthyl]-indazol mit sd. 20%ig. alkoh. NaOH, nach Umfällen aus HCl (1:1) + Soda mit überhitztem Dampf dest. Angenehm riechendes Öl, Kp.₁₅ 138°, D._{16,5} 1,1100, n_D^{16,5} = 1,64886, E_D für D = +2,66, für β - α = +94%. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 128,5—129°. — Darst. der folgenden Indazoliumjodide mit CH₃J bei 100°, aus absol. A. krystallisieren. — 1-Methyl-2-[β-phenyläthyl]-salz, C₁₆H₁₇N₂J, Nadeln, F. 171,5 bis 172,5°. — 2-Methyl-1-[β-phenyläthyl]-salz, C₁₆H₁₇N₂J, Hexaeder, F. 184°. — 1-Methyl-2-[γ-phenylpropyl]-salz, C₁₇H₁₉N₂J, Nadeln, F. 128—129°. — 2-Methyl-1-[γ-phenylpropyl]-salz, C₁₇H₁₉N₂J, Nadeln, F. 141—143°. — 1-Methyl-2-[*p*-methylbenzyl]-salz, C₁₆H₁₇N₂J, Nadeln, F. 165—166°. — 2-Methyl-1-[*p*-methylbenzyl]-salz, C₁₆H₁₇N₂J, Kryställchen, F. 165°. — 1-Methyl-2-vinylsalz, C₁₀H₁₁N₂J, Nadeln, F. 167°. — Indazol-(1)-essigsäureäthylesterjodmethylat, C₁₂H₁₅O₂N₂J, Prismen, F. 121 bis 122°. — 1-*o*-Toluyldiazol, C₁₅H₁₂ON₂, aus Indazol u. *o*-Toluylsäurechlorid (110°, 10 Min.). Seidige Nadeln aus PAc., F. 64—66°. Wird von HCl-Gas in Ä. nicht verseift. — 2-*o*-Toluyldiazol, C₁₅H₁₂ON₂. Ebenso in absol. Ä. unter starker Kühlung. Seidige Nadeln aus PAc., F. 91—92°. Wird von HCl-Gas sofort verseift. Lagert sich bei 100° in 2 Stdn. in voriges um. — 1-*m*-Toluyldiazol, C₁₅H₁₂ON₂. Darst. bei 100°. Tetraeder aus PAc., F. 70—71°. Wird von HCl-Gas nicht verseift. — 1-*p*-Toluyldiazol, C₁₅H₁₂ON₂, Nadeln aus PAc., F. 92,5°. — 2-*p*-Toluyldiazol, C₁₅H₁₂ON₂, Kryställchen aus CH₃OH, F. 87—88°. Wird von HCl-Gas sofort verseift. Lagert sich bei 100° in 1 Stde. in voriges um. — Indazolphenylthioharstoff, C₁₄H₁₁N₃S. Mit 2 Moll. C₆H₅NCS bei 100° (1 Tag). Gelbliche Nadeln aus CH₃OH, F. 102—103°, l. in NaOH + etwas A., unl. in Säuren. Zerfällt bei 170° wieder in die Komponenten. — *S*-Methyläther, C₁₅H₁₃N₃S. Mit CH₃J in sd. NaOCH₃. Prismen aus Bzn., F. 59—60°. — *N*-Acetylderiv., C₁₆H₁₃ON₃S. Mit CH₂·COCl in Pyridin. Tiefgelbe Prismen aus CH₃OH, F. 117°. — 6-Nitroindazolylessigsäureäthylester, C₁₁H₁₁O₄N₂. Aus 6-Nitroindazol u. Chloroessigester in sd. NaOC₂H₅. Nadeln aus verd. A., F. 123—124°, l. in konz. Säuren. Bildet kein Pikrat. — Freie Säure, C₉H₇O₄N₃. Mit sd. HCl (2:1). Nadeln aus W., F. 217—218°. CO₂-Abspaltung gelang wegen völliger Zers. nicht. — *N*-Benzyl-6-nitroindazol, C₁₄H₁₁O₂N₃. Mit Benzylchlorid bei 130°. Gelbliche Nadeln aus Schwerbzn., F. 124—125°. Wird aus äth. Lsg. durch HCl-Gas gefällt. Addiert nicht CH₃J. — *N*-Benzyl-6-aminoindazol, C₁₄H₁₃N₃. Mit SnCl₂ u. HCl. Nadelchen aus W., F. 136 bis 137°. Bei Diazotierung entsteht ein rotes Kuppelungsprod. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 67—90. Marburg, Univ.)

LINDENBAUM.

H. Pauly und Erich Arauner, Über den Gegensatz zwischen Jod und Brom bei der Imidazolsubstitution. PAULY u. GUNDERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 4010. 43 [1910]. 2243) haben Tri- u. Tetrajodimidazol beschrieben. Bei vorsichtiger Jodierung entstehen ein schon l. c. erwähntes Dijodimidazol u. wenig Monojodimidazol. Letzteres erhält man am besten durch Red. des Tri- oder Dijodderiv. mit Na₂SO₃. Die Stellung des J in demselben wurde wie folgt ermittelt: Einerseits wurde es dibromiert, andererseits wurde das konstitutionell gesicherte 2,4-Dibromimidazol von BALABAN u. PYMAN (C. 1922. III. 615) jodiert. Da die beiden Joddibromimidazole verschieden waren, muß die fragile Verb. 2-Jodimidazol sein. — In ähnlicher Weise wurde die Konst. des l. c. beschriebenen Jod-4-methylimidazols bestimmt. Dieses wurde bromiert, andererseits das konstitutionell gesicherte 5-Brom-4-methylimidazol von PYMAN u. TIMMIS (C. 1923. I. 1585) jodiert. Da die beiden so erhaltenen Verbb. ident. waren, muß sich das J der fraglichen Verb. in 2 befinden. Diese Verb. ist auch dch. partielle Red. des 2,5-Dijod-4-methylimidazols erhältlich. — Demnach bilden sich bei der Monojodierung des Imidazols u. 4-Methylimidazols einerseits, bei der Entjodierung der höher jodierten Deriv. andererseits nur die 2-Jodderiv. Auch bei der Bromierung u. Entbromierung (PYMAN, l. c.) entstehen keine Stellungsisomeren, aber hier geht das Br zuerst nach 4 (5) u. haftet dort auch bis zuletzt. Br u. J verhalten sich also gegenüber den Atomketten N=C=C=N u. N=C=N des Imidazols ganz verschieden. Bzgl. anderer Substituenten hat PYMAN festgestellt, daß NO₂ u. SO₃H Stellung 4 (5), der Diazoniumrest Stellung 2 aufsuchen. Es werden also anscheinend die rein metalloid. Substituenten von den C-Atomen 4 u. 5 (jedes nur durch 1 N-Atom beeinflußt), die mehr metall. Substituenten vom C-Atom 2 (durch 2 N-Atome beeinflußt, daher negativer) angezogen. — Anschließend wurde noch das *Pilocarpidin* in ein Monojodderiv. übergeführt, dem nach den vorst. gewonnenen Erfahrungen nebenst.



Formel zukommen dürfte. Dieselbe Stellung werden die J-Atome im *Dijodhistidin-anhydrid* (PAULY, l. c.) einnehmen. Auch die pharmakodynam. Wrkg. dieser Verb. ist damit im Einklang.

Versuche. *2-Jodimidazol*, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{J}$. Am besten aus *Dijodimidazol*, welches durch vorsichtige Jodierung von *Imidazol* in Ggw. von überschüssigem *Alkalicarbonat* erhalten wird u. *Trijodderiv.* enthalten darf. 80 g in h. A. lösen, wss. Lsg. von 190 g Na_2SO_3 zugeben, 24 Stdn. kochen, nach Erkalten Filtrat im Vakuum einengen. Nadeln aus Chlf., dann W., F. 135—136°. Gibt wie *Imidazol Metall-* u. Säuresalze, kuppelt mit *Diazoniumsalzen*. *Saures Oxalat*, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Nadelbüschel aus W., F. 220°. *Nitrat*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3\text{J}$, Nadeln aus W., F. 136° (Zers.). *Pikrat*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_5\text{J}$, gelbe Krystalle aus A., Nadeln aus W., F. 185°. — *2-Jod-4-bromimidazol*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{BrJ}$. Aus vorigem in 0,5-n. NaOH mit 0,25-n. wss. Bromlsg. unter Eiskühlung, mit HCl + etwas H_2SO_3 fällen. Tafeln aus A., F. 174°. — *2-Jod-4,5-dibromimidazol*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{J}$. Aus vororigem mit Br in Chlf. Nach Auskochen mit Eg. Nadeln aus verd. A., F. 215,5°, ll. in Alkalien. — *5-Jod-2,4-dibromimidazol*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{J}$. Aus 2,4-Dibromimidazol (Darst. der *Imidazolcarbonsäure* verbessert) in 0,5-n. NaOH mit 0,2-n. J-KJ-Lsg. , mit H_2SO_3 fällen. Nadeln aus Eg., F. 181°, deutlich sauer. *Nitrat u. Hydrochlorid* silberglänzende Blättchen. — *2-Jod-4-methylimidazol*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{J}$. Es war l. c. übersehen worden, daß die mit verd. HCl gereinigte Verb. nicht F. 157° (diese Verb. vgl. unten), sondern F. 170—171° besitzt. Bei der Darst. werden nach Zugabe der halben Jodmenge einige schon vorhandene Krystalle zugefügt, um übersätt. Lsg. u. weitere Jodierung zu vermeiden. Nadeln aus W., etwa in 50 Teilen sd. u. 400 Teilen k. W. l. *Saures Oxalat*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Blättchen aus W., F. 207°. *Pikrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_5\text{J}$, Nadeln aus W., F. 171°. — *Molekülverb. aus Mono- u. Dijodmethylimidazol*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{J}_2$. Mit mehr J, ziemlich schnell zuzulassen, ohne Impfkristalle, gleichfalls gebildetes voriges mit 3%/ig. Essigsäure entfernen. Nadeln, F. 156—157°. — *2,5-Dijod-4-methylimidazol*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{J}_2$. 0,8 g *Methylimidazol* in 1 l 10%/ig. Soda ziemlich schnell mit n. J-Lsg. versetzen. Nach Auskochen mit A. u. Waschen mit k. 3%/ig. HCl Nadeln aus viel W., F. 191—192°, l. in Alkali. Wird von wss.-alkoh. Na_2SO_3 zu 2-Jod-4-methylimidazol reduziert. *Hydrochlorid*, F. 220—222°. — *5-Brom-2-jod-4-methylimidazol*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{BrJ}$. 1. Aus 2-Jod-4-methylimidazol u. der unzureichenden Menge Br in Chlf., Filtrat mit Soda schütteln, Nd. durch Kochen mit W. von J befreien. 2. Lsg. von 5-Brom-4-methylimidazol (Darst. verbessert) in Chlf. mit gesätt. Sodalsg. übersichten, langsam festes J zugeben, Nd. mit W. kochen. Nadeln aus verd. A., F. 147 bis 148° (Zers.), wl. *Hydrochlorid*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{ClBrJ}$, silberglänzende Blättchen, F. 211°. — *4-Jod-2-methylimidazol*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{J}$. Durch Red. des von PAULY (l. c.) beschriebenen 4,5-Dijodderiv. mit Na_2SO_3 . Nadeln aus W., F. 144—145°, ziemlich stark bas. — *Jodpilocarpidin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$. Wss. Lsg. von *Pilocarpidin*nitrat, K_2CO_3 u. KJ tropfenweise mit 0,2-n. J-Lsg. versetzen. Rk. sehr träge. Nadeln aus viel W., F. 161°. — Bei Verwendung von mehr K_2CO_3 u. schnellerer Jodierung scheint ein *Dijodderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}_2$, F. 192°, zu entstehen. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 33—47. Würzburg, Privatlabor.)

LINDENBAUM.

J. Dorronsoro, *Oxydation des Pyridins und des Pyridinkerns durch Natriumpersulfat*. Wie durch KMnO_4 (vgl. DELÉPINE, C. 1927. I. 1476) kann man *Pyridin* u. den *Pyridinkern* auch durch *Na-Persulfat* in saurer Lsg. oxydieren. Der Oxydationsvorgang dauert 8—10 Stdn. u. vollzieht sich bei einer Temp. von 70—80°. Das sich entwickelnde CO_2 wird über 40%/ig. Pottaschelsg. aufgefangen, wobei ein Luftstrom durch den App. geleitet wird. 1 g Substanz erfordert 40 g in 200 ccm W. gel. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Die Oxydation des *Pyridins* ist keine vollständige, 8% werden nicht oxydiert. Der N der 92% oxydierten *Pyridins* geht zu 82% in NH_3 (wie es der Rk.-Gleichung entspricht, vgl. l. c.), zu 10% in HNO_3 über. — Auch α -*Picolin* wird nicht vollkommen oxydiert, doch bilden sich in diesem Falle außer HNO_3 weitere Nebenprodd., *Derivv.* der Seitenketten, wie z. B. *Essigsäure*. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 409—10.)

BENCKISER.

S. Gottfried und F. Ulzer, *Über das Pentadecyllutidin und das Pentadecyl-lupetidin, ein höheres Homologes des Conitins*. Zur Darst. genannter Basen sind Vff. vom *Palmitinaldehyd* ausgegangen. Die Literaturangaben über denselben gehen auseinander, indem KRAFFT F. 58,5°, LE SUEUR dagegen F. 34° angibt. Letzterer Forscher hat auch festgestellt, daß der Aldehyd bei längerem Stehen in ein Trimeres von F. 73° übergeht, u. daher in dem KRAFFTSchen Prod. ein Gemisch von Mono- u.

Trimerem vermutet. Diese Vermutung hat sich als richtig herausgestellt. Vff. haben nach dem KRAFFTSchen Verf. ein Prod. von F. 58° erhalten, u. es ist ihnen gelungen, dasselbe durch Dest. mit etwas $ZnCl_2$ zu dem Monomeren von F. 34° zu depolymerisieren. Das Rohprod. von LE SUEUR, der nach einem anderen Verf. gearbeitet hat, war vielleicht nicht ganz halogenfrei u. hat daher bei der Dest. direkt das Monomere geliefert. — Auf diesen Aldehyd haben Vff. die HANTZSCHSche Pyridinsynthese angewendet u. das in der üblichen Weise gewonnene *Pentadecyllutidin* zum *Pentadecyl-lupetidin* hydriert.

Versuche. *Ba-Palmitat.* Aus K-Palmitat u. $BaCl_2$ in sd. W. — *Palmitinaldehyd*, $C_{16}H_{32}O$. Gemisch von 10 g des vorigen, 20 g Ba-Formiat u. 3 g $BaCO_3$ unter 8 mm auf 220° erhitzen, Temp. in ca. 3 Stdn. bis auf 280° erhöhen, noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf 300° erhitzen. 20 Ansätze lieferten 66,3 g Rohprod. Daraus durch mehrfache Fraktionierung 26,3 g von Kp._{3,5} 168—175°. Zeigt bei nochmaliger Dest. Kp.₈ 170 bis 172°, Kp.₁₀₀ 240—241° (korr.), F. 57,5—58,5°, Blättchen aus Ä. von gleichem F. Zur Trennung von Mono- u. Trimerem wird das Prod. in 80% ig. A. mit NH_4OH erhitzt, nach Stehen über Nacht mit W. gefällt, Prod. mit k. Ä. ausgezogen. Der Extrakt liefert *Palmitinaldoxim*, $C_{16}H_{33}ON$, aus Bzl., dann PAe., F. 87,5—88°. Der in Ä. unl. Anteil ist *trimerer Aldehyd*, $(C_{16}H_{32}O)_3$, Krystalle aus A.-Ä., dann PAe., F. 72,5°. Das Aldehydgemisch von F. 58° läßt sich durch einfache Dest. (z. B. bei 250° unter 115 mm) nicht depolymerisieren. Es wird daher auf 150° erhitzt, 1—2 mg $ZnCl_2$ zugesetzt, sofort evakuiert u. schnell dest. Der *monomere Aldehyd* bildet haarförmige Krystalle aus PAe., F. 33,5—34°. — *2,6-Dimethyl-4-n-pentadecyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbon-säureäthylester*, $C_{28}H_{49}O_4N$. Gemisch von 10 g monomeren Aldehyd, 14,6 ccm Acet-essigester, 20 ccm 9% ig. alkoh. NH_3 u. 30 ccm A. 12—14 Stdn. kochen, im Wasserbad abdest., Rückstand mit W. umschmelzen, bis Acetessigester entfernt, 3 Monate stehen lassen, so daß noch vorhandener Aldehyd sich polymerisiert. Nach Umfällen aus PAe. + CH_3OH Tafeln aus PAe., krystallin. Pulver aus CH_3OH , F. 50,5—51°, nicht fluoreszierend. Wird von h. HCl unter Bldg. von obigem Aldehyd u. NH_4Cl gespalten. — *2,6-Dimethyl-4-n-pentadecylpyridin-3,5-dicarbon-säureäthylester*, $C_{28}H_{47}O_4N$. Voriges (aldehydhaltiges Rohprod.) in sd. A. mit N_2O_3 -Dämpfen behandeln, einengen, 20% ig. HCl zugeben, Hydrochlorid einmal aus Bzn. umkrystallisieren, mit Soda zerlegen, Base wiederholt fraktionieren. Gelbliches Öl, Kp.₁₀ 267—269°, unl. in W. *Hydrochlorid*, $C_{28}H_{48}O_4NCl$, mit HCl-haltigem Ä., seidige Nadeln aus A.-PAe., F. 88 bis 89°, unl. in W., wl. in k. PAe., CH_3OH , sl. in Ä., A., Bzl., Chlf. Wird von W. schnell hydrolysiert. *Chloroplatinat*, $(C_{28}H_{48}O_4N)_2PtCl_6$, aus äth. Lsg. mit alkoh. H_2PtCl_6 , citronengelbe Schüppchen aus verd. A., F. 119—120,5°. — *Freie Dicarbon-säure*, $C_{24}H_{39}O_4N$. Mit sd. alkoh., dann wss. KOH. Reinigung über das Hydrochlorid, dieses durch Eindampfen mit W. zerlegen. Perlmutterglänzende Blättchen aus W. + Spur A., F. 61°, swl. in W. *Hydrochlorid*, $C_{24}H_{40}O_4NCl$, mkr. Nadelchen aus HCl-haltigem Ä.-Bzn., dann Ä., F. 123—124° (Zers.). *Pb-Salz*, $C_{24}H_{37}O_4NPb$, aus K-Salz u. Pb-Acetat in A., krystallin., Zers. oberhalb 230°. *Cu-Salz*, dunkelviolett, Zers. oberhalb 241°. *Ag-Salz* sehr lichtempfindlich. — *2,6-Dimethyl-4-n-pentadecylpyridin (Pentadecyllutidin)*, $C_{22}H_{39}N$. Voriges Hydrochlorid mit Natronkalk dest. (bis 310°), Prod. wiederholt fraktionieren. Gelbliches, dickes Öl, Kp.₁₀ 240—242°, pyridin-artig riechend, unl. in W., wl. in PAe., CH_3OH , sonst ll. *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{40}NCl$, seidige Blättchen aus Ä., F. 78—79°, unl. in W. *Chloroplatinat*, $(C_{22}H_{40}N)_2PtCl_6$, fleischfarbig, krystallin. aus A.-Ä., F. 107—108°. *Pikrat*, hellgelbe Blättchen aus alkoh. Lsg., F. 71°. — *2,6-Dimethyl-4-n-pentadecylpiperidin (Pentadecyllupetidin)*. Aus vorigem mit Na u. A. Dünnes, angenehm pfefferartig riechendes Öl. *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{40}NCl$, mit HCl-Gas in A., krystallin. aus A.-Ä., F. 126° (Zers.). *Chloroplatinat*, $(C_{22}H_{40}N)_2PtCl_6$, goldgelbe Rosetten aus A., F. 145,5—146,5°. (Wissenschaftl. Mitt. Österreich. Heilmittelstelle 1926. Nr. 1. 1—3. Nr. 2. 1—4. 1927. Nr. 3. 1—3. Nr. 4. 1—4. Wien, Bundeslehr- u. Versuchsanst. f. chem. Ind.) LINDENBAUM.

Hanns John, Chinolinderivate. V. *Synthese der 2-Furfurylidenchinolin-4-carbon-säure und der 2-[Phenylbutadien]-chinolin-4-carbonsäure.* (IV. vgl. C. 1928. I. 66.) Fortsetzung der vorigen Unters. — *2-Furfurylidenchinolin-4-carbonsäure* (muß heißen: *2-[β-Furylvinyl]-chinolin-4-carbonsäure*; d. Ref.), $C_{16}H_{11}O_5N$. Aus Isatin u. Furfurylidenaceton. Braungelbe Nadeln aus absol. oder 70% ig. A., Zers. bei 249°. — *2-[δ-Phenylbutadienyl]-chinolin-4-carbonsäure*, $C_{20}H_{15}O_5N$. Mit Cinnamylidenaceton. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 245—247°. *Methylester*, $C_{21}H_{17}O_5N$, gelbliche Nadeln aus Bzl. (blau fluoreszierende Lsg.), F. 90—91°. *Athylester*, $C_{22}H_{19}O_5N$, gelbe Nadeln

aus Ä., F. 70°. — 2-[δ -Phenylbutyl]-chinolin-4-carbonsäure, $C_{20}H_{19}O_2N$. Aus voriger Säure mit HJ (D. 2,0) u. P in Eg. Krystallin. aus Bzl., Kryställchen aus Ä., F. 142°. — 2-[δ -Phenylbutadienyl]-6-bromchinolin-4-carbonsäure, $C_{20}H_{14}O_2NBr$. Aus 5-Bromisatin. Ziegelrote Nadeldrusen aus Eg., F. 255—256°. — Von jeder Säure sind wieder zahlreiche Salze angegeben. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 14—16.) LINDENBAUM.

Hanns John, Chinolinderivate. VI. *Synthese der 2-Styryl-3-alkylchinolin-4-carbonsäuren.* (V. vgl. vorst. Ref.) 2-Styryl-3-methylchinolin-4-carbonsäure, $C_{20}H_{15}O_2N$. Aus Isatin u. Benzalmethyläthylketon. Graugelbe Nadeln aus absol. A., F. 274° (Zers.). Methylester, $C_{20}H_{17}O_2N$, Nadeln aus A., F. 131°. — 2-Styryl-3-methyl-6-bromchinolin-4-carbonsäure, $C_{19}H_{14}O_2NBr$. Aus 5-Bromisatin. Gelbe Nadeln aus Aceton-W., F. 248—250° (Zers.). — 2-[α -Oxystyryl]-3-methylchinolin-4-carbonsäure, $C_{19}H_{15}O_3N$. Aus Isatin u. α -Oxybenzalmethyläthylketon. Braugelbe Kryställchen aus Eg., F. über 300°. — Von jeder Säure sind wieder zahlreiche Salze angegeben. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 17—19. Prag, Dtsch. Hyg. Inst.) LINDENBAUM.

Yuji Shibata und Tei-ichi Asahina, Spektroskopische Untersuchung von Aminosäureanhydriden. II. *Lichtabsorptionen einiger Aminosäuren, ihrer Ester, Peptide und Anhydride.* (I. vgl. C. 1926. II. 219.) Folgende Substanzen wurden in W., A. oder Eg. spektroskop. untersucht: Glykokoll, Alanin, l-Leucin, l- u. d,l-Phenylalanin, l-Tyrosin, Glykoll-ester, Tyrosin-ester, Glycyl-l-leucin, Glycyl-l- u. -d,l-phenylalanin, Glycyl-l-tyrosin-anhydrid, Tyrosin-anhydrid, Glycyl-l-leucin-anhydrid, Leucin-anhydrid, Glycyl-l-phenylalanin-anhydrid, Phenylalanin-anhydrid. Es hat sich gezeigt, daß nur diejenigen Verb., welche eine Phenyl- oder Oxphenylgruppe enthalten, selektiv im Ultraviolett absorbieren, also Phenylalanin, Tyrosin u. ihre Derivv. Eine Ausnahme macht Phenylalanin-anhydrid, welches — vielleicht wegen der symm. Lagerung der beiden C_6H_5 — nur eine Endabsorption aufweist. Phenylalanin zeigt in 0,01-molarer Lsg. 2 Maxima bei 3780 u. 3900; die d,l-Verb. absorbiert genau so wie die l-Verb. Tyrosin zeigt in 0,01-molarer Lsg. ein Maximum bei 3580. Es absorbiert sehr ähnlich dem Phenol; in alkal. Lsg. ist das Band bei beiden in derselben Weise verschoben. Daraus folgt, daß die Absorption von Phenolkern herrührt. Die Derivv. des Phenylalanins u. Tyrosins absorbieren ebenso wie die Muttersubstanzen. Sämtliche Aminosäureanhydride sind — wie die in der 1. Mitt. beschriebenen — als Dioxoverbb. aufzufassen. — Diagramme im Original. (Bull. chem. Soc. Japan 2 [1927]. 324—34. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

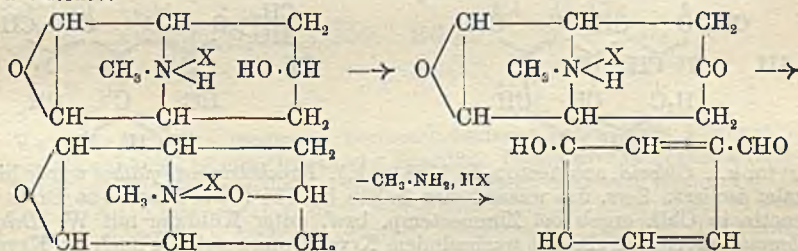
J. Bougault und L. Daniel, Über Mercaptooxytriazine. BOUGAULT (Ann. Chim. [9] 5 [1916]. 317) hat gezeigt, daß die Semicarbazone von α -Ketosäuren leicht zu 6-substituierten 3,5-Dioxy-1,2,4-triazinen dehydratisiert werden können. Noch leichter u. glatter cyclisieren sich die entsprechenden Thiosemicarbazone zu 3-Mercapto-5-R.C.CO.NH oxy-1,2,4-triazinen (nebenst.). Dargestellt wurden: 6-Phenylderiv., $C_9H_9ON_3S$, F. 256°; 6-Benzylderiv., $C_{10}H_9ON_3S$, F. 194°; 6-[β -Phenyl-äthyl]-deriv., $C_{11}H_{11}ON_3S$, F. 210°. Die Verb. sind saurer als die Dioxytriazine u. können mit Phtalein als einbas. Säuren titriert werden. Ihre N-Derivv. liefern mit Alkyljodiden Mono- u. Diäther, von denen jedoch bisher nur erstere rein u. krystallisiert erhalten wurden. — Die Mercaptooxytriazine verhalten sich gegen NaOBr anders als die Dioxytriazine. Während letztere unter N-Entw. zu R.CBr₂.CO.NH₂ abgebaut werden, verliert z. B. obiges Benzylderiv. keinen N u. liefert ein krystallisiertes Prod., dessen Konst. noch nicht erkannt wurde. Von Hypochloriten werden die Mercaptooxytriazine energischer angegriffen; unter N-Entw. liefert das Benzylderiv. Phenyllessigsäure, das Phenyläthylderiv. β -Phenylpropionsäure. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 151—52.) LINDENBAUM.

A. Tschitschabin und A. Kirssanow, Über die einfachen Homologen des Kodeins. Diese haben Vff. durch Umsetzung von Morphinnatrium mit p-Toluolsulfonsäureestern erhalten. Letztere aus p-Toluolsulfochlorid, dem entsprechenden Alkohol + Na-Alkoholat bei -10°. — *Morphin-n-propyläther.* Sd. Lsg. von 57 g trockenem Morphin in Lsg. von 4,87 g Na in 300 cem Propylalkohol auf einmal mit 47 g p-Toluolsulfonsäurepropylester versetzen, 2 Stdn. kochen, Propylalkohol mit Dampf entfernen, 2-n. NaOH zugeben, in Ä. aufnehmen, Base mit 2-n. HCl ausziehen, mit 2-n. NaOH fällen, in Ä. aufnehmen, mit K_2CO_3 trocknen, nach Entfernung des Ä. in A. lösen, mit 36,5%/ig. alkoh. HCl neutralisieren, Ä. zugeben u. impfen. Das Hydrochlorid, $C_{17}H_{18}O_2N(OC_3H_7)$, HCl + H₂O, bildet Blattchen, F. 111—114°, wasserfrei 150—153°, ll. in W., A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. Wss. Lsg. schmeckt sauer u. wirkt auf der Zunge anästhesierend. Daraus mit verd. NaOH die freie Base, $C_{17}H_{18}O_2N(OC_3H_7) + \frac{1}{2} H_2O$,

zuerst ölig, im Vakuum langsam erstarrend, Prismen aus A. + W., F. 69—70°, wl. in A., Ä., Bzl. — *Morphin-n-butyläther*. Darst. analog. *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{18}O_2N(OC_4H_9)$, $HCl + H_2O$, aus A. + Ä., F. 101—104°, wasserfrei 119—122°. *Freie Base*, $C_{17}H_{18}O_2N(OC_4H_9)$, glasige M., swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1649—52.)

LINDENBAUM.

Max und Michel Polonovski, *Pseudoscopin und Scopolin*. (Vgl. C. 1927. II. 1585.) Diese beiden Basen unterscheiden sich nicht nur in ihren Derivv., sondern auch in gewissen chem. Rkk., was mit einfacher geometr. Isomerie nicht erklärt werden kann. Im *Scopolin* konnte bisher die Gruppe $CH(OH)$ weder durch Oxydation noch durch Dehydratisierung bewiesen werden. Vf. haben daher die Frage geprüft, ob dies vielleicht beim *Pseudoscopin* möglich ist. Der Vers. entsprach den Erwartungen nur indirekt, hat aber die symm. Struktur der Base u. ihre enge Beziehung zur Scopinumbase bestätigt. *Pseudoscopin* wird von $CrO_3-H_2SO_4$ (1 Atom O) schon in der Kälte schnell oxydiert. Nach Alkalisierung liefert Dest. $NH_2(CH_3)$ u. der Rückstand *m-Oxybenzaldehyd*, beide Prodd. mit ca. 50% Ausbeute. Außerdem entsteht ein amorphes, polymeres Prod. von Phenolcharakter. Die Rk. entspricht völlig dem Abbau der Scopinumbase (l. c.). Das *Pseudoscopinsalz* wird offenbar zuerst zum Scopinonsalz oxydiert; dieses tautomerisiert sich zum Scopiniumsals, welches sofort Abbau erleidet:

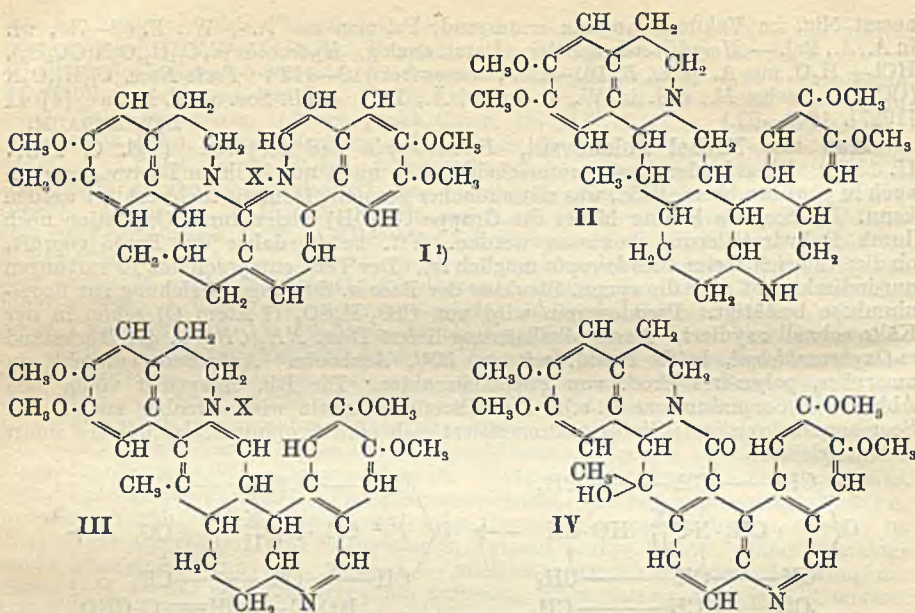


Scopolin oxydiert sich sehr langsam u. liefert keinen *m-Oxybenzaldehyd*. — Von Eg. H_2SO_4 bei 160° wird *Scopolin* nicht angegriffen, *Pseudoscopin* zu gleichen Teilen in ein amorphes, polymeres, N-haltiges Prod. u. in *Scopolin* übergeführt. Letzteres bildet sich durch De- u. Rehydratisierung mit Umlagerung der O-Brücke. — *Benzoylpseudoscopin*, $C_{15}H_{17}O_3N$, F. 142°. *Hydrochlorid*, F. 216°. *Pikrat*, F. 104°. *Chloroaurat*, F. 220°. — *Acetyltropylpseudoscopin*. Mit Acetyltropylchlorid. Glasige, alkal. M. Wird leicht zu *Tropylpseudoscopin*, $C_8H_{12}ON \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5O$, einem glasigen Isomeren des Scopolamins, verseift. — *Norpseudoscopin*, $C_8H_{11}O_2N$. Aus *Pseudoscopin* u. alkal. $KMnO_4$ oder aus dem N-Oxyd mit Acetanhydrid. F. 184°. *Hydrochlorid*, F. 262°. *Pikrat*, F. 225°. *Chloroaurat*, F. 220°. Gibt mit CH_3J *Pseudoscopinjodmethylat*. — *Pseudoscopylphenylcarbam*, $C_8H_{12}ON \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Mit C_6H_5NCO in Bzl. F. 229°, swl., lackmusneutral. *Hydrochlorid*, F. 244°. *Chloroaurat*, F. 210°. — *Scopolin* gibt ein klebriges, lackmusalkal., in A. ll. *Urethan*. *Hydrochlorid*, F. 226°. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 147—49.)

LINDENBAUM.

H. Staub, *Über die Brechwurzelalkaloide*. Behandelt man das *Emetin* mit schwachen Oxydationsmitteln wie Ferrichlorid, alkoh. Jodlg. oder Brom, so findet Dehydrierung unter Umwandlung in die rotgefärbten Salze einer Ammoniumbase, des *Dehydroemetins* (PYMANS Rubremetin) statt (vgl. z. B. KARRER, C. 1917. I. 1104; CARR, PYMAN, C. 1914. II. 787). Für das *Dehydroemetin* nehmen BRINDLEY u. PYMAN (C. 1927. II. 705) die Struktur I an. — Beim oxydativen Abbau des *Dehydroemetins* fand Vf. neben *m-Hemipinsäure* u. einem bisher unbekanntem Prod. 2 Substanzen, das *Dioxydehydroemetin*, das ein dem Dioxyberberin entsprechender Körper zu sein scheint. Das andere nur in einzelnen Fällen u. auch dann nur in äußerst geringer Menge entstehende Oxydationsprod. „*Substanz D*“, $C_{29}H_{34}O_{13}N_2$, enthält noch das C-N-Skelett des *Emetins*. Auf Grund dieser Befunde stellt Vf. Formel II für *Emetin*, III für *Dehydroemetin* u. IV für *Dioxydehydroemetin* auf, nach denen es sich bei den Brechwurzel-Alkaloiden um Derivv. von Diisochinolinbasen vom Typus des Corydalins handelt. Vf. betont jedoch den hypothet. Charakter dieser Strukturbilder.

Versuche. *Hydrochlorid des Emetins*, $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HCl$, Sintern zwischen 197—212° unter Braunfärbung, Zers. oberhalb 235°; *Hydrobromid*, $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HBr$, F. 248° (n. k.). Mit alkoh. Jodlg. im Autoklaven erhitzt entsteht das *Jodid*, F. 189



bis 190° (n. k.). *Chlorid*, aus Aceton, F. 178° (n. k.). *Psychotrinmethyläther* wurde hierbei als Oxalat isoliert. Zers. des wasserfreien Salzes bei 155°. Die Einw. von Br in Chlf. auf Emetin in Chlf. ergab bei Zimmertemp. bzw. unter Kühlung mit W. *Dehydroemetinbromid*, C₂₉H₃₃O₄N₂Br mit wechselndem Krystallwassergeh., je nach der Krystallisationsart. Goldglänzende Krystalle (aus W.). Ein bei 60° getrocknetes Präparat sinterte unter Verfärbung bei 169° u. schm. unter Zers. von 195° an, während ein aus A. mit Ä. gefälltes, nach dem Waschen mit Ä. lichtgeschützt über Ätzkali im Vakuum getrocknetes Präparat bei langsamem bzw. raschem Erhitzen bei 176° bzw. 130° sinterte u. bei 205° (n. k.) bzw. 150° schm. Das Bromid ist sowohl in Lsg. als in Substanz lichtempfindlich. *Jodmethylat*, C₃₀H₃₆O₄N₂Br + 5 H₂O, hellrote Nadeln (aus A.), Sintern bei 161°, Zers. bei 184—189° (n. k.) in geschlossener Capillare. Ll. in Aceton, Methylalkohol, Chlf. u. h. W., wl. in k. W. u. k. A., unl. in Ä. — Die gemäßigte Oxydation des Dehydroemetinbromids mit KMnO₄ ergab *Dioxydehydroemetin*, C₂₉H₂₈O₆N₂, in geringer Menge. Nadeln (aus Chlf.-A.). Dunkeln bei 300°, bei 305° noch nicht geschmolzen. Ll. in warmem Chlf. u. Eg., in den übrigen organ. Lösungsmm. unl. Wird von h. 5%_{ig}. NaOH kaum angegriffen. Konz. H₂SO₄ löst es teilweise mit olivgrüner Farbe. *Substanz D*, C₂₉H₃₄O₁₃N₂, hellgelbe, mikrokrySTALL. Nadeln (aus 95%_{ig}. A.). Zers. bei 244° (n. k.). Ll. in A., Aceton, Chlf., W., in Ä. unl. Das ätherlösliche *Oxydationsprod.* krystallisiert in Nadeln (aus W.). Zers. sich bei 248—256° (n. k.) im geschlossenen Röhrchen zu einer gelbbraunen M., die bei 290° noch nicht geschmolzen ist. Ll. in h. A. u. Eg., wl. in h. W. Wird von h. 10%_{ig}. KOH unter Aufspaltung gel. — Die totale Oxydation des Dehydroemetinbromids mit KMnO₄ liefert ebenfalls äußerst geringe Mengen *Dioxydehydroemetin*, *m-Hemipinsäure*, identifiziert als *m-Hemipinäthylimid* vom F. 227° (n. k.). (Helv. chim. Acta 10 [1927]. 826—37. Zürich, Univ.) BEREND.

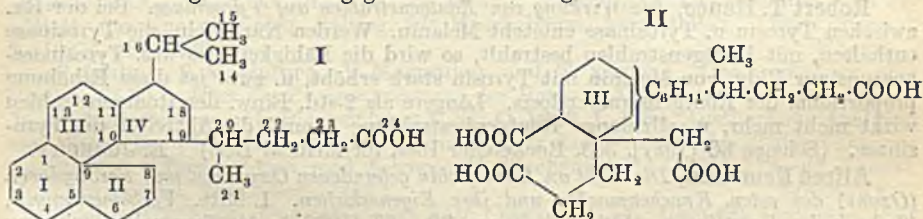
L. Ruzicka und E. A. Rudolph, *Zur Kenntnis der Gallensäuren*. Nach den Unters. von WIELAND, SCHLICHTING u. JACOBI (C. 1927. I. 443) kann für die Gallensäuren mit gewisser Wahrscheinlichkeit das C-Gerüst entsprechend der Formel I aufgestellt werden. Um die Gliederzahl des Ringes IV u. die Art der Verknüpfung desselben mit dem Ringe III zu ermitteln, wandten Vff. den dehydrierenden Abbau mit Braunstein u. H₂SO₄ an. Bei der Oxydation des *Cholatriensäureäthylesters* entstand *Benzolpentacarbonsäure* u. aus *Cholesterin* konnte *Mellophansäure*, *Benzolpentacarbonsäure* u. *Benzolhexacarbonsäure* erhalten werden. Diese Abbauprod. lassen jedoch eine Schlußfolgerung über die Konst. der Ausgangsstoffe nicht zu. Bei der Decarboxylierung

¹⁾ Vgl. Fußnote im Original.

der *Choloidansäure* (II) durch Natronkalkdest. (PANZER, C. 1906. II, 607; BORSCHÉ, ABDERHALDENS Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, S. 261) erhielten Vff. ein Gemisch stark ungesätt. Kohlenwasserstoffe, das von ca. 100° (720 mm) bis gegen 200° (12 mm) dest. 3 Fraktionen ergaben auf Grund der Mol.-Refr. Best. folgende Anzahl der Ringe u. Doppelbindungen:

Kp.	Ungefähre Formel	Anzahl der Ringe	Anzahl der Doppelbindungen
170—180° (730)	C ₁₁ H ₁₀	1—2	3—2
125—135° (12)	C ₁₅ H ₂₀	2	2
170—180° (12)	C ₁₉ H ₂₀	2	4—5

Diese Kohlenwasserstoffe bilden keine Pikrate. Auch nach der Dehydrierung mit Schwefel konnte kein Pikrat isoliert werden. Aus diesen Befunden folgt, daß Ring IV kein an den Ring II direkt angegliederter Sechsring sein kann.



Versuche. 30 g trockenes Bariumcholoidanat geben beim Erhitzen mit 70 g Natronkalk auf 300° (12 mm Druck) 50 g Destillat. Dieses wird in Pentan aufgenommen, mit NaOH geschüttelt, getrocknet u. über Na destilliert. 25 g vom Kp. ca. 100° (720 mm) bis über 200° (12 mm) ergaben nach wiederholter fraktionierter Dest. 14 Fraktionen, von denen folgende untersucht wurden: *Fraktion 2*, 170—180° (720 mm), 2,2 g; *Fraktion 7*, 125—135° (12 mm), 1,2 g; *Fraktion 11*, 170—180° (12 mm), 1,7 g. *Fraktion 2*, C₁₁H₁₀, D.₄²⁰ 0,8792; n_D²⁰ = 1,4968; M_D = 49,21. — *Fraktion 7*, C₁₅H₂₀, D.₄²¹ 0,9441; n_D²¹ = 1,5373; M_D = 66,2. — *Fraktion 11*, C₁₉H₂₀, D.₄²² 0,9707; n_D²² = 1,5558; M_D = 84,72. (Helv. chim. Acta 10 [1927]. 920—25. Zürich, Techn. Hochschule.) BEREND.

Wilhelm Steinkopf, *Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls*. Es ist kaum zugänglich, wie ZELINSKY (vgl. C. 1927. II. 2763) das Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls zu betrachten. Im tier. Organismus weisen nur die Teile erheblichere Mengen davon auf, die den weitaus kleinsten Teil des Organismus ausmachen. Es können sich also wohl Cholesterinzers.-Prodd. dem Erdöl beigemischt haben. — Die katalyt. Zers. des Cholesterins kann sich durch Kieselgur vollzogen haben (vgl. STEINKOPF, C. 1920. III. 516). — Bei vorsichtiger Zers. bilden sich auch linksdrehende Prodd. aus Cholesterin; in Erdölen können auch sehr geringe Mengen unverändertes Cholesterin nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2609—10. Dresden, Techn. Hochsch.) BUSCH.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Rudolf Weidenhagen, *Zur Kenntnis der Melibiase*. I. Es wurden zunächst die Eigg. der *Melibiase* aus untergäriger Hefe, sowie ihre Rk.-Kinetik untersucht, worüber berichtet wird. Das Enzym ist durch Abtötung der Hefe mit asept. Mitteln bei gleichzeitiger Neutralisierung der bei der Autolyse entstehenden Säuren quantitativ mit W. aus der Zelle herauszulösen. Die Wrkg. der *Melibiase* entspricht in ihrem zeitlichen Verlaufe der von WILLSTÄTTER u. OPPENHEIMER untersuchten Hefenlactase; sie zeigt einen vom Gesetze der monomolekularen Rk. stark abweichenden Verlauf; die Geschwindigkeitskonstante fällt während der Spaltung regelmäßig u. bedeutend ab. Das Optimum der [H] liegt bei p_H = 5,0. Proportionalität zwischen Geschwindigkeit der Rk. u. Enzymmenge trat nur im Bereiche 1 zu 2 bei kurzer Dauer des Vers. auf; bei längerer Einw. u. im weiteren Bereiche traten starke Abweichungen auf. Die Ggw. einer α-Methylgalactosidase in untergäriger Hefe wurde bestätigt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1927. 696—708.) RÜHLE.

M. Bridel und M. Desmarest, *Über ein Verfahren, welches aus dem Ölkuchen der bitteren Mandel Amygdaloid (Amygdalin) und Emulsin zu extrahieren gestattet.* Der Ölkuchen der bitteren Mandel enthält ziemlich reichlich Amygdaloid u. hydrolysierende Fermente. Vff. haben nun gefunden, daß beim Kolieren des Ölkuchens mit 70-grädigem A. Saccharose u. Amygdaloid trotz der anwesenden Fermente vollständig in die Kolatur übergehen, u. danach folgendes Verf. ausgearbeitet: 500 g Ölkuchen mit 2500 cem 70-grädigem A. 24 Stdn. auslaugen, Rückstand (326 g) trocken, aus der Fl. A. durch Dest. entfernen, wss. Lsg. vom Öl durch Filtrieren trennen, im Vakuum verdampfen, Rückstand aus 90-grädigem A. umkrystallisieren. Erhalten Amygdaloid mit 3% Ausbeute. Obigen Rückstand 48 Stdn. mit der 4-fachen Menge toluolhaltigen W. behandeln, abpressen, filtrieren, wie üblich auf Emulsin verarbeiten. Ausbeute 1,4%. Rötliches Pulver, dichter als Emulsin aus süßen Mandeln. Enthält 3 Fermente: β -Glykosidase, Lactase u. Sucrase. — Obige Ölkuchen sind demnach eine billige Quelle für Emulsin u. liefern daneben Amygdaloid. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 1514—15.) LINDENBAUM.

Robert T. Hance, *Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Tyrosinase.* Bei der Rk. zwischen Tyrosin u. Tyrosinase entsteht Melanin. Werden Kartoffeln, die Tyrosinase enthalten, mit Röntgenstrahlen bestrahlt, so wird die Fähigkeit des wss. Tyrosinaseauszugs zur Bldg. von Melanin mit Tyrosin stark erhöht, u. zwar ist diese Erhöhung proportional der Röntgenstrahlendosis. Längere als 2-std. Einw. der Röntgenstrahlen wirkt nicht mehr, u. allzulange Röntgenbestrahlung hemmt die Aktivität der Tyrosinase. (Science 66 [1927]. 353. Rockefeller Inst. for Medical Res.) E. JOSEPHY.

Alfred Neumann, *Die nicht an Hämoglobin gebundenen Oxydasen und Peroxydasen (Oxone) des roten Knochenmarkes und ihre Eigenschaften.* I. Mitt. *Vorbemerkungen, Technik der Darstellung.* (Vgl. Fol. haem. 32. 167 [1926].) Als Sammelbezeichnung für jene Eigg., die einem Körper durch die Ggw. von Oxydasen u. Peroxydasen (Indophenolblausynthese, Benzidin-, Guajakkr. usw.) den Charakter eines Atmungskörpers verleihen, war früher der Ausdruck oxydatives Prinzip gebraucht. Vf. nennt solche Körper jetzt, mit Ausnahme des Hämoglobins, das eine ganz selbständige Stellung unter den Atmungskörpern einnimmt, *Oxone*. Bisher war von PEBRY das Oxon der Leukozyten aus dem Knochenmark vom Pferd dargestellt, das in den Leukozyten vor allem in den granulären Anteilen vorkommt. Die Darst. eines solchen hämoglobinfreien Körpers mit oxydativem Charakter aus dem Knochenmark von Pferd, Rind u. Kalb mit Hilfe hypert. NaCl-Lsg. wird beschrieben. Das Präparat dürfte aber ebenfalls in der Hauptsache den leukocytären Anteilen des roten Knochenmarks entstammen. (Folia Haematologica 35 [1927]. 8 Seiten Sep.) LOHMANN.

Alfred Neumann und Erwin Gratzl, *Die nicht an Hämoglobin gebundenen Oxydasen und Peroxydasen des roten Knochenmarkes (Oxone) und ihre Eigenschaften.* II. *Einfluß der Oxone auf das Blutbild.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Hunden bewirkte die Injektion verschiedener Oxonpräparate in minimalen Mengen eine Steigerung des Leukozytenspiegels mit einem Maximum gegen den 8. Tag nach der Injektion u. oft noch mit einer 2. Zacke gegen den 17. Tag. Kaninchen waren weniger empfindlich. (Folia Haematologica 35 [1927]. 27 Seiten Sep.) LOHMANN.

St. J. Przylecki und L. Rogalski, *Das biogenetische Gesetz und die Funktionen der lebenden Organismen.* I. *Die Gegenwart der Uricase in den Embryonen von Vögeln.* Der Satz, daß die Ontogenese eine kurze Wiederholung der Phylogenese darstellt, soll im Bereich des Stoffwechsels geprüft werden. Ausgewachsene Vögel haben keine Uricase; in der embryonalen Entw. sollte aber ein Zustand durchlaufen werden, in dem dieses Enzym auftritt. Es wird Embryonalbrei von Hühnern verschiedener Brutstadien mit Harnsäure versetzt u. nach einiger Zeit die nicht verbrauchte Harnsäure bestimmt. Uricase ist an der Verminderung der Harnsäure vom 2. Bebrütungstage an, an dem die Unters. begann, bis zum 10. nachzuweisen; der Geh. an Uricase ist anfangs am stärksten. (Arch. Int. Physiol. 29 [1927]. 423—30. Warschau, Lab. de Biochimie, Faculté de Méd. vét.) WADEHN.

E₄. Tierchemie.

Jean Timon-David, *Beitrag zur Kenntnis der Insektenfette: Über die Butter der Blattläuse des Terpentinbaumes.* Es handelt sich um das Fett von Pemphigus utricularius u. cornicularius Pass. Die großen Gallen, zu denen sich diese Blattläuse gruppieren, wurden zuerst mit Ä. gewaschen, um Überreste einer wachsartigen Substanz zu entfernen, dann mit Sand verrieben u. mit Ä. extrahiert. Man erhielt ein hell-

gelbes Fett, welches leicht prächtige sphär. Krystalle von F. 35° bildet. Ausbeute ca. 20%. Konstanten: VZ. 255, JZ. 1,5, REICHERT-MEISSL-Zahl 9,9, POLENSKE-Zahl 24,7. Die unl. Fettsäuren zeigen F. 38,5°, Neutralisationszahl 256,9, mittleres Mol.-Gew. 218. Danach liegen Glyceride gesätt. Säuren von kurzer Kette vor. Die unl. Fettsäuren wurden in die Äthylester übergeführt u. diese im Vakuum fraktioniert. Die 1. Fraktion erwies sich als Laurinsäureester, die 2. Fraktion als ein Gemisch. Dies butterartige Fett besteht also aus den Glyceriden von 1. flüchtigen Säuren (Buttersäuregruppe), unl. flüchtigen Säuren (Caprylsäuregruppe), Laurinsäure u. höheren Säuren, wenigstens bis zur Palmitinsäure. Durch seinen starken Geh. an niederen Säuren ist es den anderen Insektenfetten vergleichbar, unterscheidet sich aber von diesen durch das fast gänzliche Fehlen ungesätt. Säuren. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 104—06.)

LINDENBAUM.

R. W. Seuffert, *Studien zur chemischen Zusammensetzung der Muschelflüssigkeit und der Asche von Anodonta*. Nach den Ergebnissen von Ernst Scheffrahn, Karl Altenhofen, Johannes Schömmel und H. G. Waßmund. Der Geh. der in der Narkose abtropfenden Muschelfl. u. der Gewebe an anorgan. Bestandteilen wird ermittelt, um eine physiolog. Salzlsg. für Muschelverss. herzustellen. (Beitr. Physiol. 3 [1927]. 295—332.)

MEIER.

T. Ichimi, S. Morimura, Y. Masumizu und T. Yazawa, *Untersuchungen über Cetacea*. XXIV. *Über die Zusammensetzung des Harns*. (XXIII. vgl. SUZUKI, Japan. Journ. Med. Sciences. II. Biochemistry 1. 97; C. 1926. I. 148.) Ausführliche Analysen von Walharnen (Seiwale u. Finnwale), die in ihrer Zus. etwa verd. Carnivorenharnen entsprechen. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 119—24. Kaisersl. Univ. zu Sendai, Med.-chem. Inst.)

LOHMANN.

Yoshio Okahara, *Untersuchungen über Cetacea*. XXV. *Über den Oxalsäuregehalt des Seiwalharns*. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Im Walharn wurden 20—40 mg Oxalsäure/l gefunden. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 125—26.) LOHM.

Kiyō Takemura, *Untersuchungen über Cetacea*. XXVII. *Über die Milch verschiedener Walarten*. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die Milch von 1 Sei-, 1 Finn- u. 3 Pottwalen. Das spez. Gew. schwankte zwischen 1,013—1,041; die Gefrierpunktserniedrigung betrug 0,710—0,789°. Der Durchmesser der Fettkügelchen betrug: in einem Fall 3—8 μ , in einem anderen 9—12 μ . Der Trockenrückstand war etwa 42—45% (einmal 28,4%), Gesamt-N 1,420—1,887%, Rest-N 0,152—0,180%, Menge der durch Gerbsäure fällbaren Eiweißstoffe 3,73—4,51%, Fettgeh. 23,8 (Finnwal) bis 37,4% (Pottwal). Bei einer Pottwalmilch betrug der Zuckergeh. 0,12—0,13%. — Die Milch war mattweiß, von sirupöser Konsistenz u. schmeckte rahmartig; der pH frischer Milch war bei 25° = 6,65, verringerte sich beim Stehen. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 131—34.)

LOHMANN.

Yutaka Furuhashi, *Untersuchungen über Cetacea*. XXVIII. *Über den Gesamtbasengehalt des Harns*. (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Menge u. Konz. der Basen schwanken in verschiedenen Walharnen nur wenig. Es wurden in 8 Proben gefunden 9,9—12,8% Cl, 0,49—0,78% Gesamt-P, von denen 80—90% anorgan. P sind, 0,14—0,19% Sulfat, 0,403—0,443-n. Base. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 135 bis 136.)

LOHMANN.

Hirokichi Hayashi, *Untersuchungen über Cetacea*. XXIX. *Über Alkalien und alkalische Erden in verschiedenen Horngeweben. Ein Beitrag zur Frage der Keratinisation*. (XXVIII. vgl. vorst. Ref.) Unters. der frischen Epidermis von Kopfhaut, Schwanzhaut, Schleimhaut des ersten Magens u. der Barten von Seiwalen auf den Geh. an W., Fett, N, Asche, sowie auf deren Zus. aus Na, K, Ca u. Mg; Vergleich untereinander u. mit der Zus. der Horngewebe von Landsäuern. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 137—49.)

LOHMANN.

Yutaka Furuhashi und Teijiro Yazawa, *Untersuchungen über Cetacea*. XXX. *Eine Vorprobe zur Untersuchung betreffend der Funktion der Leber*. (XXIX. vgl. vorst. Ref.) Analyse eines wss. Kochextrakts von Seiwalleber. Gefunden wurden 0,99% l. N, 1,3% Zucker u. 1% Glykogen. (Japan. Journ. Med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 151—52.)

LOHMANN.

Kiyō Takemura, *Untersuchungen über Cetacea*. XXXI. *Weiteres über die Gelenkflüssigkeit*. (XXX. vgl. vorst. Ref.) Die Gefrierpunktserniedrigung der Synovialfl. eines Seiwals ist 0,671°, Reduktionskraft nach BANG entsprechend 0,008—0,013% Zucker, Trockenrückstand 2,5—3%, davon 1% Asche. Geh. in mg-% an Na 201,2, K 3,8, Ca 62,5, Mg Spuren, Cl 371,3; SO₄ Null. Gesamt-N 0,27—0,3%, davon Rest-N

etwa 0,1%. Der charakterist. Eiweißkörper der Synovia wird durch verd. Essigsäure als klebrige M. abgeschieden, die bei Zimmertemp. in konz. Essigsäure schwer, in HCl l. ist, l. in h. Essigsäure, aus der sie beim Verd. mit W., besonders unter NaCl-Zusatz wieder ausfällt. N-Geh. des Synoviaciweißes etwa 13%. Die frische Synovialfl. flockt beim Sieden nicht aus; sie scheint kein weiteres Protein zu enthalten, sicher kein Albumin oder Globulin. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 153 bis 157.) LOHMANN.

Teijiro Yazawa und Takeo Sasaki, *Untersuchungen über Cetacea*. XXXII. *Über organische Säuren im Harn*. (XXXI. vgl. vorst. Ref.) Analyse von 5 Sei- u. Finnwalharnen. Dichte 1,023—1,045, N-Geh. 9,1—20,5%, Kreatinin 0,28—1,71%, Menge der organ. Säuren in cem 0,1-n. Säure pro Liter 2444, 2752, 2395, 800 u. 352 (im n. Menschenharn 300—600). pH nach MORIMURA 5,5—6, NH₃-Geh. gering. Der Walharn ist also kein typ. Acidosisarn. — Die Größe des Kohlenhydratstoffwechsels der Wale entspricht der der Landsäuger. Es wird angenommen, daß bei den Walen wegen der nur zeitweisen O₂-Aufnahme die Fette oder Kohlenhydrate nicht so weit wie bei den übrigen Säugern abgebaut werden. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 159—62.) LOHMANN.

Yoshibumi Masumizu, *Untersuchungen über Cetacea*. XXXIII. *Über den Glykogengehalt der Cetaceenleber*. (XXXII. vgl. vorst. Ref.) Der nephclometr. bestimmte Glykogengeh. von Sei- u. Finnwalen betrug 5—10 Stdn. nach dem Tode des Tieres 1,38—3,70% (einmal 10,0%), bei Pottwalen 16—20 Stdn. nach dem Tode 0,36 u. 0%. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 163—64.) LOHMANN.

E₅. Tierphysiologie.

O. Klein und H. Holzer, *Weitere Mitteilungen über Insulinhypoglykämie und Insulinschock beim Menschen*. (Vgl. C. 1928. I. 370.) Hohe Kohlenhydratreserven begünstigen bei gleicher Höhe des Blutzuckerspiegels den Eintritt des Insulinschocks, während die Bldg. von Kohlenhydrat aus anderen Substanzen, insbesondere aus Fett in der Leber, wie dies beim acidot. Diabetes u. bei der Hungeracidose der Fall ist, dem Eintritt des Schocks entgegenwirken. Die Beziehung von Anstieg der Alkalireserve u. Alkalischeswerden des Urins zum Insulinschock u. zur Insulinhypoglykämie ist noch nicht geklärt. Es scheint, daß Überventilation, Alkalose u. Alkaliausschwemmung Begleit- oder Folgeerscheinungen der mit der Insulinhypoglykämie einhergehenden zentral-nervösen Vorgänge darstellen. Schwerer hypoglykäm. Schock kann auch bei saurer Harnrk. u. n. Alkalireserve eintreten, während der Hypoglykämie braucht letztere gegenüber dem Nüchternwert nicht erhöht zu sein. (Ztschr. klin. Med. 107. 94—112. Prag, Dtsch. Mediz. Univ.-Klinik.) FRANK.

M. Turkeltaub, *Über die direkte Wirkung von Bädern diverser Zusammensetzung auf die Alkaliresserven und den Blutgasgehalt bei Arthritikern*. In der Periode der klin. ausgesprochenen allgemeinen Bade-Rk. vermindern sich die Alkaliresserven des Blutes, nach dem Abklingen der Rk.-Erscheinungen nehmen sie wieder zu. Während des 1. Schlammvollbades von 32° R nimmt im venösen Blute der Arthritiker der O₂ u. CO₂-Geh. bereits in der 10. Min. ab u. die Alkaliresserven steigen an, bei dem wiederholten Schlammvollbad findet im Blute desselben Patienten ein O₂-Anstieg u. ein Alkaliresservenabfall statt. Sowohl beim 1. wie auch bei wiederholten Soolbädern wird eine Abnahme der O₂-Menge u. eine CO₂- u. Alkaliresservezunahme im Blute beobachtet. Während des Mineralwasserbades, 29° R, nimmt der O₂, CO₂- u. Alkaliresservegeh. in der 10. Min. zu. Bei dem Sonnenbad, 29° R, steigt der O₂- u. CO₂-Geh. im venösen Blut in der 10. Min. bei vollständiger Entblößung des Patienten. (Ztschr. klin. Med. 107. 181—96. Odessa, Lenin-Sanatorium.) FRANK.

K. Grassheim und E. Lucas, *Über den Phosphorgehalt des Serums bei Nierenkrankheiten*. Die Menge des säurelöslichen P im Serum Normaler beträgt im Durchschnitt 2—3,5 mg-%, die des organ. 7—9 mg-%. Während der heißen Jahreszeit mit starker Sonnenstrahlung sind die Werte, besonders die des anorgan. P, höher als in der kälteren Jahreszeit. Die Gesamtmenge des organ. P im Serum soll einen Geh. von 12 mg nicht überschreiten. Die P-Erhöhung geht meist mit dem Grade der Funktionsstörung der Niere parallel. (Ztschr. klin. Med. 107. 172—80. Berlin, Charité.) FRANK.

Robert Blum, *Vom Rhodangehalt in Serum und Liquor cerebrospinalis*. Die Rhodanbest. wurden mittels einer von SCHREIBER modifizierten FeCl₃-Methode colorimetr. durchgeführt. Im n. Serum wurden durchschnittlich 0,03—0,06 mg-% Rhodan ge-

funden. Irgendeine Gesetzmäßigkeit im Sinne einer Rhodanverminderung oder Vermehrung konnte bei einzelnen Krankheiten nicht festgestellt werden, Fälle von genuiner Hypertension zeigten keine Erniedrigung des Rhodanspiegels im Serum. Eine Vermehrung um das 2—4-fache fand lediglich durch Tabakgenuß statt. Bei Rhodanverabreichung per os stieg das Serumrhodan rasch bis auf etwa 1,5 mg-%, nahm aber bei weiteren Gaben nicht mehr zu. Nach Aussetzen des Mittels ging der Rhodangeh. des Serums nur ganz allmählich zurück, erst nach etwa 3 Wochen war der Ausgangswert erreicht. Im Liquor cerebrospinalis fanden sich die gleichen Durchschnittswerte wie im Serum. Das Rhodan scheint als stark quellende, permeabilitätssteigernde Substanz mühelos alle Zellen des menschlichen Körpers gleichmäßig zu durchdringen. (Ztschr. klin. Med. 107. 61—71. Augsburg, Städt. Krankenh.) FK.

H. H. van der Zoo de Jong, *Beitrag zur Kenntnis der Hämatorporphyrinurie*. Im Harn von Porphyriepatienten scheint das *Porphyrin* zum Teil in entgifteter Form als Verb. mit dem giftigen braunen Farbstoff *Urofuscin* vorzuliegen. Diese Verb., vom Vf. „*Porfusicin*“ genannt, zers. sich langsam schon bei längerem Stehen des Harns unter Dunklerfärbung, rascher bei $\frac{1}{4}$ -std. Erwärmen mit verd. HCl im sd. Wasserbad. Da bei der kongenitalen Form der Porphyrinurie — im Gegensatz zur akuten Form — das Porphyrin im Harn gegenüber dem Urofuscin vorherrscht, u. da auch in diesem Fall Überempfindlichkeit der Patienten gegen Licht besteht, so vermutet Vf., daß bei der kongenitalen Form dem Organismus die Fähigkeit fehlt, das Porphyrin durch Bldg. von Porfusicin zu entgiften. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 72. I. 165—68. Med. Klin. d. Univ. Groningen.) PIEPER.

P. J. Cammidge, *Die klinische Bedeutung der Dextrinurie*. Das Auftreten von Dextrinen im Harn weist auf Funktionsstörungen in der Leber oder in der Hypophyse oder im Pankreas hin. Im Falle einer Erkrankung des Pankreas tritt Dextrin schon in einer Zeit im Harn auf, in der sonstige Anzeichen des Diabetes noch kaum erkennbar sind; die Beachtung dieser Erscheinung dürfte Frühdiagnose erleichtern. (Lancet 213 [1927]. 1386—89.) WADEHN.

E. C. van Leersum, *Mangel an Vitamin A und Nierensteinbildung*. Verss. an Ratten, die mit Vitamin A-freier Kost ernährt wurden. Es konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Mangel an fettlöslichem Vitamin u. der Bldg. von Nierensteinen nachgewiesen werden, wahrscheinlich infolge Epithelzellveränderungen der Nierenkanälchen. (Brit. med. Journ. 1927. II. 873—74. Amsterdam, Niederland. Instst. für Ernährungsforschung.) FRANK.

Thomas Hugh Milroy, *Der Wechsel in den chemischen Vorgängen bei der Muskel-tätigkeit*. Inhalt eines Vortrages mit anschließenden Diskussionen. (Brit. med. Journ. 1927. II. 856—62. Belfast Univ.) FRANK.

K. Kindler, *Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung*. Vf. zeigt die Beziehungen zwischen chem. Konst. u. pharmakolog. Wrkg. an der Brauchbarkeit der Narkotika, Schlafmittel u. Lokalanästhetika, die von der Löslichkeit u. der Reaktionsfähigkeit der chem. Verb. abhängig ist. Auf Grund der Konstitutionsformel der chem. Verbb. läßt sich ein Schluß auf ihre pharmakolog. Wrkg. ziehen, wie Vf. an zahlreichen Beispielen erläutert. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 19—33.) L. JOSEPHY.

P. Wolff, *Zur Behandlung und Bekämpfung der Alkaloidsuchten (Morphinismus, Cocainismus usw.)*. Auswertung einer Rundfrage. I. Die Umfrage umfaßt alle staatlichen u. privaten einschlägigen Anstalten u. Ärzte. Unter 198 Antworten wird von 114 die plötzliche Entziehung der Opiate bevorzugt; 83 Beobachter (nicht Fälle!) haben Sucht mit Eukodal beobachtet, 59 mit Pantopon, 45 mit Heroin, 30 mit Trivalin, 27 mit Eumecon, 17 mit Dicodid, 12 mit Laudanon, 8 mit Dilaudid, 2 mit Holopon, 1 mit Paramorfan, 19 mit Opium einschließlich Tinktur. — Im I. Abschnitt werden die Vorteile der verschiedenen Entziehungsmethoden (plötzlich, schnell, langsam usw.) ausführlich gegeneinander abgewogen, ebenso die Bewertung der die Entziehung unterstützenden Präparate (Hypnotica, Antidolorosa, unspezif. Therapie u. v. a.). (Dtsch. med. Wechschr. 54. 7—10. 51—53. Berlin.) P. WOLFF.

P. Wolff, *Zur Behandlung und Bekämpfung der Alkaloidsuchten (Morphinismus, Cocainismus usw.)*. Auswertung einer Rundfrage. II. Die Verwendung von „Ersatzmitteln“. III. Morphio-Cocainismus und andere Mischsuchten. IV. Sucht mit Eukodal Pantopon, Heroin, Trivalin, Dicodid, Dilaudid, Opium und anderen Opiumpräparaten. (I. vgl. vorst. Ref.) II. Unter „Ersatzmitteln“ bei Opiatsuchten sind nur opiat- bzw. morphinhaltige Präparate zu verstehen. Die Verabfolgung derartiger Präparate (etwa

Pantopon oder Narkophin) während der Entziehung ist absolut zu verwerfen. Namentlich über *Eumecon*, vor dem auch schon mehrfach von Länderregierungen gewarnt wurde, ist das Urteil fast einstimmig unbedingt abfällig. *Eumeconismus* ist nichts anderes als Trinkmorphinismus mittels einer *Eumecon* genannten Morphinlg. Auch Eukodal u. Trivalin, die noch ausführlicher besprochen werden, sind durchaus ungeeignete „Ersatzmittel“. — III. Die Mischsuchten sind eher noch ernster zu nehmen, als die „reinen“ Formen; die Beurteilung im einzelnen hängt vom Mischungsverhältnis u. von der Individualität des Süchtigen u. des Mittels ab. — IV. Die Zahlenverhältnisse der Beobachter sind schon in der I. Mitt. gegeben. Bewertung der einzelnen genannten Präparate bei Rauschgiftsuchten. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 134—36. 224—26. Berlin.) P. WOLFF.

W. Anderson und I. Leitch, *Über den Einfluß von Anästheticis auf den Jodgehalt des Blutes*. Chlf. pflegt bei Tier u. Mensch den Blutjodspiegel wesentlich zu senken, Äther ihn zu erhöhen. Ausnahmen sind nicht selten. (Lancet 213 [1927]. 1391—92. Aberdeen, ROWETT Res. Inst.) WADEHN.

J. Bamberger, *Erfahrungen mit dem Schlafmittel „Sandoptal“*. *Sandoptal* bewährte sich als Schlafmittel bei nervöser Schlaflosigkeit infolge Überarbeitung u. dgl. Es ist frei von kumulierender Wrkg. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 95—96. Berlin, Krankenh. a. Friedrichshain.) FRANK.

Ernst Blumenfeldt, Sager und Hanns Köhler, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Scopolamins unter besonderer Berücksichtigung des Tonusproblems*. Verss. mit *Scopolamin* an den vornehmlich vegetativ innervierten Organen von Tieren zeigten, daß das *Scopolamin* ebenso wie das *Ca* vom Sympathicus mobilisiert wird u. daß das *Scopolamin* ferner im stande ist, die *K*-Wrkg. deutlich aufzuheben. (Ztschr. klin. Med. 107. 34—51. Berlin, Charité.) FRANK.

Max Wolff, *Selbstbeobachtung mit Choleflavin*. Vf. verwendete an sich selbst bei einer akuten Gallenblasenentzündung mit Ikterus mit bestem Erfolg *Choleflavin* (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.). Das Präparat enthält Trypaflavin, Papaverin, Podophyllin u. Pfefferminzöl. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 96. Berlin.) FK.

André Arthus, *Untersuchungen über Protargol und Elektrargol*. Kaninchen erhielten an verschiedenen Tagen subcutan Protargol injiziert. Es wurde untersucht, ob sie hierdurch anaphylakt. sensibilisiert wurden. Intravenöse Zufuhr von Protargol, Eiereiweiß u. Pepton WITTE vermochte bei diesen Tieren keine wesentlich andere Wrkg. auszulösen als bei n. Tieren. Intravenöse Injektion von Cobragift steigert aber den arteriellen Blutdruck erheblich stärker als bei nicht vorbereiteten Tieren. Vorbehandlung mit Elektrargol schafft ebenfalls Anaphylaxiebereitschaft, die ebenfalls nicht durch intravenöse Injektion von Elektrargol selbst, wohl aber durch Cobragift, das in solchen Fällen typ. wirkt, ausgel. werden kann. (Arch. Int. Physiol. 29 [1927]. 371—90. Lausanne, Inst. de Physiol. de l'Univ.) WADEHN.

F. H. Lewy, *Der Einfluß eines peroral verabreichten Cholerinderivats (Pacyl) auf den hohen Blutdruck und die Adynamie der Verdauungsdrüsen*. (Vgl. S. 938.) Verss. mit dem Cholerinderiv. „Pacyl“ (Herst. Dr. JOACHIM WIERNICK u. CO., Berlin-Waidmannslust) ergaben, daß das Präparat besonders geeignet ist, diejenigen Funktionen im günstigen Sinne zu regulieren, die beim alternden Menschen insuffizient zu werden pflegen. Der Blutdruck wird herabgesetzt, der Blutzucker heruntergedrückt, die Gefäße erweitert. Die Ausscheidung der Verdauungsdrüsen wird erheblich gesteigert, ebenso die der Nieren; Harnsäure wird in erheblicher Menge ausgeschieden, die Wrkg. erwies sich als anhaltend. (Ztschr. klin. Med. 107. 72—93. Berlin, Charité.) FRANK.

Walter K. Fränkel, *Bleivergiftung bei Brückennietern*. Beschreibung eines Falles von *Pb*-Vergiftung bei einem Arbeiter, der mit dem Nieten von Trägerteilen beim Brückenbau beschäftigt war. Durch die mit Mennige vorgestrichenen Bohrlocher werden glühend gemachte Niete aus Stahl oder Eisen hindurchgeführt u. mittels Preßhammer festgeschlagen. Die Temp. der glühenden Niete beträgt etwa 1000°, u. ist in der Lage, die in den Bohrlochern befindliche *Pb*-haltige Mennige zum Verdampfen zu bringen. Der Druck des Preßhammers kann ferner sehr kleine Mennigeteile zum Zerstäuben bringen, die dann mit dem entstandenen Dampf von dem Niete eingeatmet werden. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 104—06. Berlin-Wilmersdorf.) FRANK.

Isbert Werner, *Bleihaltiger Sand als Ursache der Bleivergiftung*. Es werden 3 Fälle von *Pb*-Vergiftung bei Arbeitern angeführt, die mit Sandstrahlgebläse gearbeitet hatten. Der verwendete Mechnicher Sand enthielt reichlich *Pb*. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 103—04. Köln, Isreal. Asyl.) FRANK.

Hans Temming, *Über Vergiftungserscheinungen bei Säuglingen durch Wäschestempelfarbe*. Bericht über Vergiftungserscheinungen bei Säuglingen nach dem Gebrauch von nicht durchgewaschenen neuen Wäschestoffen, die mit einer Anilin u. Nitrobenzol enthaltenden *Stempelfarbe* gezeichnet waren. Das Hauptsymptom war eine mehrere Stdn. dauernde starke Zyanose. Das Gift scheint durch die Haut aufgenommen werden zu können, wobei eine direkte Berührung der Haut mit dem Farbstoff der Aufnahme förderlich ist. Die Einatmung der Farbstoffausdünstungen beschleunigt die Vergiftungserscheinungen. Ein nach 24-std. Lagerung der Wasche erfolgendes, mit gehörigem Aufkochen verbundenes Durchwaschen, dem dann noch nach anschließender Trockenschleuderung ein etwa 12 Stdn. dauerndes Trocknen an der Luft folgt, macht das Farbstoffgift völlig unschädlich. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 106—07. Braunschweig, VICTORIA-LUISE-Haus.) FRANK.

Isidore Gunzburg, *Einfluß der Ionen auf die Bildung von Oedem beim durchströmten Frosch*. Wird ein Frosch mit 0,7% NaCl-Lsg. oder mit Ringerlsg. durchströmt, so tritt auch nach Stdn. kein Oedem auf. Die Weglassung des Ca⁺⁺ in der Ringerlsg. verursacht kaum, die des K⁺ stets Oedem. Das Konzentrationsverhältnis zwischen K⁺ u. Ca⁺⁺ ist sehr wesentlich, es genügt eine geringe Menge Ca⁺⁺; überschreitet die Konz. des Ca⁺⁺ die doppelte des K⁺, so tritt stets Oedem auf. (Arch. Int. Physiol. 29 [1927]. 343—56. Brüssel, Inst. de Thérap. de l'Univ.) WADEHN.

F. Pharmazie. Desinfektion.

G. Bümbling, *Tinctura Arnicae*. Auf den von PEYER (vgl. C. 1927. II. 2692) gemachten Einwand gegen den zu hohen Trockenrückstand stellt Vf. fest, daß der angegebene Mittelwert von 2,28% das Untersuchungsergebnis des Jahres 1910 ist. Der Wert schwankt je nach dem Jahre der Ernte, die Grenzzahlen liegen zwischen 1,5% u. 2,5%. Vergleiche sind nur möglich, wenn eine einheitliche Bestimmungsmethode für den Trockenrückstand vereinbart wird. Dasselbe gilt für die Temp. bei Best. von D. (Apoth.-Ztg. 43. 88—89. Berlin-Britz, I. D. RIEDEL A.-G.) L. JOSEPHY.

Richard Brieger, *Über Secale cornutum*. Die zahlreichen, bisher bekannten, sich widersprechenden Ergebnisse bei der Bereitung des Secalefluidextraktes u. dem Alkaloidgeh. erklärt Vf. daraus, daß sich die jeweiligen Sklerotien in verschiedenen Reifezuständen bei der Einsammlung befanden, u. daß mit dem Alter die Säuerung zunimmt. Außerdem ist eine völlige Austrocknung der Droge nicht vorgeschrieben u. somit der Feuchtigkeitsgeh. der Droge für die Verarbeitung von Bedeutung. Es wäre festzustellen, wie Secale cornutum am besten zu stabilisieren ist. (Pharmaz. Ztg. 73. 60.) L. JOSEPHY.

Rapp und R. Lechler jr., *Ein Beitrag zur Herstellung von Extractum Secalis cornuti fluidum*. Vereinfachung der Vorschrift des D.A.B. zur Herst. des Secalefluidextraktes dadurch, daß die abzudampfende Fl. vermindert wird. Vff. erreichen dieses durch Ersetzen des Reperkolationsverf. durch das einfachere Perkolationpreßverf. — Ferner ist das Neutralisieren erst nach dem Abdampfen der Nachläufe vorzunehmen. Gleichmäßige Resultate wurden nur bis zu einem Alkalitätsgrad von 7,7 pH in den Secalenachläufen erhalten, bei stärkerer Alkalität (pH = 8) wurden geringere Mengen Ergotamin gefunden. Vff. schlagen Prüfung der Rk. der Nachläufe mit dem Folien-colorimeter nach WOLFF vor. (Pharmaz. Ztg. 73. 76—77. München u. Ulm.) L. JOS.

Harold King, *Ein unbekannter Bestandteil des Handelsäthyläthers*. Bei der Unters. des Bromabsorptionsvermögens von Anesthetisieräther des Handels ergab sich unter den Bromierungsprodd. α, β -Dibromvinyläthyläther. 1 g dieser Verb. ergab sich aus 2250 ccm Ä. Dieses Prod. kann nur aus Vinyläthyläther, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, Kp. 35,5°, entstanden sein. Vinyläthyläther kommt auch in frisch hergestelltem, noch nicht dem Licht ausgesetztem Ä. vor u. stammt aus dem Vinylalkohol. (Nature 120 [1927]. 843. Hampstead, Inst. for Medical Res.) E. JOSEPHY.

Johannes Plotnikow, Kurzer Leitfaden der Photochemie im Dienste der Medizin, insbesondere der Lichttherapie und Photophysiologie. Leipzig: G. Thieme 1928. (IX, 186 S.) 8°. M. 7.50; Lw. M. 8.50.

G. Analyse. Laboratorium.

H. Starke, *Eine hydraulische Presse für Wasserleitungsanschluß*. Das Modell besteht außer aus dem kräftig gebauten Rahmen (2 Platten u. 4 Säulen) aus einem kurzen

beiderseits offenen Rohrstück von 40 cm Durchmesser u. 20 cm Länge, in dem ein Kolben aus Hartholz gleitet, der nicht dicht anzuschließen braucht, u. einem kreisrunden Gummisack von gleichem Durchmesser, dessen Seitenwandung zwecks größerer Ausdehnungsfähigkeit balgartig gefaltet ist. Der Sack wird mittels eines Zuleitungsschlauches an die Wasserleitung angeschlossen u. treibt bei seiner Ausdehnung den Kolben vor sich her gegen das zu pressende Objekt. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 30. Aachen, Techn. Hochsch.)

BÖTTGER.

David Crowther und **J. J. Willaman**, *Eine wohlfeile und genaue Metallskala für wissenschaftliche Instrumente*. Vff. empfehlen die Verwendung einer dauerhaften „positiven“ (mit erhabenen Ziffern) Metallskala für wissenschaftliche Instrumente. (Ind. engin. Chem. 20. 30. St. Paul [Minn.], Univ.)

HERZOG.

F. N. Peters jr. und **O. C. Stanger**, *Ein kleiner Hochdruckautoklav*. Vff. beschreiben einen kleinen für Hydrierungen erbauten Hochdruckautoklaven, der das Arbeiten bei Drucken von 2000 Pfund per Quadratzoll u. 200° gestattet u. bei dem die Rk.-Masse statt durch einen gewöhnlichen Rührer mit Hilfe einer Wiegevorr. bewegt wird. Der App. besteht im wesentlichen aus einer Stahlhülse, die auf 3000 Pfund per Quadratzoll geeicht ist, in welcher das an beiden Enden geschlossene, nur in der Mitte eine kleine Öffnung aufweisende Rk.-Rohr aus Glas, Cu, Ni etc. eingebaut ist. Durch eine kleine Öffnung der Hülse wird H₂ eingepreßt, worauf nach Verschluß der Hülse u. Einschaltung des die Wiegevorr. betätigenden Mechanismus die Rk. bei der gewünschten Temp. durchgeführt werden kann. Abbildung u. Einzelheiten im Original. (Ind. engin. Chem. 20. 74—76. Chicago [Ill.])

HERZOG.

Douglas Creese Harrison, *Eine einfache Form eines automatischen Hebers*. Nahe an das eine Ende eines Glasrohres mit nicht über 5 mm Durchmesser werden ca. 8 ca. 20 cm lange Capillaren mit verschiedenen Durchmessern zwischen $\frac{1}{4}$ u. 1 mm gebracht, das Rohr schwach erhitzt u. so gebogen, daß sich die Capillaren in der Biegung befinden u. etwa 7 cm weit in das kürzere Ende des Hebers hineinragen. Der längere Schenkel (der beträchtlich über das Ende der Capillaren hinausreichen soll) wird innen bis auf ca. 4 cm von Capillarende mit einer dünnen Schicht Paraffin überzogen. Das Paraffin hält die Fl.-Tropfen zurück, die von den Capillaren infolge der Oberflächenspannung hochgezogen werden, bis diese sich innerhalb weniger Sek. zu einer Fl.-Säule angesammelt haben, die schwer genug ist, um Fl. über die Biegung des weiten Rohres zu ziehen. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2896—97. Sheffield, Univ.)

KRÜGER.

James R. Lorah, **K. T. Williams** und **Thomas G. Thompson**, *Verbesserte Apparatur zur Vertreibung gelöster Gase aus Wasser*. Vff. beschreiben eine einfache Apparatur, um Gase, die in W. gel. sind, durch Kochen u. Unterdruck zu entfernen u. aufzusammeln. Einzelheiten im Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2991—94. Seattle, Washington, Univ.)

KLEMM.

H. H. Barber, *Ein neuer automatischer Schwefelwasserstoffapparat*. Der im chem. Institut der Universität von Minneapolis (Minnesota) erprobte neue App., dessen Einzelheiten aus den Schilderungen u. Abbildungen des Originals ersichtlich sind, zeichnet sich durch leichte u. billige Herst. u. geringe Zerbrechlichkeit aus. Er wird von keramischen Gesellschaften für 37 Dollars fix u. fertig geliefert u. hat sich auch in großen Laboratorien mit 200 Studenten gut bewährt. (Journ. chem. Education 4 [1927]. 1546—49.)

GROSSMANN.

J. Kisser, *Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Paraffine und die Herstellung von Paraffinmischungen von bestimmtem Schmelzpunkt*. Vf. empfiehlt zur Best. des Schmelzpunktes bzw. Erstarrungspunktes 2 Methoden. Nach der HALLESCHEN Methode füllt man ein kleines Becherglas bis etwa zu Dreiviertel seiner Höhe mit W., das man ungefähr 10° über den mutmaßlichen F. des Paraffins erhitzt. Auf das W. bringt man ein kleines Stück Paraffin, so daß es nach dem Schmelzen ein rundes Auge von höchstens 6 mm Durchmesser bildet. Dann taucht man ein Thermometer ins W. u. läßt erkalten. Sowie sich im Paraffinauge ein Häutchen zu bilden beginnt, liest man die Temp. ab. Bei der Best. muß vor allem darauf geachtet werden, daß Zugluft abgehalten wird. Dies Verf. ist sehr genau. Aber auch die gewöhnliche Capillarmethode leistet gute Dienste. Als Beginn des Schmelzens wird die Temp. bezeichnet, bei der das Paraffin zusammensintert u. an den Rändern durchscheinend wird, während das Ende des Schmelzens jener Punkt ist, bei welchem die M. vollkommen durchsichtig wird. — Beim mkr. Arbeiten ist es zweckmäßig, etwa 3 Sorten Paraffin vom F. 40°, 50° u. 60° vorrätig zu halten, u. sich die mit dazwischen liegendem F. durch Mischen

zu bereiten. Wünscht man ein Prod. vom F. s_3 aus 2 Sorten mit dem höheren F. s_1 u. dem niedrigeren s_2 , so nimmt man von dem einen Paraffin (s_1) eine abgewogene Menge (x), die Menge des anderen (y) vom F. s_2 berechnet sich dann nach der Formel: $y = x \cdot (s_1 - s_3) : (s_3 - s_2)$. Will man jedoch von dem Paraffin s_2 eine bestimmte Menge y nehmen, so ist $x = y \cdot (s_3 - s_2) : (s_1 - s_3)$. Falls eine bestimmte Menge Paraffin von gewünschtem F. verlangt wird, kann man folgende Formeln benutzen: 1. $y = z \cdot (s_3 - s_1) : (s_2 - s_1)$; $x = z - y$. 2. $x = z \cdot (s_2 - s_3) : (s_2 - s_1)$; $y = z - x$. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 44 [1927]. 443—51. Wien.) WINKELMANN.

W. M. Shaw, *Ein drehbarer Filterstand*. Vf. beschreibt einen raumsparenden, leicht transportablen, drehbaren Filterstand, welcher von unten nach oben konzentriert angeordnet je 12 Fällungs- u. Filtrierbecher, dann 12 Filtriertrichter u. schließlich 2 Gefäße mit der Waschfl. (an Stelle der Spritzflasche) enthält (Abbildung). (Ind. engin. Chem. 20. 100—101. Knoxville [Tenn.].) HERZOG.

Reinold Kummer, *Ein neuer Vakuumdestillierapparat für kontinuierliche Arbeiten*. Beschreibung eines *Vakuumdestillationsapp.*, der eine kontinuierliche Substanzzugabe gestattet u. der mit einer Vorr. versehen ist, durch die das Destillat ohne wesentliche Verringerung des vorhandenen Vakuums abgezogen werden kann. (Chem. Fabrik 1928. 7. Berlin-Steglitz.) SIEBERT.

Fritz Weigert und Herbert Staude, *Über monochromatische Farbfilter*. Opt. Anordnungen werden beschrieben, mit denen die CHRISTIANSENSCHEN Monochrome zu prakt. monochromat., leicht einzustellenden Universalfiltern ausgebildet werden. Sie sind mit einfachen Laboratoriumshilfsmitteln herzustellen u. ermöglichen Bestrahlungen u. Beobachtungen mit größerer Lichtstärke als mit kostspieligen Monochromatoren. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 607—15.) E. JOSEPHY.

Rudolph Macy, *Verwendung des Interferenz-Refraktometers zur Messung der Konzentration verdünnter Lösungen*. Vf. berichtet über einige Erfahrungen mit dem ZEISS'SCHEN Interferenzrefraktometer, insbesondere über den Zusammenhang zwischen der Konz. u. den Mikrometerablesungen, die im Normalfall einander proportional sind. — Die Werte für 2 Substanzen in einer Lsg. erwiesen sich nicht genau gleich der Summe der Einzelwerte. — Aliphat. Stoffe bewirkten geringere Skalenänderungen wie aromat. gleicher Mol.-Konz. In beiden Fällen wird die Ablesung mit steigendem Mol.-Gewicht empfindlicher. — Die Konz./Skalenteil-Kurve ist bei höheren Konz. (z. B. über 3 g Urethan pro l W.) nicht mehr gerade, sondern gekrümmt in dem Sinne, daß der gleichen Konz.-Änderung bei höheren Konz. eine größere Anzahl Skalenteile entspricht; der Gesamtkurvenverlauf war jedoch dabei kontinuierlich. Bei aromat. Substanzen war die Kurve gebrochen. Die an sich geradlinige Kurve war nach einem gewissen Konz.-Zuwachs um 13 Skalenteile verschoben u. ging dann wieder unter derselben Neigung weiter. Nachdem die Konz. wieder um den gleichen Wert gestiegen war, trat wieder eine Verschiebung ein usw. Diese Verschiebung, die durch die gegenüber dem reinen Lösungsm. veränderte Dispersion verursacht ist, trat auch bei der stark gefärbten $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. ein; jedoch waren hier die Stufen nicht gleich. — Lange Zellen erhöhen an sich die Genauigkeit, anderenteils treten aber dann auch die eben genannten Sprünge in den Kurven häufiger auf. Die Ergebnisse sind nur zum Teil im Einklang mit Erfahrungen von BARTH (C. 1926. II. 1163). (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3070 bis 3076. Edgewood [Md.], Chemical Warfare Service.) KLEMM.

V. Richard Damerell, *Eine Mikromethode für die Bestimmung von Oberflächenspannung und Dichte*. Ein Glasröhrchen von 10 cm Länge, dessen Radius innerhalb 8 cm (von einem Ende aus) gleichmäßig 0,01650 cm betrug, wurde an dieser Seite abgeschliffen u. dann senkrecht von oben her einer Flüssigkeitsoberfläche genähert, so daß eben Berührung eintrat. Die Fl. stieg dann entsprechend der Oberflächenspannung hoch; das Röhrchen wurde dann entfernt u. die Länge des in ihm befindlichen Flüssigkeitsfadens mit einem mm-Maßstab bestimmt (Best. von unten). Tauchte man tiefer ein u. hob dann das abgeschliffene Ende bis zur Oberfläche, so erhielt man eine Kontrollbest. von oben. Das Vorratsgefäß hatte einen Inhalt von ca. $\frac{1}{2}$ ccm u. befand sich in einem Thermostaten. Die erhaltenen Werte sind auf $1 - \frac{1}{3}\%$ genau u. stimmen mit Literaturwerten gut überein. Wurde das Steigröhrchen leer u. mit Fl. gewogen, so erhielt man die Dichte. Um Fehler durch Verdampfen zu vermeiden, wurde das Meßröhrchen gleich nach der Füllung in ein dicht anschließendes, einseitig zugeschmolzenes Schutzzöhrchen gebracht. Außerdem wurden mehrere Wägungen ausgeführt u. auf die Zeit 0 extrapoliert. So ließen sich auch leichtflüchtige Substanzen, wie Benzol, CCl_4 messen. Die Dichten von Stoffen mit Dampfdrucken über 100 mm bei 20° ließen

sich nicht mehr bestimmen. — Dichtemessung u. Best. der Oberflächenspannung erfordern nur $\frac{1}{10}$ ccm Fl. Die Methode ist jedoch in der angegebenen Form nur für Zimmertemp. anwendbar. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2988—91. Seattle, Washington, Univ.) KLEMM.

A. Rosinger und **J. J. Vetter**, *Eine Methode zur Bestimmung der Spannkraft von Gelatinegallerten*. Zur Best. der Elastizität wird eine kreisförmige Membran, die auf eine Glocke gespannt ist, einseitigem Luftdruck ausgesetzt. Dadurch entsteht ein sphär. Segment, dessen Höhe um so größer ist, je stärker der Überdruck ist. Bei einem gewissen Höchstdruck schließlich reißt die Membran. Die benutzten Gelatinemembranen werden dadurch hergestellt, daß die Glocke auf eine Hg-Oberfläche gesetzt u. Gelatineslg. hineingegossen wird. Durch Zugabe verschiedener Volumina W. in eine mit der Glocke verbundene Bürette, die mit einem Manometerrohr verbunden ist, werden Überdrucke erzeugt, gleichzeitig kann an der Bürette die Änderung des Gesamtgasvolumens abgelesen werden. Zur Auswertung braucht man dann nur noch die Dicke der Membran. Die Apparatur kann auch benutzt werden, um das Wiedererschaffen einer gespannten Membran zu untersuchen. Voraussetzung ist, daß die zu prüfende Substanz zu einer Membran geformt werden kann. — Vff. untersuchen verschieden gehärtete Gelatine membran. Chromalaun ändert den typ. Verlauf der Elastizitätskurve nicht, bei Härtung mit Formaldehyd kommt man dagegen zu einer Kurve, die der des Kautschuks ähnlich ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2994—3003. Jersey City, N. Y., Natural Products Refining Co.) KLEMM.

Igor Remesow, *Ein neues Vakuum-Widerstandsgefäß für Leitfähigkeitsbestimmung und konduktometrische Maßanalyse*. Um bei Best. der Leitfähigkeit von Elektrolyten u. bei konduktometr. Titrationen Temperaturschwankungen der im Gefäß befindlichen Fl. zu vermeiden, hat Vf. einen App. konstruiert, bei dem die Elektrolyse in einem dicht verschließbaren Vakuumgefäß vorgenommen wird. Das Gefäß ist berechnet für Leitfähigkeitsmessungen u. für konduktometr. Maßanalyse von Elektrolyten mit elektrol. Widerstand von 10—50 000 Ohm. Die Widerstandskapazität des Gefäßes bewegt sich zwischen 0,20 u. 0,15, so daß die Leitfähigkeit der gebräuchlichsten Verdünnungen von 0,1—0,0001-n. Lsgg. bestimmt werden kann, ohne daß man Thermostaten oder andere Hilfsmittel zur Erhaltung der Temp. anzuwenden braucht. Das neue *Vakuumwiderstandsgefäß*, welches Vf. genau beschreibt, kann von der Firma FISCHER u. RÖWER, Stützerbach in Thüringen, bezogen werden. (Biochem. Ztschr. 189. 33—38.) WINKELMANN.

G. C. van Walsem, *Praktische Notizen aus dem mikroskopischen Laboratorium*. XXIV. *Hat das Massenwirkungsgesetz für die mikroskopische Praxis irgendwo besondere Bedeutung?* (XXIII. vgl. C. 1927. II. 2695.) Die Menge der anzuwendenden Fixier- oder Farbefl. kann mitunter, wie z. B. bei der vom Vf. angegebenen Bromdifferenzierung bei der Hamatoxylinkernfärbung (Ztschr. wiss. Mikroskopie 43. 487—94), von Bedeutung sein. Ob dabei das Massenwirkungsgesetz in Betracht gezogen werden muß, läßt Vf. dahingestellt sein. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 44 [1927]. 480—81. Haarlem.) WINKELMANN.

W. Kraemer, *Demonstration von Krystallisationsvorgängen mit Hilfe der Schlierenmethode*. I. Mit Hilfe des Schlierenmikroskops (W. u. H. SEIBERT, Wetzlar) lassen sich Krystallisations- u. Lösungserscheinungen, sowie fl. Krystalle gut beobachten. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 44 [1927]. 476—77. Gießen.) WINKELMANN.

W. Kraemer, *Demonstration von Krystallisationsvorgängen mit Hilfe der Schlierenmethode*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Auch Mischungs- u. Erstarrungserscheinungen, ebenso Krystallbildg. aus Schmelzen lassen sich gut mit der Schlierenmethode demonstrieren. In Mikrophotogrammen sind *Salmiak*-, *Naphthalin*- u. *m-Nitroanilinkrystalle* dargestellt. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 44 [1927]. 477. Gießen.) WINKELMANN.

W. Clerc, *Die Methode der Schlitze in ihrer Anwendung auf das Studium der Mikrostruktur der Holzkohle, Knochen und Holzfasern*. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 44 [1927]. 417—34. Sverdlovsk.) WINKELMANN.

Merrill James Dorcas und **George Shannon Forbes**, *Selbstintegrierende chemische Aktinometrie für ultraviolette Dosierung oder andere spezifische Zwecke*. Nachdem HAUSSER u. VAHLE (Strahlentherapie 13 [1923]) die relative Wirksamkeit spektral zerlegten Lichts bei der Erzeugung von Sonnenbrand festgestellt hatten, ließ sich ein möglichst einfaches Aktinometer, das die Wirksamkeit irgendwelcher Strahlung auf die menschliche Haut anzeigen sollte, folgendermaßen herstellen: Es mußte ein Filter mit einer spektralen Durchlässigkeit besitzen, die der genannten Wirksamkeitskurve

entspricht; das so durchgelassene Licht mußte auf einen Acceptor treffen, der es vollständig absorbiert u. dabei eine chem. leicht meßbare Rk. erzeugt, für die die Quantenausbeute über das ganze Spektralgebiet unverändert ist. Als geeignetes Filter erwies sich eine 1 cm dicke Schicht 0,000 25-mol. *Pikrinsäure*, die sich in einem Gefäß aus rotpurpurnem Correxglas befand. *p-Benzochinon* in 50% A. wird nach unveröffentlichten Verss. von **P. A. Leighton** in dem gesamten Spektralbereich gleichmäßig photolytisiert; der Umsatz kann jodomet. bestimmt werden. Das Licht von Kohlelichtbögen mit verschiedenen Zusätzen fiel einmal durch das Filter auf die Chinonlsg.; der Umsatz y pro Stunde (bei gleicher Ampere u. Voltzahl) wurde titriert. Andererseits stellte man die Zeit $\frac{1}{x}$ fest, die nötig war, um bei einem der Verf. den gleichen Sonnenbrand zu erzeugen. Es ergab sich angenähert $y = a x$, genauer für sehr wirksame Lichtquellen $y = a x + b$, wo b klein ist. Der Schwellenwert soll später festgestellt werden. Solche Aktinometer sind auch für Photographie, antirachit. Therapie, Chlorophyllassimilation u. anderes möglich. (Journ. Amer. chem. Soc. **49** [1927]. 3081—86. Cambridge, Massachusetts, Univ.)

KLEMM.

F. Löwe, *Handspektroskop mit neuem Reagenzglaskondensor*. Beschreibung eines Handspektroskops mit Reagenzglaskondensor, durch das die Vorzüge der Beleuchtung mittels künstlicher Lichtquelle den Beobachtungen u. Messungen von Absorptionsspektren dienstbar gemacht werden. In der Neukonstruktion wird der Hauptnachteil der Reagenzgläser, die zylindr. Form der Fl.-Schicht mit ihrer mannigfach wechselnden Schichtdicke, ganz ausgeschaltet. Das Handspektroskop eignet sich als bequemes Vergleichsspektroskop für Chemiker u. Mediziner. (Chem. Fabrik **1928**. 3—4. Jena.)

SIEBERT.

Hugo Ditz, *Die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und stark sauren Jodidlösungen als mögliche Fehlerquelle bei jodometrischen Bestimmungsmethoden*. Vf. vergleicht die in der Literatur über diesen Gegenstand gemachten Angaben u. äußert sich insbesondere zu der Arbeit von K. u. W. BÖTTGER (C. **1927**. I. 2224). (Ztschr. analyt. Chem. **72** [1927]. 360—67. Prag, Deutsche Techn. Hochschule.)

WINKELMANN.

W. Böttger, *Bemerkung zu der Abhandlung über die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und stark sauren Jodidlösungen usw. von Hugo Ditz*. Polem. Bemerkung zu der genannten Arbeit (s. vorst. Ref.). (Ztschr. analyt. Chem. **72** [1927]. 367—69. Leipzig, Univ.)

WINKELMANN.

Franz Leuthardt, *Zur Theorie der Wasserstoffelektrode*. Vf. entwickelt folgende, durch experimentelle Ergebnisse gestützte Betrachtung bzgl. der prakt. p_H -Messung: zu jeder exakten Messung der Aktivität der Wasserstoffionen gehört eine Best. der Wasserstofflöslichkeit in der vorliegenden Lsg. Ist γ_0 die Löslichkeit in W. (genauer in derjenigen Lsg. bekannter Wasserstoffionenaktivität, gegen welche die benutzte Bezugselektrode geeicht worden ist), γ die Löslichkeit in der zu messenden Lsg., so ist die Korrektur des Potentials $\Delta \pi = R \cdot T / 2 F \cdot \ln \gamma_0 / \gamma$. Über die Größenordnung der Korrektur in Millivolt in einigen willkürlich herausgegriffenen Lsgg. orientiert die folgende Tabelle:

KCl	1-n	2,5 (bei 15°)	Glycerin	10,5%	1,2 (bei 25°)
	2-n	5,4		50,5%	9,0
	4-n	10,3		88 %	19,2
HCl	0,5-n	0,5 (bei 25°)	Äthylalkohol	9,1%	3,8 (bei 20°)
	1-n	0,9		28,6%	8,2
	2-n	1,7		66,7%	-3,5
CH ₃ COOH	4-n	0,5			

Diese Korrektur genügt jedoch nicht in allen Fällen, weil die in der Lsg. anwesenden Stoffe die Adsorption des Wasserstoffs an die Elektrode u. damit deren Potential in unbekannter Weise beeinflussen können. (Helv. chim. Acta **10** [1927]. 888—96. Basel, Univ.)

BEREND.

J. M. Koltzoff, *Über die Anwendung von Mischindikatoren in der Acidimetrie und Alkalimetrie*. Durch Kombination von 2 geeigneten Farbstoffen gelingt es oft, Gemische herzustellen, welche bei einer bestimmten p_H ihre Farbe scharf ändern. Diese Mischindikatoren können unter anderem bei der Titration von mäßig starken Säuren neben sehr schwachen Säuren, von schwachen Säuren mit schwachen Basen, von sehr schwachen Säuren mit starken Basen u. umgekehrt, ferner bei Verdrängungstitrationen von großem Wert sein. Im folgenden sind Mischindikatoren angegeben, welche Vf. als besonders brauchbar gefunden hat. (Der Titrierexponent p_r ist die Wasserstoffionenkonz., bei welcher der Umschlag eintritt; die erste Farbbezeichnung dahinter

gilt für das saure, die zweite für das alkal. Gebiet; die beiden Ziffern vor dem p_T geben das Mischungsverhältnis der Farbstofflsg. an.) — *Dimethylgelb* 0,1% in A.: *Methylenblau* 0,1% in A., 1:1, $p_T = 3,25$, blauviolett-grün. *Methylorange* 0,1% in W.: *Indigocarmin* 0,25% in W., 1:1, $p_T = 4,1$, violett-grün. *Hexamethoxytriphenylcarbinol* 0,1% in A.: *Methylgrün* 0,1%, 1:1, $p_T = 4,0$, violett-grün. *Methylorange* 0,1% in W.: *Anilinblau* 0,1% in W., 1:1, $p_T = 4,3$, violett-grün. *Bromkresolblau* 0,1% in A.: *Methylrot* 0,2% in A., 3:1, $p_T = 5,1$, weinrot-grün. *Methylrot* 0,2% in A.: *Methylenblau* 0,1% in A., 1:1, $p_T = 5,4$, rotviolett-grün. *Bromkresolblau Na* 0,1% in W.: *Alizarinsulfosaures Na* 0,1% in W., 1:1, $p_T = 5,6$, violett-gelbgrün (bei $p_H = 5,6$ rotbraun). *Chlorphenolrot Na* 0,1% in W.: *Anilinblau* 0,1% in W., 1:1, $p_T = 5,8$, grün-violett. *Bromkresolblau Na* 0,1% in W.: *Chlorphenolrot Na* 0,1% in W., 1:1, $p_T = 6,1$, gelbgrün-blauviolett (bei $p_H = 5,8$ blau mit Stich ins Violett). *Bromkresolpurpur Na* 0,1% in W.: *Bromthymolblau Na* 0,1% in W., 1:1, $p_T = 6,7$, gelb-violettblau. *Bromthymolblau Na* 0,1% in W.: *Azolithmin* 0,1% in W., 2:1, $p_T = 6,9$, violett-blau. *Neutralrot* 0,1% in A.: *Methylenblau* 0,1% in A., 1:1, $p_T = 7,0$, violettblau-grün. *Neutralrot* 0,1% in A.: *Bromthymolblau* 0,1% in A., 1:1, $p_T = 7,2$, rosa-grün. *Cyanin* 0,1% in 50%ig. A.: *Phenolrot* 0,1% in 50%ig. A., 2:1 (zersetzt sich beim Aufbewahren), $p_T = 7,3$, gelb-violett. *Bromthymolblau Na* 0,1% in W.: *Phenolrot Na* 0,1% in W., 1:1, $p_T = 7,5$, gelb-violett. *Kresolrot Na* 0,1% in W.: *Thymolblau Na* 0,1% in W., 1:3, $p_T = 8,3$, gelb-violett. α -*Naphtholphthalein* 0,1% in A.: *Kresolrot* 0,1% in A., 2:1, $p_T = 8,3$, schwachrosa-violett. α -*Naphtholphthalein* 0,1% in A.: *Phenolphthalein* 0,1% in A., 1:3, $p_T = 8,9$, rosa-violett. *Phenolphthalein* 0,1% in A.: *Methylgrün* 0,1% in A., 1:2, $p_T = 8,9$, grün-violett (bei $p_H = 8,8$ fahlblau). *Thymolblau* 0,1% in 50%ig. A.: *Phenolphthalein* 0,1% in 50%ig. A., 1:3, $p_T = 9,0$, gelb-violett (über grün). *Phenolphthalein* 0,1% in 50%ig. A.: *Naphtholphthalein* 0,1% in 50%ig. A., 2:1, $p_T = 9,6$, schwachrosa-violett (über grün). *Phenolphthalein* 0,1% in A.: *Thymolphthalein* 0,1% in A., 1:1, $p_T = 9,9$, farblos-violett (über rosa). *Phenolphthalein* 0,1% in A.: *Nilblau* 0,2% in A., 1:2, $p_T = 10,0$, blau-rot (bei $p_H = 10,0$ violett). *Thymolphthalein* 0,1% in A.: *Alizarin* 0,1% in A., 2:1, $p_T = 10,2$, gelb-violett. *Nilblau* 0,1% in W.: *Alizarin* 0,1% in W., 2:1, $p_T = 10,8$, grün-rotbraun. — Die Indicatoren werden am besten in braunen Flaschen aufbewahrt. Vf. hat von den Mischindicatoren auch Papiere hergestellt, von denen aber wegen auftretender Capillarscheinungen nur wenige brauchbar waren. Besonders geeignet sind α -Naphtholphthalein-Phenolphthaleinpapier. Die Indicatoren Cyanin ($C_{19}H_{35}N_2J$) u. Nilblau (bas. Indicator) sind in den Büchern über Farbindicatoren bisher nicht beschrieben. Sie wurden von Dr. G. GRÜBLER bezogen. (Biochem. Ztschr. 189 [1927]. 26—32. Utrecht, Univ.)

WINKELMANN.

A. Magnus und F. Oppenheimer, Isotherme Calorimetrie bei hohen Temperaturen. Die Schmelzwärmen höher schmelzender Stoffe sind nur ungenau bekannt. Bessere Werte erhält man bei isothermem Arbeiten. Ein Reagensglas aus schwer schmelzbarem Glase enthält einen dicht einpassenden eisernen Schmelztiegel mit doppeltem Mantel, in dessen Zwischenraum sich eine isolierte elektr. Heizung befindet. Das Reagensglas ist mit einem parallel verlaufenden, unten offenen Heizrohr mit zweiter elektr. Wickelung verschmolzen, das Ganze befindet sich in einem Hochvakuummantel. In dem Schmelztiegel steckt ein Thermoelement. Durch die äußere Heizung wird die Substanz bis dicht an den F. erhitzt, alsdann heizt man mit der inneren Heizung, bis das Thermoelement einen plötzlichen Temp.-Anstieg anzeigt. *e. it* gibt dann die Schmelzwärme der Beschickung. Man sichert sich durch Variierung der Beschickung u. der Stromstärke beim inneren Heizen: Nur wenn die Schmelzwärme bei variierten Vers.-Bedingungen konstant ist, hat man richtig gearbeitet. Die Vff. arbeiten zunächst mit *Blei* u. mit *Silbernitrat*, sie finden als atomare Schmelzwärme von Pb in zwei Verss. 1,220 u. 1,228 kcal., als molare Schmelzwärmen von $AgNO_3$ in 3 Versuchsreihen (2,796), 2,752 u. 2,757 kcal. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168 [1927]. 305—08. Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chem.)

W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

J. Röhl, Zur Fällung des Schwefelammoniumniederschlags. Vf. weist auf die Unzulänglichkeiten der bisherigen Fällungsmethoden hin u. gibt folgende Arbeitsvorschrift an, die sich sehr bewährt hat: Es wird keine Schwefelammoniumlsg. besonders bereitet, sondern nachdem durch den NH_3 -Nd. in ammonsalzhaltiger Lsg. die Sesquioxide sowie das Uran gefällt sind, werden dem neutralen h. Filtrat auf 100 ccm 10 ccm 5%ig.

Ammoniak zugesetzt; hierauf wird H_2S eingeleitet (unter Umschwenken, 100 Blasen pro Min.). In 5 Min. ist die Fällung beendet u. nach weiteren 5 Min., in denen man den Nd. im geschlossenen Kolben absitzen läßt, kann filtriert werden. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 298—301. Nürnberg, Höhere techn. Staatslehranst.) WINK.

A. van der Werth, *Ein modifizierter Wasserbestimmungsapparat*. Beschreibung eines Wasserbestimmungsapp., der die Verwendung von nicht brennbaren Lösungsmitteln gestattet. Durch zahlreiche Verss. hat sich *Tetrachloräthan* als geeignet erwiesen, das sich ebensowenig wie Xylol mit W. mischt. (Chem.-Ztg. 52. 23—24.) SIEBERT.

D. Balarew, *Woher die Fehler beim Fällen des Bariumsulfats kommen*. Vf. bespricht die in der Literatur gegebene Erklärung für diese Tatsache u. kommt auf Grund eigener Verss. zu dem Schluß, daß die Fehler beim Fällen des $BaSO_4$ in erster Linie von der Adsorptionsfähigkeit der inneren Oberflächen des Sulfats gegen verschiedene Salze während des Krystallisationsprozesses abhängen. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 303—06. Sofia, Univ.) WINKELMANN.

J. v. Weszelszky, *Ein Verfahren zur exakten Bestimmung der Radiumemanation*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 240; C. 1912. I. 1416.) Um die durch Abscheidung geringer Mengen Ra verursachten Schwierigkeiten beim Eichen von Emanationsapp. mit Ra-Normallsg. zu vermeiden, wendet Vf. folgendes Verf. an: Die zu messende Emanation wird mit der γ -Strahlung eines außerhalb des App. an einer bestimmten Stelle der Seitenwand fest anlegbaren Ra-Präparats verglichen. Die Menge Emanation, die dem in das Innere des Ionisationsraumes gelangenden Teil der γ -Strahlung des Vergleichspräparats entspricht, u. die nur von den geometr. Konstanten des Ionisationsgefäßes abhängt, wird mit frisch bereiteten u. mit verhältnismäßig viel Ba versetzten Normallsg. bekannter Konz. bestimmt. Abb. des App. u. einer zur Probenahme von *Quellwässern* geeigneten Vorr. im Original. (Physikal. Ztschr. 28 [1927]. 757—61. Budapest, PÁZMÁNY PÉTER-Univ.) KRÜGER.

A. Simon und W. Neth, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Antimons als Tetroxyd mittels Membranen und Porzellanfiltertiegeln*. Nach Verss. der Vf. verfährt man bei der Sulfidfällung am besten folgendermaßen: Man versetze die Sb-Lsg. auf 100 ccm Fl. mit 10 ccm HCl, erhitze zum Sieden u. leite in raschem Strom eine Stde. lang H_2S ein. Dann verdünne man bis zur Verdoppelung des Fällungsvol. mit gesätt. H_2S -W., lasse erkalten u. filtriere ab. Gewaschen wird am vorteilhaftesten mit $1/2$ -n. salz- oder schwefelsaurem, mit H_2S gesätt. W. Zum Filtrieren benutzt man am besten Berliner Porzellanfiltertiegel, in denen sich das Sulfid gut zum Pentoxyd oxydieren läßt, welches dann durch Glühen in das Tetroxyd übergeführt wird. Verwendet man zur Oxydation fl. HNO_3 , so ist ein Untersatztiegel zu benutzen u. mitzuwägen. Bei Anwendung gasförmiger, rauchender HNO_3 u. Br_2 ist letzterer jedoch nicht erforderlich. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 307—16. Stuttgart, Techn. Hochschule.) WINKELMANN.

Otto Pröschold, *Neue Lötrohrversuche zur Bestimmung von Metallen*. Das Verf. besteht darin, daß man die vor dem Lötrohr auf Kohle geschmolzenen Metalle, wie bei dem bekannten Vers. mit Sb, aus einiger Höhe in ein Papierkästchen fallen läßt. Die bei den einzelnen Metallen sich ergebenden Auffallstellen der glühenden Kugeln unterscheiden sich in charakterist. Weise nach Form, Farbe u. Glanz, ebenso sind die Bahnen der kleinen Kugeln, in die die große zerspringt, nach Gestalt u. Zus. (ob aus Strichen oder Punkten bestehend) verschieden. Verss. wurden mit Sb, Bi, Woodschem Metall, Cd, Pb, Sn, Zn, Ag ausgeführt. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 40—44. Minden i. W.) BÖTTGER.

A. Mazzucchelli und B. Romani, *Die volumetrische Bestimmung des Bariums als Chromat*. Die von LE GUYON (C. 1927. I. 2112) angegebene Methode der Titration von Bariumsalzen mit Kaliumchromat u. Silbernitrat als Indicator wurde nachgeprüft u. als sehr ungenau befunden. Theoret. Erwägungen bzgl. der Löslichkeit der entstehenden Ndd. lassen zwar günstige Verhältnisse voraussehen, in der Praxis aber wird das Silberchromat vom Bariumchromat mitgerissen, vielleicht durch feste Lsg. oder Oberflächenabsorption, daher wird zu viel Chromat verbraucht u. der Farbumschlag unscharf. Auch Verss. zur Titration in Ggw. von $BaSO_4$ zur Verdrängung des Silbersalzes aus der festen Lsg. mißlingen. Es wurde nunmehr ein Verf. ausgearbeitet, bei dem die Lsg. des Ba-Salzes mit einem bekannten Überschuß an Ag-Salz versetzt u. beide gemeinsam als Chromate ausgefällt werden. Der Endpunkt der Rk. wurde potentiometr. mit einer Vergleichselektrode von Cu in $CuSO_4$ gemessen u. festgelegt als Maximum des Wertes $\Delta v/\Delta c$, worin Δv die Änderung der

Spannung, Δc die Anzahl der zugefügten ccm Chromat von einer Ablesung zur anderen bedeutet. Bei Zugabe von 50 ccm 93%ig. A. zu 100 ccm der Lsg. wurden Ergebnisse erhalten, die zwar nicht genau sind, aber für die Praxis halbwegs genügen. (Gazz. chim. Ital 57 [1927]. 900—13. Messina, Univ.)

BERLITZER.

Ed. Rousseau, *Quantitative Bestimmung von Mangan in Stählen oder Legierungen, die große Mengen Chrom oder Kobalt enthalten.* Zur Best. von Mn in Eisen oder Legierungen, die große Mengen Cr (über 5%) enthalten, wurden 0,2 g des Metalls in verd. H_2SO_4 (15 ccm H_2SO_4 + 30 ccm H_2O) gel. u. zu der Lsg. 3 ccm einer k. gesätt. NH_4 -Persulfatlsg. gegeben. Hierauf macht man schwach alkal. u. löst den Nd. in verd. H_2SO_4 . Zu dieser Lsg. gibt man 3 ccm Persulfatlsg. u. erhitzt; bei 80° tritt unter Rotviolett-färbung Oxydation des Mn zu Permangansäure ein; gleichzeitig wird Cr zu Chromsäure oxydiert. Sobald die Färbung an Tiefe nicht mehr zunimmt, macht man stark ammoniakal. u. kocht 2—3 Min. Die Chromsäure bildet ein l. NH_4 -Salz, Fe u. Mn werden gefällt. Der Nd. wird in ammoniumsulfathaltigem W. gewaschen u. in w., 5%ig. H_2SO_4 gel. Nach Zugabe von einigen Tropfen H_2O_2 gibt man 3 ccm Persulfatlsg. zu, hierauf 1 oder 2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. u. titriert mit As_2O_3 in gewohnter Weise bis zur Entfärbung. — Die Ggw. von Co wirkt bei dieser Methode nicht störend, da Co in Ggw. von Persulfat, Ammonsulfat u. NH_4OH ein l. Komplexsalz bildet. Beide Metalle, Cr u. Co, werden demnach vom Mn getrennt, das mittels der Persulfatmethode auch in Co-Stählen, Co-Legierungen u. in metall. Co bestimmt werden kann. (Chim. et Ind. 18 [1927]. 772 bis 780.)

SIEBERT.

A. Komarowsky, *Die Auflösung von Sulfiden in Säure- H_2O_2 -Gemischen.* Vf. hat versucht, in der qualitativen Analyse Königswasser u. konz. HNO_3 durch verd. Mineralsäuren, denen er H_2O_2 zusetzte, zu ersetzen — hauptsächlich aus Gesundheitsrücksichten. Er hat gefunden, daß sich HgS in 4-n. Salzsäure in Anwesenheit von 6%ig. H_2O_2 (tropfenweise hinzugefügt) beim Erwärmen glatt löst. Um Hg nachzuweisen, wird der ausgeschiedene S abfiltriert u. in einer Portion der Lsg. das Hg durch Ätzalkali identifiziert (gelbes Mercurioxyd oder graues metall. Hg, sofern überschüssiges H_2O_2 vorhanden ist); in der zweiten Portion kann man Hg wie gewöhnlich mit $SnCl_2$ nachweisen. Die Sulfide von Ni u. Co werden in verd. Essigsäure unter Zufügung von H_2O_2 unter Erwärmen gelöst. Die klar filtrierte Fl. wird mit einigen Krystallen von Alkaliacetat versetzt, dann wird in einem Teile Co nach VOGEL (Ztschr. analyt. Chem. 21. 563 [1882]), im anderen Ni mit Dimethylglyoxim bestimmt. Auch Kalomel löst sich leicht in 2-n. $HCl + H_2O_2$. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 293—95. Odessa, Chem.-Pharm. Inst.)

WINKELMANN.

I. M. Kolthoff und H. G. P. v. d. Meene, *Die gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers als Kupferrhodanür.* 50 ccm einer $\frac{2}{15}$ -molar. $CuSO_4$ -Lsg. wurden mit etwa 25 ccm einer 3%ig. Lsg. von schwefliger Säure u. dann mit wechselnden Mengen 5%ig. KCNS-Lsg. versetzt. Der Nd. wurde nach bestimmter Zeit auf einem Jenaer Glasfiltertiegel oder einem Berliner Porzellanfiltertiegel gesammelt, mit kleinen Portionen W. gewaschen u. nach dem Trocknen bei 110—120° u. Abkühlen im Exsiccator gewogen. An Hand von 79 Verss., die unter den verschiedensten Bedingungen — Fällung in der Kälte u. Wärme, mit verschiedenen Mengen KCNS-Lsg., in Ggw. von anderen Metallen u. Säuren — ausgeführt wurden, kamen Vff. zu folgendem Ergebnis: „1. Die gewichtsanalyt. Best. des Cu als Cuprorhodanid gibt sowohl bei Fällung in der Kälte wie bei Siedetemp. vorzügliche Resultate. HCl u. H_2SO_4 stören nicht, wenn die Konz. nicht größer als etwa $\frac{1}{2}$ -n. ist. Der Überschuß an Rhodanid soll nach der Fällung nicht größer als $\frac{1}{20}$ -n. sein. 2. Die Fällung kann sowohl neben großen Mengen Ferroion wie Ferriion vorgenommen werden. Im letzteren Falle soll man in der Wärme ausfällen, um die Red. des 3-wertigen Fe zu beschleunigen. 3. Co, Ni, Mn, Zn, As sind ohne Einfluß auf das Resultat. Bi, Sb u. Sn haben die Neigung, durch Hydrolyse ihre Oxyhydrate auszufallen. Durch Zusatz von Weinsäure werden sie unschädlich gemacht.“ (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 337—45. Utrecht, Univ.)

WINKELMANN.

Erich Herlinger, *Über ein neues Photogoniometer.* (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 66 [1927]. 282—96. Kaiser Wilhelm-Inst. d. Silicatforschung.)

ENSZLIN.

Organische Substanzen.

F. H. Rhodes, F. T. Gardner und A. W. Lewis, *Analyse von Mischungen ähnlicher organischer Verbindungen.* Vff. beschreiben eine Methode zur Analyse von Mischungen ähnlicher (isomerer, homologer) organ. Verb., welche auf der kryoskop.

Best. des scheinbaren mittleren Mol.-Gew. der Mischung in 2 verschiedenen Solvenzien beruht, von denen eines mit dem zu bestimmenden Bestandteil der Mischung ident. ist, während das andere ein fremdes Lösungsm. (gewöhnlich Bzl.) vorstellt. Aus diesen beiden Bestst. u. den anderen hierbei ermittelten Vers.-Daten kann die Konz. der zu bestimmenden Komponente nach einer eigenen Formel (Original) berechnet werden. Das Verf. ist ausgedehnter Anwendung fähig, auch bei Best. einer Verb. in Ggw. anderer, nicht identifizierter Verbb., versagt aber bei ionisierten, polymerisierten oder chem. Rkk. eingehenden Verbb. Beispiele der Analyse von Mischungen zweier oder dreier Bestandteile aus *Naphthalin*, α -*Nitronaphthalin*, *Dinitronaphthalin*, *Diphenyl* u. einem naphthalinfreien schweren *Steinkohlenteeröl*, D. 1,030, Kp. 239—303° (enthaltend eine Mischung von *Methylnaphthalinen*, *Diphenyl* u. *Acenaphthen*) werden angeführt (Tabelle). (Ind. engin. Chem. 20. 85—86. Ithaca [N. Y.], Univ.) HERZOG.

Chih-Tung Feng, Die „*Biuretprobe*“ als qualitative und quantitative Prüfung von *Ephedrinmischungen*. In alkal. Lsg. geben Ephedrin u. Pseudoephedrin mit CuSO_4 violette Färbung, die mit Ä ausgeschüttelt werden kann. Durch Colorimetrie des Ä-Extraktes u. Beobachtung der bei spontanem Verdampfen des Ä. auftretenden Prodd., bei Ephedrin gelatinöser Rückstand, Pseudoephedrin rhomb. violette Krystalle, bei Mischungen Nadeln, wird eine annähernde Schätzung der vorhandenen Substanzen ermöglicht. (Chinese Journ. Physiol. 1 [1927]. 397—405. Dep. of Pharmacol. Peking Union Med. College.) MEIER.

N. Ssemiganowsky, Über die quantitative Bestimmung der Aminogruppe in den *Nitroarylaminen*. II. Die quantitative Bestimmung von *Nitrotoluidin*, *Nitronaphthylamin* und *Nitroarsanilsäure*. (I. vgl. C. 1927. II. 2215.) Die in der I. Mitt. beschriebene Methode läßt sich auch zur quantitativen Best. weiterer *Nitroarylamine* benutzen, sofern nur die sich bildende Nitrooxyverb. gegen das konz. Alkali widerstandsfähig genug ist. Vf. hat folgende Verbb. mit gutem Erfolge analysiert: *1-Methyl-3-nitro-4-acetylaminobenzol*, *1-Methyl-5-nitro-2-acetylaminobenzol*, *1-Methyl-3-nitro-4-aminobenzol*, *1-Methyl-5-nitro-2-aminobenzol*, *1-Methyl-3-nitro-2-aminobenzol*, *2-Nitro-1-acetylamino-naphthalin*, *4-Nitro-1-acetylamino-naphthalin*, *2-Nitro-1-aminonaphthalin*, *4-Nitro-1-aminonaphthalin* u. *Nitroarsanilsäure*. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 295—98. Moskau, Dorogomilowsche Chem. Fabrik.) WINKELMANN.

A. Pamiłow und **W. Kisselewa**, *Bromo-elektrometrische Bestimmung von Anilin*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 59 [1927]. 671—75. — C. 1927. II. 2557.) BKM.

E. Bernhauer, Über die *Weinsäurebestimmung neben anderen organischen Säuren*. Vf. gibt zur Best. von *Weinsäure* neben anderen organ. Säuren, insbesondere *Citronensäure*, folgende Methode an: 50 ccm der Fl. werden mit 5 ccm 40%ig. K-Acetatlg., 2 ccm Eg. u. 100 ccm 96%ig. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt; bis zur beginnenden Kristallisation des Weinstens wird mit einem Glasstab an der Gefäßwand gerieben u. dann verschlossen 15—18 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wird der Nd. im Glasfiliertiegel, Porengröße 5—7, abgesaugt, mit höchstens 35 ccm 66 vol.-%ig. A. ausgewaschen, mit etwa 50 ccm h. W. in den Kolben zurückgespült u. der Tiegel gut nachgewaschen. Der Nd. wird durch Kochen in Lsg. gebracht, mit einigen Tropfen Azolithminlg. versetzt u. mit $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{2}$ -n. Lauge titriert. Der Endpunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem Lackmuspapier kontrolliert, wobei das Auftreten eines blauen Ringes als Endpunkt betrachtet wird. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht 15,005 mg Weinsäure. Diese Methode versagt, wenn der Geh. an Weinsäure geringer als 0,4% ist u. der an Citronensäure 15% übersteigt. Jedoch kann man, sofern es die Citronensäuremenge gestattet, nach Konzentrieren der Probe auf entsprechenden Weinsäuregeh. die Methode anwenden. Das Verf. ist meist auf 0,1% genau; größere Störungen werden durch große Mengen organ. Substanz, wie sie in Weinen u. Fruchtsäften vorkommen, verursacht. (Österr. Chemiker-Ztg. 31. 4—7.) SIEBERT.

A. Ionescio-Matiu und **C. V. Bordeiano**, *Bestimmung von Mercurisäurecyanid und Mercurilactat nach dem mercurimetrischen Verfahren*. (Journ. Pharm. Chim. [8] 6 [1927]. 300—07. — C. 1928. I. 385.) LINDENBAUM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Ernst Tschopp, *Eine Mikromethode zur Bestimmung des Magnesiumions in biologischen Flüssigkeiten und Organen*. Das Prinzip der Methode zur Best. des Magnesiumions in *Serum*, *Plasma*, *Exsudaten*, *Transsudaten*, *Harn*, *Eierklar*, *Speichel* usw. ist folgendes: das Mg wird aus der calciumionfreien Lsg. als Magnesiumammoniumphosphat gefällt u. dieses als Phosphormolybdat bestimmt, unter Berücksichtigung der Beob-

achtung von TAYLOR u. MILLER (C. 1914. II. 264), daß Phosphormolybdänsäure aber nicht Molybdänsäure allein leicht zu Molybdänblau reduziert wird. Als Reduktionsmittel dient eine Lsg. von „Eikonogen“, eine Aminonaphtholsulfonsäure in Bisulfit u. Sulfit. Die entstandene Blaufärbung wird im Colorimeter mit derjenigen einer gleichbehandelten Standardlg. von bekanntem Phosphatgeh. verglichen. — Vf. gibt genaue Angaben über Darst. u. Konz. der erforderlichen Lsgg. Die genauen Ausführungsmethoden zur Best. des Magnesiumions in den obengenannten Fl., ferner in *Vollblut, Milch, Eigelb, Pflanzensäften*, in *tier. u. pflanzlichen Organen, Galle, Konkrementen u. Faeces* vgl. im Original. (Helv. chim. Acta 10 [1927]. 843—46. Basel, Univ.) BEREND.

A. Bebris, *Eosin, S-Fuchsin und Lichtgrün als elektive Muskelfärbungen*. Durch Zusatz von 5%ig. Alaunlg. zu 2%ig. *Eosin*-, 1%ig. *S-Fuchsin*- u. 2%ig. *Lichtgrün*-lg. erhält man eine elektive Muskel- u. Kernfärbung. *Eosin-Alaun* gibt leuchtend rote, *S-Fuchsin-Alaun* bordeauxrote, *Lichtgrün-Alaun* leuchtend grüne Muskelfärbung. Ein genaues Farbeverf. ist angegeben. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 44 [1927]. 481—82. Riga, Univ.) WINKELMANN.

J. Eisenbrand, *Die Fehlergrenzen der quantitativen Bestimmungen im D. A.-B. 6 vom physikalisch-chemischen Standpunkt*. Vf. erörtert an Beispielen des D. A. B. 6 die Sinnlosigkeit der 4. u. 5. Dezimale bei den angegebenen Rechenzahlen, woraus sich eine Kürzung der Rechenzahlen notwendigerweise ergibt. (Pharmaz. Ztg. 73. 109—11.) L. JOSEPHY.

L. Rosenthaler, *Chemische Charakterisierung von Drogen. Das Verhalten von Agar gegen Jod*. (Vgl. S. 731.) Die vom D. A. B. 6 für Agargallerte bei Zusatz von Jodlg. angegebene weinrote Färbung fiel bei zahlreichen Verss. entweder blauviolett, rotbraun, weinrot oder dunkelviolett aus. Die Farbe ist abhängig von Konz., Temp. u. Alter des Agarschleimes. Die stärkste Färbung wird erzielt durch Zusatz der Jodlg. zu einem erhitzten u. schnell auf 15° abgekühlten Schleim, da nach Ansicht des Vfs. die Färbung von dem durch hohe Temp. bewirkten Dispersitätsgrad der Agarteilchen abhängt. Da die Rk. aber nur bei niederer Temp. stattfindet, muß sie in der kurzen Abkühlungszeit vorgenommen werden, in der die Teilchen noch den nötigen Dispersitätsgrad besitzen. — Angabe einer Fassung dieser Rk., die sich zur Aufnahme in Arzneibücher eignet. (Pharmaz. Ztg. 73. 77—78. Bern, Univ.) L. JOSEPHY.

Marcel Boll, Jacques Leroide, Précis d'analyse chimique. T. I. Principes généraux, tables numériques. T. 2. Recherches et dosage des cations. Paris: Dunod 1927. 2 vol. T. 1. (VII, 327 S.) T. 2. (VII, 499 S.) 8°.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Rudolf Kirschke, *Rationalisierung und Normung der Packungen und Verpackungen in der chemischen Industrie*. Überblick über die Rationalisierungs- u. Normungsbestrebungen im Verpackungswesen. (Chem. Fabrik 1928. 8—9. Köln.) SIEBERT.

E. B. Maxted, *Chemische Hochdrucktechnik*. Überblick über die Entw. der chem. Hochdrucktechnik u. der Hochdruckapparaturen u. -anlagen in den verschiedenen Zweigen der chem. Industrie. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 527 bis 529.) SIEBERT.

Charles H. Butcher, *Chemisch-technische Kalkulationen. I. Trocken- und Calcinationsanlagen*. Vf. berechnet für Trocknungsanlagen, Drehrohr- u. Tunneltrockner, den Wärmebedarf zur Erhitzung des Materials u. Entfernung der Feuchtigkeit unter Berücksichtigung der Strahlungsverluste u. der Wärme, die durch das getrocknete Material mitgeführt wird, ferner die Luftmenge oder die Menge der Feuergase, die notwendig ist, um den entstandenen W.-Dampf fortzuführen u. die notwendige Wärme zu erzeugen, den Durchmesser u. die Länge des Tunneltrockners oder Drehtrommeltrockners aus dem Luftbedarf, die Luftgeschwindigkeit, den Stundendurchsatz an Material u. die Trockenzeit, die Heizfläche für Heißluftöfen u. den Kraftbedarf für die Luftzirkulation, sowie für direkt beheizte Trockner den Brennstoffverbrauch. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 554—56.) SIEBERT.

K. Hauck, *Schäden an dampfgeheizten Trockenzyklindern*. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14 [1927]. 399—404. 421. Breitenfurt b. Wien.) SIEBERT.

Hugh Griffiths, *Krystallisationsanlagen*. Technologie der *Krystallisationsapp.* zur Erzielung gleichmäßiger Krystalle unter besonderer Berücksichtigung des App. nach PASSBURG u. GRIFFITHS, der die Nachteile der älteren Konstruktionen, insbesondere die Neigung der Fl. zur Bldg. von Longitudinalwellen, vermeidet. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 557—60.) SIEBERT.

O. Zahn, *Verwendung von Röhren zur Krystallisation und Verdampfung*. Beschreibung eines *Rohrkrystallisators*, bestehend aus einem zweckmäßig gelagerten Rohr, das ständig in Drehung versetzt wird, für Tagesleistungen von 1500 kg an. Die heißgesätt. Salzlg. läuft ununterbrochen an dem einen Ende des Rohres ein u. wird durch einen Luftstrom abgekühlt, der mittels Ventilator dem Fl.-Strom entgegengeblasen wird. Die Krystalle bilden sich auf dem Wege zur Ausflußöffnung u. werden infolge der geneigten Lage des Rohres gemeinsam mit der Mutterlauge ununterbrochen ausgetragen. Die Fl.-Schicht innerhalb des Rohres wird durch entsprechende Wahl der Verschlüßringe stets auf gleicher Höhe gehalten. Die Verwendungsfähigkeit des Rohrkrystallisators ist unbegrenzt. Einzelne Salze erfordern je nach ihrer Einw. auf Eisen eine Blei- oder Ebonitaukleidung. Das Ansetzen von Krystallen im Rohr wird durch ein Heizrohr vermieden. Eine Sonderbauart erlaubt eine Leistungssteigerung auf das 5—8-fache. Verstopfungen oder Betriebsstörungen können nicht eintreten. — Vf. beschreibt weiter einen Rohrverdampfer zur *Verdampfung* von Fl., bei dem ein Drehrohr in einem Feuerkanal gelagert ist u. durch Abgase oder angebaute Feuerung unter bester Ausnutzung der zugeführten Wärme beheizt wird. Je nach Größe der Heizfläche, 20—40 qm, gelangen bei Anwendung einer eingebauten Feuerung 10—20 000 kg W. in 24 Stdn. zur Verdampfung. Der Wirkungsgrad beträgt bei Beheizung mit Steinkohle von 7000 W.-E. 8—10 kg verdampftes W. je kg Kohle. — Die Kombination beider App. führt zu dem Rohrverdampferkrystallisator, der zur Eindampfung aller Salzlgg. mit nachfolgender Krystallisation dient. (Chem. Fabrik 1928. 4—6. Jena.) SIEBERT.

W. L. Badger, *Der erste Mehrkörperverdampfapparat*. Zur Widerlegung der allgemeinen Ansicht der Entdeckung der Mehrkörperverdampfapp. durch RILLIEUX (1843) zitiert Vf. einen Bericht aus Bd. I, S. 170, des „Journ. of the American Institute“ vom Jahre 1836, in dem bei Besprechung der Erzeugung von Kochsalz aus Salzlauge bereits das Prinzip der Mehrkörperverdampfer angedeutet ist. (Ind. engin. Chem. 20. 55. Ann Arbor [Mich.], Univ.) HERZOG.

Dorr-Co., New York, *Zum Lösen von feinkörnigen Stoffen dienender Behälter* mit über die Mitte des Behälterbodens senkrecht angeordneter hohler Welle u. einer im oberen Teil dieser befindlichen Verteilervorr., dad. gek., daß an dem unteren Ende der Welle an sich bekannte, an Rührarmen befestigte Arbeitsschaufeln u. innerhalb des Lösebehälters in an sich bekannter Weise Vorr. zur Erhitzung, z. B. eine Heizspirale, vorgesehen sind. — Die Vorr. verhindert, daß sich die zu lösende Substanz (z. B. tonhaltige Stoffe) mit einer Haut aus schlammfeiner M. überzieht u. dadurch dem Angriff der Lösungsm. entzogen wird. (D. R. P. 454 677 Kl. 12 c vom 24/8. 1922, ausg. 14/1. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Sander**, Griesheim a. M.), *Ständiges Dosieren einer oder mehrerer Flüssigkeiten* nach D. R. P. 392 372, 1. dad. gek., daß man bei der Ausführungsform nach 2. des D. R. P. 393 72 ein Gefäß verwendet, dessen untere Öffnung durch einen Hahn oder ein Ventil derart beherrscht wird, daß beim Sinken des Gefäßes ein allmähliches Öffnen u. beim Heben des Gefäßes ein zwangläufiges, allmähliches Schließen des Hahnes oder Ventils stattfindet. — Ein weiterer Anspruch kennzeichnet eine Ausführungsform des Verf. (D. R. P. 454 757 Kl. 12 f vom 26/10. 1926, ausg. 17/1. 1928. Zus. zu D. R. P. 392 372; C. 1924. l. 2618 [Chem. Fabrik Griesheim Elektron.]) KAUSCH.

W. H. Whatmough, London, *Kolloide Dispersionen*. Um feste Stoffe in Fl. zur Dispersion zu bringen, verwendet man zwei in entgegengesetzter Richtung sich Seite an Seite drehende Walzen, so daß am Berührungspunkt die Peripherie sich aufwärts bewegt. Mit diesen Walzen stehen Reibblöcke oder -bänder in Verb. (E. P. 280 978 vom 29/5. 1926, ausg. 22/12. 1927.) KAUSCH.

Achenbach & Schulte, Ohle i. Westf., *Autoklaven*. Die Autoklaven o. dgl. besitzen einen ovalen Deckel, der gegen den Rand eines Flansches von U-förmigem Querschnitt anliegt, so daß die Öffnung des Flansches mit der des Gefäßes übereinstimmt. (E. P. 279 706 vom 31/3. 1927. ausg. 24/11. 1927.) KAUSCH.

Lurgi Ges. für Wärmetechnik, Frankfurt a. M., *Absorptionsmittel*. Flugstaub aus Öfen, Verbrennungsanlagen, Abfallverbrennungsöfen, Generatorgasanlagen u. besonders aus solchen Öfen, in denen Braunkohle verbrannt wird, wird als Adsorptionsmittel zum Trennen von Gasgemischen, zum Entfärben von Fl. usw. verwendet. (E. P. 280 505 vom 9/11. 1927, Auszug veröff. 11/1. 1928. Prior. 11/11. 1926.) KAUSCH.

Silica Gel Corp., übert. von: **E. B. Miller** und **G. C. Connolly**, Baltimore, Maryland, *Adsorptionsmittel für Wasserdampf*. Man verwendet zur Adsorption von Wasserdampf festes poröses Gel (SiO_2 , WO_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 u. dgl.), das wenigstens 10% seines Gewichts Wasserdampf bei 30° u. 22 mm Hg-Teildruck zu adsorbieren vermag u. mit einem Entwässerungsmittel (H_2SO_4 , Metaphosphorsäure, $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$, MgSO_4) imprägniert ist. (E. P. 280 934 vom 17/11. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. Prior. 19/11. 1926.) KAUSCH.

Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H., Charlottenburg, *Vorrichtung zur elektrischen Gasreinigung*. Die Vorr. besitzt Sprüh Elektroden in Gestalt flacher Bänder, die ihre scharfen Kanten den Niederschlagselektroden zuwenden, die Stangen von winkelförmigem Querschnitt darstellen. (Schwz. P. 114 103 vom 21/1. 1925, ausg. 1/3. 1926. D. Prior. 24/5. u. 8/9. 1924.) KAUSCH.

Wilhelm Vogelbusch, Deutschland, *Verdampfer*. Der ein- oder mehrtägige App. besitzt je einen Heizkörper für jede Etage, der aus einem Gehäuse besteht, welches von einem Heizmittel durchflossen wird u. Siederohre enthält; die mit einer Verdampfkammer in Verb. stehen u. von der zu verdampfenden Fl. durchflossen sind. (F. P. 628 350 vom 1/2. 1927, ausg. 21/10. 1927. Holl. Prior. 14/4. u. 25/8. 1926.) KAUSCH.

Silica Gel Corp., übert. von: **E. B. Miller** und **G. C. Connolly**, Baltimore, Maryland, *Katalytische Gele*. Hartes poröses Gel (SiO_2 , Al_2O_3 , WO_2O_3 , Si_2O_2 o. dgl.) wird mit einem Katalysator dadurch imprägniert, daß man ein geeignetes Hydrogel mit einer Lsg. eines Metallsalzes behandelt, entwässert u. erhitzt. (E. P. 280 939 vom 17/11. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. Prior. 19/11. 1926.) KAUSCH.

Werner Fehse, Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1928. (VI, 72 S.) 8°. = Sammlung Vieweg. H. 90. M. 5.—

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Loch, *Staubexplosionen*. Ausführliche Übersicht über die Entstehung von Staubexplosionen u. ihre Verhütung. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14 [1927]. 423—30.) SIEBERT.

A. Seitz, *Gewerbliche Dermatosen und Unfallverhütung*. Besprechung der Hauterkrankungen, die durch Verwendung verschiedener Waschmittel im polygraph. Gewerbe verursacht werden. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14 [1927]. 433—35. Leipzig.) SIEBERT.

N. A. Vigdortschick, *Die Streckerschwäche der Hand bei Bleivergiftung (das Symptom Telekys)*. Vf. konstruierte zur Prüfung der Frage, inwieweit die Streckerschwäche der Hand als Frühsymptom der Bleivergiftung anzusehen ist, 3 App., u. zwar zur Messung des Winkels der Handstreckung, zur Best. der Kraft der Handstrecke u. -beuger u. zur Messung der Flexoren- u. Extensorenkraft der einzelnen Finger. Die Unters. der Kraft der Fingerstrecke ergab, daß im Widerspruch mit den Behauptungen TELEKYS die Fingerextensoren der rechten Hand bei Bleiarbeitern einigermaßen stärker sind als die der linken Hand, u. daß das Verhältnis der Kraft beider Hände zueinander bei Blei- u. Nichtbleiarbeitern keinen bemerkbaren Unterschied aufweist. — Auch für die Streckerschwäche der rechten Hand fanden sich bei Bleiarbeitern keine Andeutungen. — Die Messung des Winkels der Handstreckung ergab, daß dieser bei Bleiarbeitern an der rechten Hand tatsächlich kleiner ist als an der linken, jedoch ist bei Nichtbleiarbeitern dieser Unterschied durchaus nicht geringer. Vf. stellt die Schlußfolgerungen TELEKYS auf Grund seiner eigenen Unters. sehr in Frage. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14 [1927]. 435—40. Leningrad, Inst. zum Studium der Berufskrankheiten.) SIEBERT.

A. Hopmann, *Akute Quecksilberdampfvergiftungen*. Vf. berichtet über mehrere Fälle akuter Quecksilberdampfvergiftungen, die bei Reparaturen im Innern von Kesseln entstanden, in denen sich in Form von Rost oder Schmutz Hg-Reste befanden. Bei höherer Temp. findet eine schnelle Verflüchtigung von verborgenem Hg statt, zudem spielt die Verstäubung desselben beim Loslösen von Teilen u. beim Bearbeiten des

Kessels eine Rolle. Es ist dringend geboten, zum Schutze der Arbeiter bei derartigen Reparaturen sorgfältige prophylakt. Maßregeln zu treffen. Diese bestehen in gründlicher Reinigung, Absaugung von Hg-haltiger Luft, Zuführung von Frischluft u. Verwendung geeigneter Atemschutzgeräte. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14 [1927]. 422—23. Leverkusen.) SIEBERT.

A. Hopmann, *Tod infolge akuter gelber Leberatrophie nach gewerblicher Schädigung durch Nitrobenzol, Nitrotoluol oder Arsen?* Die Unters. eines Todesfalles infolge akuter, gelber Leberatrophie bei einem Arbeiter, der in Nitrobenzol- u. Nitrotoluolreduktionskesseln in regelmäßigem Turnus As-haltiges Zn einzutragen hatte, ergab, daß gemäß den bestehenden Erfahrungen eine gewerbliche Erkrankung nicht vorlag. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14 [1927]. 423. Leverkusen.) SIEBERT.

Daniel Florentin, *Über die Zusammensetzung der Luft in den Straßen von Paris.* Die Luft in den Straßen von Paris wurde auf ihren Geh. an CO₂ u. CO untersucht. Ersterer schwankt zwischen 0,34 u. 0,62 l pro cbm u. letzterer zwischen < 0,01 u. 0,044 l pro cbm. Dabei zeigt sich, daß der Geh. an CO₂ u. CO im Zentrum in den verkehrsreichsten Straßen am höchsten ist u. nach den Vororten zu abnimmt. Außerdem ist der Geh. stark von der Witterung u. den Windverhältnissen abhängig. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 1538—41.) ENSZLIN.

Wolfgang Weichardt und **Hermann Unger**, *Was wissen wir über organische Substanzen in der Luft?* Das Ergebnis von langjährigen Unterss. der Vf. berechtigt zu der Behauptung, daß auf alle Fälle der Schwerpunkt bei der Beurteilung der Wrkg. organ. Substanzen in der Luft nicht in ihrer absol. Giftigkeit, sondern in der außerordentlich verschiedenen Empfänglichkeit vieler Individuen gegen einzelne Bestandteile derselben liegt. (Gesundheitsing. 51. 43—45. Erlangen.) SPLITTG.

S. H. Katz und **H. W. Frevert**, *Kohlenoxyd in zwei großen Garagen.* Vf. untersuchten die Luft zweier großer Garagen in Washington u. Pittsburgh durch ca. einen bzw. vier Monate auf den Geh. an CO, herrührend von den Auspuffgasen der Motoren. Nach Schilderung von Anlage u. Einrichtung der Garagen wird der verwendete CO-Registrator beschrieben, dessen Prinzip darauf beruht, daß die Temp.-Steigerung, welche bei der mit Hilfe von Katalysatoren (HOPCALITE) erfolgten Verbrennung des gebildeten, gereinigten CO gemäß der Gleichung: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 67\,900\text{ cal.}$ (per Grammoll. CO) eintritt, mit Hilfe von Thermoelementen potentiometr. auf einer in Teilen CO in 10 000 Teilen Luft (T. p. ZT.) geeichten Skala angezeigt wird (Abbildung u. schemat. Zeichnungen). Es wurden so die vor- u. nachmittägigen maximalen u. Durchschnittskonz. von CO ermittelt. Die maximale Anzeige überschritt die oberste Grenze des Registrators, 8,9 T. p. ZT., nur einige wenige Male, u. da nur momentan. Die durchschnittliche Konz. an CO während einiger Stdn. überschritt in der Garage in Washington in keinem Fall 1 T. p. ZT., während der höchste Durchschnitt im Verlaufe einiger Stdn. in der Garage in Pittsburgh 1,64, während einer einzigen Stde. 4,33 T. p. ZT. betrug, welcher Geh. immerhin Kopfschmerzen verursachen konnte. In der relativ w. Versuchsperiode wurde das CO daher als nicht sehr schädlich erkannt. Dagegen können bei k. Wetter infolge geringer Lüftungsmöglichkeiten der Garagen unter gleichen Bedingungen immerhin ungünstigere Arbeitsverhältnisse eintreten (Tabellen u. Diagramme). (Ind. engin. Chem. 20. 31—36. Pittsburgh [Pa.]) HERZOG.

Fr. Heinrich und **F. Petzold**, *Prüfung einer Kohlenoxyd-Gasmasken.* Subjektive u. quantitative Verss. ergaben das einwandfreie Arbeiten des Degea-Kohlenoxydschutzgerätes. Die maßgebendste qualitative Probe für CO ist die Blutprobe nach VOGEL. Ammoniakal. u. alkal. Silbersalzlsgg. sowie Palladiumchlorür geben bei Ggw. anderer Gase (H₂, C₂H₂, CO₂) keine eindeutigen Rkk. Bei exakter Best. geringster Mengen CO₂ ist auf die bei starker Trockenheit des Natronkalks unvollständige Absorptionswrkg. desselben Rücksicht zu nehmen. (Chem. Fabrik 1928. 19—22. Dortmund, Eisen- u. Stahlwerk HOESCH.) SIEBERT.

—, *Neue Meßmethoden zur Prüfung von Gasschutzgeräten und Regenerationspatronen.* Regenerationspatronen für Gasschutzgeräte werden neuerdings durch Messung der Aufnahmefähigkeit für CO₂, des Atemwiderstandes u. der auftretenden Temp.-Erhöhung geprüft. Eine Pumpe mit vorgeschalteten Ventilen treibt bei bekannten Umlaufzeiten u. Hubvolumen, die veränderlich sind, Luft zur Sättigung mit Feuchtigkeit durch W. von 37°, wobei dem Luftstrom gleichzeitig CO₂ zugesetzt wird. Diese künstliche Atemluft tritt in die Patrone ein, vor welcher ein Feindruckanzeiger angeordnet ist, der den Atemwiderstand kontrolliert u. an deren Austrittsseite die Luftproben

zur Analyse entnommen werden können. An Stelle der Pumpe kann auch ein Gebläse Verwendung finden. Die Luftströmungsverhältnisse innerhalb der ganzen Atmungsgeräte werden so geprüft, daß man die Pumpe ohne Ventile, d. h. saugend u. drückend arbeiten läßt, u. sie direkt an das Mundstück des Gerätes anschließt. Die Lungenarbeit des Geräteträgers wird dabei durch einen abgezweigt angeordneten Feindruckschreiber als Diagramm aufgezeichnet. Die großen Fortschritte des Gasschutzwesens in den letzten Jahren sind mit auf die Einführung dieser von subjektiven Einflüssen vollkommen freien Meßmethode zurückzuführen. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 22 [1927]. 368—69.)

METZ.

[russ.] J. Awinowitzki, Kampfgase, ihre Zusammensetzung und Anwendung. Moskau: „Ossoaviachim“ 1928. (124 S.) Rbl. 0.30.

IV. Wasser; Abwasser.

Hermann Matthes und Gottfried Wallrabe, *Die Zusammensetzung ostpreußischer Trinkwässer mit besonderer Berücksichtigung des Jod- und Alkaligehaltes*. Die Arbeit enthält die Ergebnisse vergleichender Unterss. über die Trinkwässer Ostpreußens, wobei besonderer Wert auf die Feststellung des J-Gehalts gelegt wurde. — Der J-Gehalt der WW. nimmt mit der Entfernung von der Küste ab u. ist besonders hoch in Gegenden, die an größeren Flüssen oder Urstromtälern liegen. In Orten, in denen in Ostpreußen Kropferkrankungen beobachtet werden, ist der J-Gehalt niedriger als in kropffreien Gegenden. — Eine besondere Stellung nehmen im Lande die „alkal.“, d. h. NaHCO₃-haltigen WW. u. die stark chloridhaltigen, an Salzsole erinnernden WW. ein. Die meisten alkal. WW. zeichnen sich durch einen verhältnismäßig sehr hohen J-Gehalt aus, der bei den gleichzeitig stark Cl-haltigen, wie auch bei den salzsoleähnlichen WW. besonders hoch ist. (Schriften d. Phys.-ökonom. Gesellschaft zu Königsberg i. Pr. 66 [1927]. Nr. 2. 48 Seiten Sep.; Königsberg i. Pr., Univ., Pharm.-chem. Lab.) SPLITTGERBER.

Ben H. Peterson und Edward Bartow, *Wirkung von Salzen auf die Koagulationsgeschwindigkeit und das Fällungsoptimum von Aluminiumhydroxyd*. Nach Anführung der bisherigen Literatur über die Wasserreinigung mit Hilfe von Al(OH)₃ werden unter Hinweis auf die Bedeutung von p_H, sowie der Art u. Konz. anwesender Salze (Na₂SO₄, CaSO₄, Na₂SO₄ + Na₂CO₃, FeSO₄, Na-Oxalat, K-Tartrat u. K-Phosphat) auf den Erfolg der Reinigung zahlreiche Verss. ausgeführt, die in der Fällung des W. in 300 ccm Glasflaschen nach Zusatz der in den W.-Reinigungswerken üblichen Mengen von Al₂(SO₄)₃ bzw. AlCl₃ u. des zu prüfenden Salzes unter kräftiger, gleichförmiger Bewegung (Schüttelmaschine) mit steigenden Mengen verd. NaOH im verdunkelten Raum u. Beobachtung der Art der Koagulation im Tyndallkegel bestanden. Die Ergebnisse, welche für alle Verss. auch graph. dargestellt wurden, zeigen, daß in W.-Reinigungsanlagen für Flußwasser das verschiedene Verh. bei der Flockung u. die Schwierigkeiten einer guten Flockung während der Flutperiode eher den Änderungen des Sulfatgeh., als der p_H zuzuschreiben sind. Bei Zusatz von Oxalaten, Tartraten u. Phosphaten ergeben sich infolge Bldg. von Komplexen aus den bzgl. Al-Salzen der Oxal-, Wein- u. Phosphorsäure mit Al(OH)₃ Abweichungen gegen die n. Fällung, aus denen hervorgeht, daß Verss. mit variablen p_H in mit Salzen gepufferten Lsgg. nur geringer Erfolg beschieden sein dürfte. Die Ggw. von Tannin als negatives Kolloid bewirkt eine raschere Flockung infolge Bldg. eines komplexen Tannats mit dem ein positives Kolloid vortellenden Al(OH)₃. Aus diesen letzteren Verss. folgt, daß bei infolge eines Gerbsäuregeh. gefärbten Wässern eine gewisse Acidität zur Erzielung einer optimalen Fällung erforderlich ist. Schließlich betonen Vf., daß die für eine W.-Reinigungsanlage geltenden Fällungsbedingungen auf eine andere nicht ohne weiteres übertragbar sind, wenn die Salzgeh. differieren, daß die gewöhnlich als Al(OH)₃ angesprochene Fällung eine sehr komplexe, von den Eig. des umgebenden Mediums abhängige Substanz vorstellt, u. daß endlich der p_H-Wert weniger bestimmend für die W.-Reinigung ist als der Salzgeh. des W. (Ind. engin. Chem. 20. 51—55. Iowa City [Ia.], Univ.) HERZOG.

E. Berl und H. Staudinger, *Über die Entkieselung von kieselsäurehaltigen Wässern*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71 [1927]. 1654—57. — C. 1928. I. 391.) SPLITTGERBER.

Ladislav Baudiš, *Chlorieren der Trink-, Gebrauchs- und Badewässer*. Mitteilung von eigenen Erfahrungen über die Wirksamkeit der Chlorierung von Trink- u. Badewässern in der ČSR. mit chem. u. bakteriolog. Analysen, sowie Angaben über die Trink- u. sonstige Verwendungsfähigkeit. (Chemický Obzor 2 [1927]. 294—97. 332—35.) TOM.

Alfred Romwalter, *Die baktericide Wirkung des Chlors in Wasser*. Die von PH. BUNAU-VARILLA (C. 1927. I. 2678) mitgeteilte Wrkg. ganz minimaler Mengen von freiem Cl₂ auf Bakterien kann nicht auf ultraviolettes Licht zurückgeführt, sondern muß als Giftwrkg. aufgefaßt werden. (Gas- u. Wasserfach 70 [1927]. 1133—36. Sopron [Ödenburg] in Ungarn.) SPLITZGERBER.

R. Kolkwitz, *Über die biologische Bedeutung farbiger Gläser in Wasserwerken nebst Bemerkungen über Badeanstalten*. Durch Verwendung farbiger Gläser kann man, wie Beispiele aus der Praxis beweisen, unerwünschtes Wachstum von Moosen oder Algen in Wasserwerken u. Badeanstalten verhindern u. dem W. ein besonders schönes Aussehen verleihen. (Gas- u. Wasserfach 70 [1927]. 1118. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., Biolog. Abtlg.) SPLITZGERBER.

H. F. Lichte, *Rauchgasspeisewasservorwärmer für Hochdruckdampf*. An Stelle der für Kessel mit Betriebsdrucken von mehr als 25 at nicht mehr geeigneten gewöhnlichen Rauchgasspeisewasservorwärmer werden die Hochdruckvorwärmer von STIERLE empfohlen u. unter Beigabe zahlreicher Skizzen eingehend beschrieben. (Wärme 51. 3—8. Burg bei Magdeburg.) SPLITZGERBER.

Max Grevemeyer, *Das Wasser in der Rübenzuckerfabrik*. Vf. schildert die große Bedeutung der Wasserversorgung u. die Entstehung der einzelnen Abwasserarten in den Rübenzuckerfabriken. (Gas- u. Wasserfach 70 [1927]. 1118—19. Berlin-Charlottenburg.) SPLITZGERBER.

Wellington Donaldson und R. W. Furman, *Quantitative Studien über Phenole in der Wasserversorgung*. Bei Anwendung von ungechlortem W. aus dem Eriesee konnte zugefügtes Phenol (C₆H₅-OH) erst in Konz. über 25 mg/l, die drei Kresole oder ihre Mischung dagegen in Mengen von 0,1—0,3 mg/l wiedergefunden werden. Nach der Chlorung konnte die unverkennbare, durch Jodoformgeruch ausgezeichnete Bldg. von Chlorphenolen bei Ggw. von 0,625 mg/l Cl₂ u. 0,08 mg/l C₆H₅OH bzw. 0,02 mg/l Kresol nachgewiesen werden. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 18 [1927]. 605—20. New York, N. Y., bzw. Toledo, Ohio.) SPLITZGERBER.

K. Gelinek, *Zur Bestimmung der aggressiven Kohlensäure in natürlichen Wässern*. Unter Benutzung der bekannten Kurve von TILLMANS-HEUBLEIN gibt Vf. eine graph. u. eine algebraische Methode zur raschen u. genauen Ermittlung der angreifenden CO₂. (Gesundheitsing. 50 [1927]. 875—79. Wien.) SPLITZGERBER.

V. Subrahmanyan, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff im Wasser*. Durch Änderung der Arbeitsweise lassen sich die mit der (in Deutschland nicht gebräuchlichen) THRESHschen Nitritmethode verbundenen Unsicherheiten beseitigen. (Journ. agricult. Science 17 [1927]. 468—76. Harpenden, Herts. Rothamsted-Versuchsstation.) SPLITZGERBER.

R. Schmidt, *Eine Nachweis- und Bestimmungsmethode für geringe Mengen Mangan im Wasser*. Man säuert 100 ccm W. mit 3 ccm einer etwa 3-n. HCl an, macht es durch einen geringen Überschuß von Alkali alkal., gibt nach dem Durchleiten von Luft 2 Tropfen einer 2%ig. wss. Lsg. von Dimethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat u. schließlich unter Umrühren mit einer Pipette so lange tropfenweise eine 10%ig. Citronensäurelsg. zu, bis eben eine Färbung auftritt. Dann fügt man 3 weitere Tropfen der Citronensäurelsg. zu u. vergleicht die entstandene Färbung mit derjenigen von vorbereiteten Vergleichslsgg. Durch den Zusatz der Citronensäure wird das im W. gleichzeitig enthaltene dreiwertige Fe in ein Komplexsalz übergeführt u. eine Störung der Farberk. vermieden. Bei Anwendung von 100 ccm W. läßt sich ein Mn-Geh. von 0,04 mg im l nachweisen, entsprechend einer Konz. von 1:25 000 000. Der störende Einfluß von Nitriten kann durch Zusatz von 2 Tropfen einer 5%ig. Na-Azidlsg. ausgeschaltet werden. Mg-Salze wirken nur bei einem selten vorkommenden Geh. von 50 mg im l störend. Carbonatgeh. im W. läßt die Färbung rasch verblasen; es empfiehlt sich daher, nach dem Ansäuern etwa 5 Min. lang Luft durch das W. zu leiten. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 1015—16. Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) SIEBERT.

M. Kehren und H. Stommel, *Über die volumetrische Bestimmung von Sulfaten im Wasser nach Bahrdt*. I. Vf. stellen fest, daß die volumetr. Best.-Methode von Sulfat-Ion im Trink- u. Gebrauchswasser nach BAHRDT (C. 1927. I. 1879) gewisse Mängel besitzt. Zunächst genügen zur Enthärtung eines harten W. von 25—30° d. die angegebenen 10 g Na-Permutit nicht. Muß eine SO₃-Best. in einem harten W. ausgeführt werden, so ist die Permutitmenge entsprechend zu erhöhen. Vff. halten weiterhin die Filtriergeschwindigkeit von 3 Tropfen in der Sekunde, also 300 ccm

in 20 Min., für zu schnell. Es ist ferner nicht möglich, 1 kg Permutit mit 2 l einer 5%ig. NaCl-Lsg. zu regenerieren. Eine günstige Regeneration wurde mit einer 10%ig. NaCl-Lsg. erreicht bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen in der Sekunde. Das NaCl muß chem. rein sein. Vff. haben für Serienunterss. eine Apparatur mit einem Fassungsvermögen von 100 g Permutit konstruiert, womit je nach der Härte des W. mehrere Unterss. vorgenommen werden können, bevor der Permutit erschöpft ist. Mit diesem App. lassen sich *Sulfat*best. mehrerer Wasser ohne Erneuerung der Permutitfüllung ausführen, wenn man nach beendeter Filtration des ersten W. 300 ccm destilliertes W. durch die Apparatur saugt, dann 200 ccm des nächsten zu untersuchenden W. hindurch tropfen läßt, wegschüttet u. zur Analyse erst weitere 250 ccm dieses W. verwendet. Auf diese Weise ließen sich 3 verschiedene Wasser bestimmen, ohne daß eine Erneuerung des Permutits erforderlich war. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 913—15.)

SIEBERT.

M. Kehren und **H. Stommel**, *Über die volumetrische Bestimmung von Sulfaten im Wasser nach Bahrdt*. II. (Vgl. vorst. Ref.) Eine weitere Vereinfachung in der Ausführung der volumetr. Sulfatbest. ließ sich durch Verwendung von *Neopermutit* erreichen. Bei diesem findet nur eine Oberflächenwrkg. statt. *Neopermutit* besitzt ein geringeres Austauschvermögen, wenn man mit den gleichen Gewichtsmengen arbeitet. Nimmt man jedoch gleiche Volumina, so erzielt man bedeutend bessere Resultate. — Vf. stellt auf Grund von Vergleichsverss. fest, daß bei Anwesenheit von organ. gebundenem Fe im W. ein Fe-Geh. von 5 mg im l u. darüber die Genauigkeit der volumetr. H₂SO₄-Best. beeinträchtigt, so daß die gravimetr. Methode vorzuziehen ist. Anorgan. gebundenes Fe läßt die ermittelten SO₄-Werte bereits bei einem Geh. des W. von 0,1 mg pro l ungenau werden. Bei solchen Fe-haltigen Wässern läßt sich die volumetr. H₂SO₄-Best. nach einer kombinierten Filtration über Manganpermutit-Na-Permutit durchführen. Ein Mn-Geh. des W. beeinflußt die volumetr. Methode nicht störend. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 934—35. M.-Gladbach, Deutsches Forschungsinst. f. Textilindustrie.)

SIEBERT.

August Gärtner, *Bemerkungen zu der Arbeit von Bernhard Bürger „Bacterium coli im Trinkwasser: Definition, Nachweis und hygienische Bedeutung“*. Vf. hat an der Deutung der Colibefunde durch BÜRGER (C. 1928. I. 735) Verschiedenes auszusetzen; die Colibefunde sind nach ihrer Herkunft verschieden zu beurteilen. (Gesundheitsing. 50 [1927]. 927—28. Jena.)

SPLITTEGERBER.

Bernhard Bürger, *Stellungnahme zu den „Bemerkungen“ von August Gärtner, Jena, zu meiner Arbeit „Bacterium coli“ im Trinkwasser: Definition, Nachweis und hygienische Bedeutung*. Antwort auf die von der Meinung des Vfs. abweichende Ansicht von GÄRTNER (siehe vorst. Ref.). (Gesundheitsing. 51. 9—11. Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., bakt.-hyg. Abt.)

SPLITTEGERBER.

Babcock & Wilcox Co., Bayonne, übert. von: **David S. Jacobus**, Jersey City, New Jersey, *Verfahren zum Entgasen von Wasser durch Erhitzen des W. unter gewöhnlichem Druck, um einen Teil der in dem W. enthaltenen Luft zu entfernen, u. durch weiteres Entgasen in einem Vakuumgefäß*. Schließlich wird das W. über oxydierbares Material, wie Stahl oder Eisen, geleitet, um Sauerstoff oder andere in dem W. enthaltene Stoffe mit Korrosionswrkg. zu binden. (A. P. 1 650 129 vom 13/6. 1919, ausg. 22/11. 1927.)

M. F. MÜLLER.

General Zeolite Co., übert. von: **Walter H. Green** und **Abraham S. Behrman**, Chicago (Illinois), *Reinigung und Weichmachen von Wasser mittels Ca-Hydrat u. Na₂CO₃ in Ggw. von Al₂(SO₄)₃ u. eines schlammigen Ndd., der von früheren Reinigungen her stammt*. Durch den Zusatz von Al₂(SO₄)₃ zu dem alkal. W. wird eine gelatinöse Fällung von Al(OH)₃ erzielt, das als Koagulationsmittel dient u. die fein verteilten Ndd. der Lsg. zu größeren, filtrierbaren Teilchen zusammenballt, wodurch eine vollständige u. leichte Abtrennung des gebildeten CaCO₃ u. Mg(OH)₂ erzielt wird. (A. P. 1 653 272 vom 9/12. 1921, ausg. 20/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

J. N. D. Heenan, London, *Zufußregler bei der Wasserenthärtung*, der unabhängig von dem jeweiligen Wasserdruck arbeitet u. nur die vorgesehene Menge W. zu dem Enthärtungsgefäß vom Vorratsbecken zufließen läßt. (E. P. 279 330 vom 22/4. 1927, ausg. 17/11. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Höganäs-Billesholms Aktiebolag, Höganäs (Schweden) und **Nordiske Natrolith Aktieselskabet**, Kopenhagen, *Reinigen und Enthärten von Wasser mittels Silicagel oder Si-Prodd. enthaltenden Gelon*, die befähigt sind, die Oxyde oder Salze des Ca,

Mg, Fe, Mn, Na u. K zu binden. Die adsorbierten Prodd. werden durch eine Lsg. von basenaustauschenden Salzen entfernt. Die Silicagele werden aus Silicaten durch Behandlung mit Säuren oder durch Erhitzen u. Trocknen von Alkalisilicaten gewonnen, die durch Waschen mit W. oder verd. Säure z. T. von Alkali befreit werden. — Z. B. wird *Ton* mit einem natürlichen Geh. von 1—2% Na₂O verwendet, der evtl. von unwirksamen Nebenprodd. durch Schmelzen mit Alkalibisulfat u. Waschen mit W. befreit u. darauf bei 750° gegläht wird. Durch Behandlung mit einer Säure, wie KCl, wird das Enthärtungsm. regeneriert. (E. P. 279 788 vom 6/7. 1927, Auszug veröff. 21/12. 1927. Prior. 29/10. 1926.)

M. F. MÜLLER.

G. A. Krause, München, *Sterilisierung von Flüssigkeiten*, insbesondere von W., durch Behandlung mit *Metallen*, wie Cu oder Ag, oder *Legierungen*, die befähigt sind, Mikroorganismen zu zerstören u. dabei so angeordnet sind, daß sie eine möglichst große Angriffsfläche bieten, z. B. in Form von Kugeln, zylindr. Stücken, Draht, Fasern oder Körnern. (E. P. 279 085 vom 12/10. 1927, Auszug veröff. 7/12. 1927. Prior. 14/10. 1926.)

M. F. MÜLLER.

Marcel Marie Georges Malcor, Frankreich, *Überführung von Seewasser o. dgl. in weiches Wasser*. Man kühlt das Seewasser o. dgl. bis zum Gefrieren künstlich ab, scheidet die gefrorenen Anteile (weiches W.) ab u. läßt sie schmelzen. Die Mutterlaugen, die die Salze enthalten, werden eingedampft u. dann auf Salze, J usw. verarbeitet. (F. P. 630 533 vom 8/3. 1927, ausg. 5/12. 1927.)

KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

Ernst Hochberger, *Die Erzeugung von Salmiak aus Ammonsulfat und Kochsalz*. Überblick über die techn. Herst. von NH₄Cl aus (NH₄)₂SO₄ u. NaCl. (Chem.-Ztg. 52. 22—23. Arnau a. E.)

SIEBERT.

A. E. Julius Müller, *Über die technische Herstellung des Natriumfluorids*. Überblick über den Fabrikationsprozeß der Herst. von NaF aus Flußsäure u. Soda. (Chem.-Ztg. 52. 5—6. Mannheim-Freudenheim.)

SIEBERT.

Chester L. Read, *Entfernung von Antimon bei der Raffination von Arsentrioxyd*. Die Verarbeitung des bei Schmelzung sulfid. Erze entstehenden Flugstaubes auf reines As₂O₃ ergibt bei der Röstung einen flüchtigen „dunklen Staub“ von relativ hohem Sb-Geh., dessen Raffination zu reinem As₂O₃ in einer Operation versucht wurde. Vorverss. ergaben, daß eine Trennung der Oxyde von As u. Sb in der Dampfphase möglich ist, indem bei entsprechender Erhitzung des in einem Porzellanschiffchen sich befindlichen dunklen Staubes von ca. 6% Gesamt-Sb u. 68% As₂O₃ in dem breiteren Teil eines Pyrexglasrohres (Verflüchtigungskammer) im elektr. Ofen auf 430—550° (Thermoelement) unter Durchsaugen von Luft (Abbildung) sich 70—80% in krystallin. Form im kühleren engeren Teil des Rohres (Kondensatorrohr) als ziemlich reines As₂O₃ (Sb-Geh. 0,7%) niederschlagen, während ein näher der Heizstelle befindliches geringes Kondensat aus glasigem As₂O₃ bestand, das je nach den Vers.-Bedingungen (Temp. der Verflüchtigung u. Bldg. des glasigen Kondensats, Menge der durchgesaugten Luft) die Hauptmenge des Sb (Sb-Geh. 10—30%) enthielt (Tabelle). — Diese in kleinerem Maßstab durchgeführten Verss. wurden nun durch entsprechende Änderungen der App. (Erhitzung im elektr. Muffelofen auf 500° etc.) für die Verarbeitung größerer Mengen modifiziert (50 g) (Abbildung). Aus diesen Verss. ergab sich weiter (Tabelle), daß die Absonderung des Sb in einem kleinen Teil des As₂O₃ vervollständigt wird durch eine sorgfältige Temp.-Kontrolle von Ofen u. Flugkanal, sowie Regulierung des Vol. der durchgesaugten Luft. Die besten Resultate wurden bei einer Temp. von 350° für die Zone des Nd. von glasigem As₂O₃ (Temp. der Zone des krystallin. As₂O₃ ca. 200°), bei einer tunlichst großen Oberfläche der glasigen Zone (Einführung kleiner Glasröhrchen) u. einem möglichst geringen Vol. an durchgesaugter Luft erzielt. Der Temp. des der Verflüchtigung dienenden Ofens kommt geringere Bedeutung zu. (Ind. engin. Chem. 20. 97—100. New York.)

HERZOG.

A. Gaschler, Berlin-Steglitz, *Herstellung von nitrosen Gasen durch Aktivierung des Luftstickstoffs*, 1. dad. gek., daß man durch einen Hg-Dampfspannungsbogen entsprechend hoher Temp. oder durch eine elektr. Funken- bzw. Hochfrequenzentladung zwischen Hg-Elektroden Luft hindurchführt. — 2. dad. gek., daß man den metall. Hg-Elektroden HgO oder andere Oxyde zur Erhöhung der NO-Ausbeute zusetzt. — Der mit den nitrosen Gasen entweichende Hg-Dampf scheidet sich bei alkal. Rk. der

Kühfl. als metall. oder Oxydnd. ab u. kann nach Filtration ohne Verlust wieder in das Lichtbogengefaß zurückgebracht werden. — Eine Elektrodenverbrennung u. -abnutzung ist dadurch vollständig ausgeschlossen. (D. R. P. 454 694 Kl. 12 i vom 17/6. 1925, ausg. 14/1. 1928.) KAUSCH.

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: **Camillo Joseph Goodwin**, London, *Synthese von Stickoxyden*. Um O₂ enthaltende N-Verbb. aus Mischungen brennbarer, freien H₂ enthaltender Gase herzustellen, mischt man sie mit anderen brennbaren Gasen. Man entfernt dabei wenigstens einen Teil des freien H₂ u. läßt alsdann das seines H₂ z. T. beraubte Gas mit Luft explodieren. (A. P. 1 652 781 vom 4/9. 1923, ausg. 13/12. 1927. E. Prior. 5/9. 1922.) KAUSCH.

Bruno Reinhardt, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Alkalihydrosulfiden durch Umsetzung von Bariumhydrosulfid und Alkalichlorid*, 1. dad. gek., daß das Ba(SH)₂ zunächst mit einer verhältnismäßig geringen Menge von Alkalichlorid zum Teil u. hierauf nach Herausnahme des alkalichloridarmen mit einer größeren Menge Alkalichlorid vollständig u. unter Ausscheidung von alkalichloridreichem BaCl₂ umgesetzt wird, das einem neuen, an Ba(SH)₂ reichen Ansatz zugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß BaS mit HCl in BaCl₂ u. Ba(SH)₂ u. das Ba(SH)₂ des Gemisches gemäß 1. mit Alkalichlorid weiter umgesetzt wird. In der Alkalihydrosulfidlg. etwa noch vorhandenen Überschub von Ba-Salzen kann man durch Eindampfen oder durch Ausfällen mit Carbonaten oder freier CO₂ abscheiden, der hierbei entweichende H₂S kann aufgefangen u. im Betrieb weiterverwendet werden. Aus den Hydrosulfiden können, beispielsweise durch Erhitzen der Alkalihydrosulfidlgg., die entsprechenden Sulfide erhalten werden. (D. R. P. 454 693 Kl. 12 i vom 22/5. 1924, ausg. 14/1. 1928.) KAUSCH.

W. M. Wallace, Denny, Stirlingshire und **J. Macgregor**, London, *Soda*. Sodaabfallaugen; wie solche bei der Behandlung von Esparto, Stroh usw. erhalten werden, werden in einem Ofen calciniert, gelöst u. kaustifiziert. (E. P. 281 035 vom 13/9. 1926, ausg. 22/12. 1927.) KAUSCH.

T. R. Haglund, Stockholm, *Wasserfreies Aluminiumchlorid*. Al₂S₃ oder solches enthaltendes Material wird mit Cl₂ oder Cl₂-Verbb. (HCl, NH₄Cl, NaCl, KCl, BaCl₂, MgCl₂ u. CaCl₂) bei derart erhöhter Temp. behandelt, daß AlCl₃ entweicht. (Schwed. P. 60 424 vom 17/4. 1924, ausg. 23/3. 1926.) KAUSCH.

William B. Stoddard, Caldwell, N. J. und **Irving Hochstadter**, Far Rockaway, N. Y., *Natriumwolframat*. Man zerteilt Wo-Erz u. mischt es mit zerkleinerter Kohle u. einem Alkalinitrat. Es bildet sich eine l. Alkaliverb., nachdem man die M. angezündet hat. (A. P. 1 652 646 vom 30/3. 1922, ausg. 13/12. 1927.) KAUSCH.

A. Kissock, New York, *Calciummolybdat*. Mo₂S₃ wird geröstet, um von S freies M₂O₃ zu erzeugen, das man mit CaO mischt u. auf etwa 1400° F. erhitzt. (E. P. 280 240 vom 7/11. 1927, Auszug veröff. 31/12. 1927. Prior. 6/11. 1926.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Coswig-Anhalt G. m. b. H. (Erfinder: **von Drahten**), Coswig, Anh., *Herstellung von hochprozentigem, nicht geschmolzenem, hochaktivem Bleioxyd*, dad. gek., daß man PbCO₃ in einem drehbaren Vakuumofen erhitzt. (D. R. P. 454 862 Kl. 12 n vom 26/10. 1926, ausg. 18/1. 1928.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

W. N. Harrison, *Untersuchung über die Konsistenz von Emailslicker*. (Dep. Commerce Scient. Papers Bureau Standards 22 [1927]. Nr. 356. 34 Seiten Sep. — C. 1928. I. 834.) SALMANG.

Werner Moritz, *Über Tunnelöfen*. Geschichte, Bauart, Wärmewirtschaft, Leistung u. Vergleich mit anderen Ofensystemen. (Keram. Rdsch. 36. 19—21.) SALM.

M. Baille, *Die mechanische Herstellung des Fensterglases*. Es wird eine geschichtliche u. techn. Beschreibung des FOURCAULT- u. COLBURN-Verf. gegeben. (Chim. et Ind. 18. 371—80.) SALMANG.

Walter Mindt, *Chemische Oberflächenbearbeitung des Glases*. Die Ätzmittel u. ihre Anwendung, Unterschiede gegen mechan. Mittel, Säurepolitur. (Glas u. Apparat 9. 11—12. Berlin.) SALMANG.

A. Goldberg, *Zur Kenntnis des Puzzolans von S. Paolo bei Rom*. Angaben über die Unters. Es handelt sich um einen Stoff der den Trassen mit viel aufschließbarer Kieselsäure u. hoher Erwärmungszahl ähnlich ist. (Tonind.-Ztg. 52. 103—04. Chemnitz. Gewerbeakademie.) SALMANG.

O. Kallauner, *Einfluß des Zeitraums und der verschiedenen Arten der Lagerung auf die Festigkeit von Asbestzementschiefern*. Die Biegefestigkeit steigt mit der Lagerzeit besonders in den ersten Tagen. Am günstigsten ist Lagerung 6 Tage im Feuchten, dann an der Luft. Bei längerer Lagerung im Feuchten entstehen Ausblühungen. (Zement 17. 99. Brünn, Forschungsanstalt f. Silicatindustrie.) SALMANG.

Hans Hirsch, *Die Eigenschaften der Magnesitsteine*. Von 15 Steinen werden angegeben: die chem. u. physikal. Konstanten, deren Lage in den bekannten 3-Stoffsystemen, Dünnschliff u. Röntgenbild. (Arch. Eisenhüttenwesen 1 [1927]. 439—44. Berlin, Chem. Lab. f. Tonindustrie.) SALMANG.

M. Spindel, *Bildliche Darstellung der geeignetsten Zusammensetzungen und Vorausbestimmung der Druckfestigkeit von Mörtel und Beton mit Hilfe des Parallelogramms für das Vierstoffsystem*. (Beton u. Eisen 27. 16—20. 29—30. Innsbruck.) WECKE.

—, *Über das Ausblühen und die Verfärbung von koloriertem Beton*. Diese Ausblühungen sind auf ungenügende Mischung oder zu magere oder trockene Zubereitung zurückzuführen. (Zement 17. 115—16.) SALMANG.

L. Murawlew, *Bestimmung der Hitzebeständigkeit der Tone auf Grund der Ergebnisse ihrer chemischen Analyse*. Schilderung des gegenwärtigen Standes des Problems. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 4 [1927]. 811 bis 813.) BIKERMAN.

Josef Matejka, *Vorschlag, die Wasseraufnahmefähigkeit von keramischen Erzeugnissen ausschließlich auf volumetrischen Wert zu beziehen*. Die Vorteile dieses Verf. werden begründet. (Sprechsaal 61. 39—40. Brünn, Inst. f. Silicatindustrie.) SALMANG.

A. Kleinlogel, *Die Prüfung der Zemente mit plastischem statt erdfeuchtem Mörtel*. Schilderung der Vorteile der Prüfung von Mörteln aus plast. Beton. (Zement 17. 102 bis 103. Darmstadt.) SALMANG.

[russ.] **U. d. S. S. R. Rat für Arbeit und Verteidigung**. Komitee für Standardisierung. Der Dimassziegel. Moskau 1927. (7 S.)

Alfred Schmidt, *Die Brennöfen der Grob- und Feinkeramik und der Mörtelindustrie mit bes. Berücks. d. Wärmeerzeugung, d. Brennstoffe u. Feuergn.* 1. Aufl. Leipzig-Probstheida: Selbstverlag 1927. (112 S.) gr. 8°. Hlw. M. 4.50.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

K. Bamberg, *Über die Bewertung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel durch ihre Löslichkeit in Citronen- und Salpetersäure*. Vf. weist darauf hin, daß bei der Best. der P_2O_5 in Lsgg. von Citronen- u. Salpetersäure verschiedene End-pH-Werte erhalten werden. Daher können die Werte nicht immer direkt verglichen werden, da die Lsg. unter verschiedenen Bedingungen erfolgt. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 10 [1927]. 100—03. Riga, Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) HELLMERS.

Victor H. Kadish, *Milorganit — ein neues Düngemittel*. Vf. berichtet über ein neues Düngemittel einheitlicher Zus., *Milorganit* (Namensgebung aus Milwaukee u. organ. N), welches den belebten Schlamm von Abwässern vorstellt u. in fein gemahlenem Zustand mit nur 5% Feuchtigkeit (Analyse) in den Handel gelangt. Der organ. N, ebenso wie die geringen Mengen H_3PO_4 , liegen in leicht aufschließbarer Form vor, was durch ausgedehnte Laboratoriums-, Gewächshaus- u. Feldvers. im Vergleich mit Blut-, Fisch- u. Baumwollsamemehl etc. an Mais, Tabak, Gemüse, Getreide u. a. m. erwiesen wurde. Besondere Eignung zur Rasendüngung. Schließlich werden noch die Produktions- u. Marktverhältnisse besprochen. (Ind. engin. Chem. 20. 9—10. Milwaukee [Wisc.].) HERZOG.

Firman E. Bear, *Die wissenschaftliche Verwendung der Stickstoffdüngemittel*. In Anbetracht der gewaltigen Mengen von N-Düngemitteln anorgan. u. organ. Natur, welche dank der zahlreichen techn. Synthesen in letzter Zeit auf den Markt gelangen, bespricht Vf. die Faktoren, welche die jeweilige Auswahl des N-Trägers bestimmen, die Bindung des N durch Bakterien, die klimat. Bedingungen u. das Problem der Trockenheit, die Bedeutung der Düngungszeit bei den verschiedenen Pflanzen, die Weidewirtschaft u. deren Verbesserung, die Freimachung des früher in der Munitionserzeugung verarbeiteten N für Düngezwecke, die gesteigerte Anwendung von N-Düngemitteln, die ihren sichtbaren Ausdruck in der Düngemittelanalyse findet, sowie die Zukunftsaussichten der N-Düngung. (Ind. engin. Chem. 20. 65—70. Columbia [Ohio], Univ.) HZ

G. Guittonneau, *Der Einfluß des Schwefels und seiner Lösungsprodukte auf die Nitrifikation im Boden.* (Vgl. GUITTONNEAU u. KEILLING, C. 1927. II. 2002.) Verss. ergaben, daß elementarer S die Umwandlung des Ammoniak-N in Nitrat in den Böden vollkommen verhindern kann u. zwar kommt die Wrkg. weniger dem S zu, als seinen Oxydationsprodd. Verss. mit Silicagel, welchem CaCO_3 u. Nährsgg. zugesetzt waren, ergaben bei Zusatz von S keine Behinderung der Umwandlung des NH_3 in Nitrat, da der S direkt zu H_2SO_4 oxydiert wird. Ein anderer Vers. mit Ammoniumhyposulfit zeigt vollkommene Verhinderung der Umwandlung. Eine schädliche Wrkg. der H_2SO_4 konnte nicht festgestellt werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 1518 bis 1520.)

ENSZLIN.

P. Boischoit und R. Albouy, *Vergleich der Wirkung von Kaliumchlorid und Sylvinit auf die Eigenschaften verschiedener Böden.* KCl u. Sylvinit steigerten die Durchlässigkeit besonders träger, weniger leichterer Böden. KCl wirkte stärker als Sylvinit. (Ann. Science agronom. Française 44 [1927]. 374—81.)

HELLMERS.

A. M. Smith, *Über Basenaustausch in schottischen Böden.* Vf. bestimmt austauschtes Ca, Mg, K u. Na bei der Einw. von KCl-, NaCl- u. CaCl_2 -Lsg. auf den Boden u. glaubt, den Betrag des Basenaustausches u. das Verhältnis der Basen zueinander als charakterist. Größen des Bodens ansprechen zu dürfen. (Journ. agricult. Science 18. 68—75. Edinburgh, Min. of Agric. Res. Schol.)

TRÉNEL.

W. G. Ogg und W. T. Dow, *Reaktion, austauschbares Calcium und Kalkbedarf schottischer Böden.* In der Regel waren Rk., austauschbares Calcium u. Kalkbedarf proportionale Größen. Der Untergrund war in der Regel weniger sauer als die Krume. Die Unters. zeigen, daß die schott. Böden zum Podsoltyp gehören u. gekalkt werden müssen, um Zuckerrüben u. Luzerne bauen zu können. (Journ. agricult. Science 18. 131—58. Edinburgh, Coll. of Agric.)

TRÉNEL.

K. T. Hartley, *Über das Zerfallen trockner Bodenbrocken bei der Benetzung mit Wasser.* Vf. versucht, die Zerfallzeit von geformten u. getrockneten Tonbrocken beim Benetzen mit W. in Beziehung zum Feuchtigkeits- u. damit zum Kolloidgeh. des Bodens zu setzen. (Journ. agricult. Science 18. 41—45. Coll. of Agric. Trinidad.)

TRÉNEL.

Hellmut Gorka, *Neue Experimentaluntersuchungen über die Frostwirkung auf Erdboden.* Vf. untersucht Viscosität, Sedimentation, kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit u. Festigkeit von Tonen, vor u. nach dem Frieren. Durch den Frost werden die Tonaggregate aufgeteilt u. dadurch neue quellbare Teilchen freigelegt, wodurch sich die Erhöhung der Viscosität u. des Sedimentationsvolumens durch den Frost erklärt. Die durch Frieren bewirkte Verlangsamung der kataphoret. Wanderung wird durch Koagulation zu erklären versucht; sie wird durch mechan. Bearbeitung des Tons wieder aufgehoben. (Kolloidchem. Beih. 25 [1927]. 127.)

TRÉNEL.

Adolf Reifenberg, *Über die Rolle der Kieselsäure als Schutzkolloid bei der Entstehung mediterraner Roterden.* Zunächst geht Vf. kurz auf die bisherigen Erklärungsverss. der Entstehung der Roterden ein. Er stellt dann Verss. über die gegenseitige Ausfällung von SiO_2 u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. über die Schutzwrgk. von SiO_2 -Sol auf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol gegen die Ausfällung durch verschiedene Elektrolyte an. Im Anschluß an seine Verss. erklärt Vf. die Entstehung mediterraner Roterden folgendermaßen: Die natürliche Ansammlung von Humus ist der klimat. Bedingungen wegen fast unmöglich. Auf etwaigen Humus wirkt der hohe Salzgehalt der Böden koagulierend, so daß er keine Schutzwrgk. ausüben kann. Die durch Hydrolyse entstehende kolloidale SiO_2 peptisiert die im Gestein befindlichen Sesquioxyde u. schützt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - u. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol gegen die Ausfällung durch Kalkstein. Mit Alkali beladene SiO_2 tauscht dies gegen Al- oder Fe-Oxyd aus. Das die Hauptmasse des Gesteins ausmachende CaCO_3 wird allmählich ausgewaschen, während SiO_2 u. die Sesquioxyde zurückbleiben. Vf. betont, daß neben dieser gegenseitigen Ausfällung von SiO_2 , Al_2O_3 u. Fe_2O_3 die Elektrolytfällung durch SiO_2 geschützter $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sole eine große Rolle spielt. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 10 [1927]. 159—86. Jerusalem, Inst. für Bio- u. Kolloidchemie der Hebräischen Univ.)

HELLMERS.

P. Obst, K. Wodarz und D. Meyer, *Acidität, Sättigungsgrad und Kalkbedarf verschiedener Böden auf Grund von Gefäßversuchen.* Bei Gefäßverss. wurde die Austauschacidität innerhalb 4 Wochen durch Ca-Düngung beseitigt. Die der Austauschacidität entsprechende Ca-Menge reichte hierzu nicht aus (1. Titration $\times 3$ bzw. 3,5). Das Wachstumsoptimum verschiedener Pflanzen lag nicht bei 100%_{ig} Sättigung des Bodens mit Ca. CaO wirkte verschiedentlich nachteilig. Bei säureempfindlichen Pflanzen ist

die Art u. Menge der N-Düngung sehr wichtig. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 10 [1927]. 65—90. Breslau, Versuchs- u. Forschungsanstalt der Landwirtschaftskammer.)

HELLMERS.

K. Flerow, *Über die Löslichkeit des Phosphorites in den mit Kohlensäure gesättigten Salzlösungen*. Die Ggw. von Mineralsalzen mit Ausnahme der Ca-Salze steigerte die Löslichkeit des Phosphorits in mit CO_2 gesätt. W. H_2SO_4 -Salze wirkten stärker als HNO_3 - u. HCl -Salze. Zunahme der Salzkonz. steigerte ebenfalls die Löslichkeit. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 10 [1927]. 108. Odessa, Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Station.)

HELLMERS.

H. Atherton Lee und **J. P. Martin**, *Steigerung der Wirksamkeit staubförmiger Fungicide durch Verwendung von oxydierenden Agenzien mit Schwefel*. (Vgl. C. 1927. II. 2341.) Vf. studierte Abwehrmittel gegen den Pilz *Helminthosporium sacchari*, der eine „eye spot“ genannte, zur Spitzenfäulnis des Zuckerrohres hervorruft. Wegen des dichten Wachstums des letzteren mußte die Bekämpfung durch Verstäubung von Fungiciden von den Rändern der Felder (oder durch Flugzeuge) erfolgen. Die Messung der Größe der Infektion wurde durch ein empir. Zählverf. der befallenen Blätter auf einer bestimmten Anbaufläche ($\frac{1}{28}$ acre) bewerkstelligt u. das Ergebnis der Zählung graph. dargestellt. Die Besprühung mit den staubförmigen Fungiciden erfolgte morgens bei Taubenetzung der Blätter, in einer Menge von ca. 50—60 Pfund per acre. Es ergab sich nun, daß Bordeauxstaub u. Staube organ. Hg-Verb. unwirksam waren. Mit gewöhnlichem S-Staub wurde ein geringer Grad der Beeinflussung konstatiert. Chlorkalk mit Kalk als Träger erwies sich als wertlos, infolge des raschen Verlustes an wirksamem Cl durch die Feuchtigkeit. Dagegen erscheinen die Verss. mit Chloramin T verheißend. Verss., die Wrkg. des S durch Steigerung der Häufigkeit der Bestäubung zu erhöhen, zeigten wohl Erfolg bei wöchentlicher Bestäubung gegen die 2-wöchentliche — eine 2-malige Bestäubung pro Woche ließ keinen weiteren Fortschritt erkennen —, doch war dieser Erfolg nicht ausreichend, um die Einführung in der Plantagenarbeit zu rechtfertigen. Die Ansicht von YOUNG (Ann. Missouri Botan. Gardens 9. 403 [1922]), daß die Wrkg. des S der Bldg. von Pentathionsäure durch Luftoxydation zuzuschreiben sei, führte zur Kombination von S mit Oxydantien. Tatsächlich steigerte der Zusatz von 0,25% HNO_3 u. besonders von 1% KMnO_4 zu S-Staub die fungicide Wrkg. von 200 auf 300%. Die maximale Wrkg. ergab ein Zusatz von 5% KMnO_4 , eine weitere Steigerung des Geh. an letzterem blieb erfolglos. Der Erfolg beim KMnO_4 scheint indes auch durch besondere Wrkg. auf den Pilz selbst bedingt zu sein. Bei Verwendung von S+ Oxydantien ist wegen Zündgefahr durch die stat. Elektrizität, die infolge Reibung der Staubteilchen beim Verstäuben entsteht, Vorsicht geboten. (Ind. engin. Chem. 20. 23—28. Honolulu [Hawaii].)

HERZOG.

F. J. Martin, *Der Glühverlust von Bodenfraktionen bei der mechanischen Bodenanalyse*. In trop. Böden wird der Glühverlust teils durch organ. Stoffe, teils durch gebundenes W. verursacht. Je größer das Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, je weniger W. enthält die Tonfraktion. Laterit verliert beim Glühen mehr W. als andere Böden. (Journ. agricult. Science 18. 123—30. Sierra Leone, Lands and Forests Dep.) TRÉNEL.

E. F. Snyder, *Vergleichende Untersuchung über die Chinhydrion- und Wasserstoffelektrode zur Bestimmung der Bodenreaktion*. Zwischen pH 4 u. 8 wurde gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden gefunden. Goldelektroden sind vorzuziehen. (Journ. agricult. Res. 35 [1927]. 825—34. U. S. Dep. of Agric.)

TRÉNEL.

Gertrud Schreckenthal, *Über Nickelbestimmung in Erden*. Vf. bestimmte Ni in verschiedenen Böden zum Teil durch Aufschluß u. zum Teil durch HCl -Auszug. Ni wurde von Fe u. Al durch Fällung mit H_2S getrennt u. als Nickeldimethylglyoxim gewogen. Die gefundenen Werte schwanken zwischen 0,0008 u. 0,017% Ni. Vf. will ein bestimmtes Verhältnis zwischen Ni u. Fe ableiten, das aber doch wohl recht unsicher ist. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 10 [1927]. 104—07. Wien, Lehrkanzel f. forstliche Bodenkunde.)

HELLMERS.

M. Köhn, *Bemerkungen zur mechanischen Bodenanalyse*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 2627.) Vf. diskutiert zunächst die Formeln von STOKES u. OSEEN für die fallende Kugel u. untersucht dann den Einfluß der Form des fallenden Bodenteilchens von Temp. u. spezif. Gewicht auf den Fall. Zum Schluß zeigt er die graph. Auswertung einer meech. Analyse in der Verteilungskurve. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 10 [1927]. 91—99. Eberswalde, Bodenkundl. Inst. d. Forstl. Hochsch.) HELLM.

L. Depardon, *Beobachtungen über die Neubauer-Methode*. Vf. vergleicht die Ergebnisse der NEUBAUER-Methode mit denen der Methode von SCHLÖSING-SIGMOND. Letztere schließt den Boden mit schwacher HNO_3 ($0,5^0/_{00}$ N_2O_5) auf. Die Ergebnisse sind also nicht direkt vergleichsfähig. Vf. erhält trotzdem für K_2O eine brauchbare Übereinstimmung. Da aber die Werte beider Methoden für P_2O_5 nicht mehr übereinstimmen, schließt er daraus, daß die NEUBAUER-Methode für die P_2O_5 -Best. nichts taugt. (Ann. Science agronom. Française 44 [1927]. 382—87.) HELLMERS.

W. Benecke und **H. Söding**, *Beiträge zum Ausbau der mikrobiologischen Bodenanalyse*. Vf. stellen Verss. mit verschiedenen Algen u. Pilzen an, um den Nährstoffgehalt von Böden zu bestimmen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 10 [1927]. 129—59. Münster, Botan. Inst. d. Univ.) HELLMERS.

L. Królikowski, *Beitrag zur Bestimmung des Humifizierungsgrades von Waldstreu*. Die Methode von ROBINSON u. JONES der Best. der Humifizierung ist auch für Waldstreu verwendbar. Bei der Probenahme ist besonders darauf zu achten, daß die Horizonte A_0 u. A_1 getrennt bleiben. Vf. führt auf ungenügende Trennung beider Horizonte die voneinander abweichenden Resultate in der Literatur zurück. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 18 [1927]. 453—60. Posen, Inst. für Bodenk. der Univ.) HELLM.

Albert Demolon und **Georges Barbier**, *Beitrag zum Studium des Kolloidaltons*. Die Vf. gehen zunächst kurz auf die üblichen Untersuchungsmethoden ein u. beschreiben dann ihre genauer. Besonders wichtig ist ihnen die Trennung der Ton- von den Humuskolloiden. Im zweiten Teil gehen sie näher auf die Konst. der Tonkolloide im Boden ein. Im dritten wird der Basenaustausch behandelt, besonders die Bevorzugung gewisser Ionen bei der Absorption. Im vierten Teil folgen dann Unterss. über das Ca-Bedürfnis von Böden, über die Rolle von Alkalichloriden u. über die Absorptionserscheinungen von Düngern. (Ann. Science agronom. Française 44 [1927]. 341 bis 371.) HELLMERS.

Boyce Thompson Institute for Plant Research, Inc., übert. von: **Frank Earl Denny**, Yonkers, New York, *Behandlung von Stecklingen und Samen*. Die Stecklinge u. Samen, z. B. *Saatkartoffeln*, werden mit Chlorderiv. des Äthylens, z. B. *Äthylenchlorhydrin*, behandelt; dadurch werden auch schlechtkeimende Stecklinge zum schnellen Keimen gebracht. (A. P. 1 628 035 vom 14/7. 1926, ausg. 10/5. 1927.) ULLRICH.

William J. Dennis, Atleboro, Massachusetts, *Wurmmittel und Insektengift*. Das Mittel besteht aus dem Extrakt der Wurzel des in Sudamerika wachsenden Kubebenpfeffers. Der Extrakt gibt mit H_2SO_4 oder HNO_3 eine hellrote, nach Zusatz der nahezu gleichen Menge NaOH eine gelblich-blaßrote u. nach weiterem Zusatz von NaOH eine beständige braune Lsg. Das Mittel kann als Pulver, gegebenenfalls gemischt mit Talk oder Stärke, gegen Insekten, als Emulsion zum Waschen u. Bespritzen von Pflanzen u. Tieren Verwendung finden. (A. P. 1 621 240 vom 16/4. 1923, ausg. 15/3. 1927.) ULLRICH.

David T. Day, Washington, Columbia, V. St. A., *Herstellung eines Insektengiftes*, dad. gek., daß Schieferöl mit einer erdigen Substanz, z. B. den Rückständen der Schieferöldest., behandelt wird, die die Säuren u. Basen des Öls absorbiert; das übrige Öl wird entfernt u. die M. getrocknet. (A. P. 1 647 214 vom 7/3. 1925, ausg. 1/11. 1927.) ULLR.

Grasselli Chemical Co., übert. von: **William K. Schweitzer**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Insektenvertilgungsmittel*. 174 Teile MnO_2 u. 198 Teile As_2O_3 werden in Ggw. von 2—10% Ca(OH)_2 , bezogen auf das Gesamtgew. des MnO_2 u. As_2O_3 , u. W. (die 10 bis 15-fache Menge des Gewichts des MnO_2) bei 100° unter Luftzutritt unter Bldg. von *Manganarseniat* zur Rk. gebracht. — 100 Teile MnO_2 u. As_2O_3 werden mit (3% ihres Gewichts) HNO_3 u. W. wie oben angegeben behandelt; hierauf gibt man 5 Teile *Mn-Carbonat* u. 10 Teile Ca(OH)_2 hinzu u. erhitzt weiter. (A. PP. 1 648 595 u. 1 648 596 vom 29/9. 1924, ausg. 8/11. 1927. Can. P. 266 536 vom 28/8. 1925, ausg. 7/12. 1926.) ULLRICH.

[russ.] **A. Bondarzew**, Die Krankheiten der Kulturpflanzen und ihre Bekämpfung. Leningrad: Botanischer Garten 1927. (458 S.) Rbl. 4.50.

Il solfato ammonico nella sperimentazione agraria italiana: edito a cura dell'Ufficio agrario per la propaganda del solfato ammonico. Pubblicazione n°. 19. Milano: Monza tip. soc. Monzese 1927. (173 S.) 8°.

[russ.] **S. Wolkow**, Instruktion über das Saatgutbeizen. 2. Aufl. Pskow 1927. (16 S.)

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Robert Kahlenberg, *Die Gasbewegung im Winderhitzer*. (Stahl u. Eisen 48. 65—71.) HILLGER.

Edwin H. Lewis, *Die Anwendung von Silicagel zum Trocknen von Hochofen-gebläsewind*. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 441—51. — C. 1927. II. 2342.) K. WOLF.

Jesse L. Jones, *Einfluß von Schrottzusätzen auf die Roheisenbeschaffenheit im Hochofen*. Den Vorteilen, die dem Schrottzusatz zum Hochofen zugesprochen werden (geringerer Koksverbrauch, höhere Roheisenerzeugung, höherer Heizwert der Gichtgase), stehen auf der anderen Seite Nachteile gegenüber, die hervorgerufen werden durch den Anteil von Cr im Stahlschrott, durch Oxydation infolge Aufgabe von oxydiertem Bruch (Roststäbe u. dgl.) u. durch Ungleichmäßigkeit des Eisens. Schon ein Anteil von 0,02% Cr wirkt im Temperguß nachteilig, ferner setzt das Cr die elektr. Eigg. von Blechen für die Elektroindustrie herunter. Hinsichtlich des oxydierten Eisens ist zu bemerken, daß das Gusstück fehlerhaft ausfällt, wenn der Anteil an oxydiertem Gußbruch im Hochofenmüller mehr als 10% ausmachte. Beim Umschmelzen eines so gewonnenen Eisens ist der Koksatz im Kupolofen zu erhöhen, oder man muß Ferromangan einführen. Die Gefahr der Ungleichmäßigkeit kann beseitigt werden dadurch, daß man die Stücke bei 590° glüht. (Foundry 56 [1927]. 32—34.) KALPERS.

St. Kriz, *Die Energieverluste an Lichtbogen-Elektrostahlöfen*. (Stahl u. Eisen 48. 71—72. — C. 1928. I. 743.) HILLGER.

K. Th. Kürten, *Ferrochrom*. Die Zuss. von Chromeisensteinen verschiedener Lagerstätten werden angegeben. Ferrochrom wurde früher im Tiegelofen erzeugt, welche Arbeitsweise aber durch den Schachtofen oder Hochofen mehr u. mehr ersetzt worden ist. Der Herst. von Ferrochrom auf aluminotherm. Wege stehen die hohen Kosten im Wege. Heute wird der größte Teil des Ferrochroms im elektr. Ofen erzeugt, mit dem es möglich ist, Legierungen mit 60—70% Cr u. jedem C-Gehalt herzustellen. Es werden die Durchschnittswerte einer Reihe von Schmelzungen nach verschiedenen Schmelzarten wiedergegeben. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 15 bis 19.) KALPERS.

Auguste Le Thomas, *Die Vererbungseigenschaft von Gußeisen*. Bei der Frage der Vererbungseig. von Gußeisen spricht man den in der Fe-Legierung bestehenden Graphitlamellen insofern eine besondere Bedeutung zu, als die Festigkeit von Gußeisen in engem Zusammenhange mit seinem Gefüge steht u. in dem Gefüge die Verteilungsart der Graphitlamellen von grundsätzlicher Bedeutung ist. Um diesen Einfluß des Graphits auf die Vererbungseigg. von Gußeisen zu prüfen, schmolz Vf. ein Eisen der Zus. 3,25% Gesamt-C, 0,73% gebundener C, 1,42% Si, 0,52% Mn, 0,06% S, 0,27% P im Tiegel u. goß Proben davon teils in getrocknetem, angewärmtem Sand, teils in Kokillen mit dem Ergebnis, daß er 2 verschiedene Erzeugnisse erhielt, ein sehr graphithaltiges u. ein gehärtetes. Diese Stücke wurden dann wieder getrennt eingeschmolzen u. zu Probestäben gegossen. Die Werte für die Brinellhärte u. die Scherfestigkeit wiesen nur geringfügige Unterschiede auf. Auch das Kleingefügebild läßt keine Abweichungen erkennen. In beiden Fällen sind die Graphitlamellen kurz u. gut verteilt. Die chem. Analysen sind gleichlautend, selbst in bezug auf den gebundenen C. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die Vererbungseigg. bei Gußeisen nicht durch die Graphitlamellen gekennzeichnet werden kann. — L. GUILLET hebt in einer Nachschrift die Bedeutung der Vererbungseigg. für Gußeisen hervor, die noch einer weiteren Aufklärung bedarf. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 1595—98.) KALPERS.

—, *Fortschritte in der Verwendung nichtrostender Stähle*. Überblick über die Erweiterungen des Anwendungsbereiches der KRUPP'schen V 2 A- u. V 2 A-W-Stähle in den verschiedenen Industriezweigen. (Gewerbefleiß 106 [1927]. 248—52.) SIEBERT.

James T. Mac Kenzie, *Einfluß der Koksseigenschaften auf das Schmelzen von Stahl im Kupolofen*. Der Einfluß von Kokssorten mit 0,1—17% Asche, 0,4—18% flüchtigen Bestandteilen, 0,4—1,7% S, 46—59% Porosität wurde in bezug auf die Zus. des gewonnenen Eisens untersucht. Die Stahlchargen betragen 45 kg mit genügend 50%ig. Ferrosilicium u. 80%ig. Ferromangan, der Koksatz 25% des Stahles, also 11,25 kg. Angestrebt wurde ein Eisen mit 2% Si, 0,1% P u. 0,5% Mn. Das Verf. wird in weitem Maße von dem Aschengehalt des Kokses beeinflusst. Je höher dieser Aschengehalt, um so größer ist auch die Oxydation des Stahles. In Zählentafeln werden die Analysen der Kokssorten u. des erschmolzenen Eisens aufgeführt. Im allgemeinen

gilt, daß das Stahlschmelzen im Kupolofen beeinflusst wird von der Temp., der Berührungsdauer des Stahles mit dem C u. von der Verbrennungsumosphäre, welche Faktoren wiederum abhängen von der Reinheit u. der Reaktionsfähigkeit des Kokses. (Foundry 56. 15—18.) KALPERS.

A. Portevin, *Die Nickellegierungen und die Korrosion*. Die Wahl einer Legierung, die der Korrosion u. chem. Einflüssen zu widerstehen hat, wird bedingt durch folgende Erwägungen: zweckdienliche Verwendungsmöglichkeit der betreffenden Legierung, geeignete mechan. Eig. u. leichte Formbarkeit in der Kälte u. in der Hitze, ertragbarer Preis. Selbst wenn man die beiden letzten wesentlichen Faktoren außer acht läßt, stellt der chem. Widerstand einer Legierung ein sehr verwickeltes Problem dar, für das es heute noch schwer ist, allgemeine Richtlinien zu erteilen. Von den schmiedbaren Ni-Legierungen, die Mineralsäuren u. der Oxydation in der Wärme widerstehen, kommen in Betracht die Ni-Cr-Fe-Legierungen mit oder ohne Zusatz von Mo, W, Al, C. Die chem. Zus. u. der Widerstand gegen Säuren, Luft, Feuchtigkeit einer großen Anzahl von Ni-Legierungen wird angegeben; es sind dies in der Hauptsache Ni-Fe-, Ni-Cr-, Ni-Mn-, Ni-Cu-, Ni-Cr-Fe-Legierungen. Ebenso finden sich eingehende Ausführungen über die Gewichtsverluste der verschiedenen Legierungen in Säuren. (Rev. Métallurgie 24 [1927]. 697—714.) KALPERS.

G. Charpy, *Das Nickel im Waffenwesen*. Nach einer geschichtlichen Einleitung über die Verwendung von Panzern auf Schiffen zum Schutze gegen Geschosse kommt Vf. auf die Bestrebungen der Neuzeit in dieser Hinsicht zu sprechen. Als Werkstoff für Panzer wählte KRUPP einen Sonderstahl mit 3,5—4% Ni, 1,5—2% Cr, der mit Hilfe von Leuchtgas in einer Stärke von 20—30 mm zementiert war. Von anderer Seite ist ein Stahl empfohlen worden mit 6% Ni, 2% Cr, 0,10—0,12% C, der nach Zementation u. Härtung ähnliche Erfolge gab wie der Kruppstahl. Bei der Herst. von Geschützen u. Geschossen spielt Ni keine so bedeutende Rolle wie bei der von Panzern. (Rev. Métallurgie 24 [1927]. 715—21.) KALPERS.

Léon Guillet, *Das Nickel in den Kraftwagen- und Flugzeugindustrien*. Auf dem Gebiete des Kraftwagen- u. Flugzeugbaues nehmen die Ni-haltigen Sonderstähle eine bevorzugte Stelle ein. Zunächst legierte man einen Stahl mit 0,10—0,15% C mit 2—2,5% Ni für Achsen, Zahnräder, Wellen; auch versuchte man Stähle mit höherem Ni-Gehalt, nämlich mit 5—6% Ni. Die wissenschaftliche Forschung zeigte bald, daß die Wrkg. des Ni auf den Stahl durch Mitlegieren von Cr noch verstärkt wird, eine Beobachtung, die vor allem bei den sogenannten selbsthärtenden Stählen gemacht wurde. Eine ausgezeichnete Legierung für Wagengestelle besteht aus 0,2% C, 1,2 bis 1,6% Ni, 0,4—0,6% Cr mit über 63 kg/qmm Elastizitätsgrenze. Bei 2,5—3% Ni u. 0,4—0,8% Cr besitzt der Stahl eine Zerreißeigigkeit von 80—90 kg/qmm u. eine Dehnung von über 12%. Aus ihm werden hergestellt Getriebe für Geschwindigkeitswechsel, Kurbelwellen, Kupplungen, während härtere Stähle mit 0,35—0,5% C, 2,5 bis 3,5% Ni u. 0,5—0,6% Cr eine Festigkeit von 105 kg/qmm u. eine Dehnung von 10% besitzen. (Rev. Métallurgie 24 [1927]. 722—29.) KALPERS.

Jean Galibourg, *Das Nickel im Eisen- und Stahlguß*. Ni neigt dazu, den Graphit in feinen Lamellen niederzuschlagen, wodurch sich ein feineres Gefüge u. demnach bessere mechan. Eig. ergeben. Dann geht Ni zum Teil mit dem Fe eine feste Lsg. ein, erhöht hierdurch ebenfalls die Zerreißeigigkeit u. Elastizitätsgrenze u. begünstigt die Bldg. von Sorbit anstatt von Perlit. Die Ggw. von Ni im Gußeisen ermöglicht die vorteilhafte Verminderung des Si-Geh. Ni verleiht dem Gußeisen eine höhere Biegefestigkeit u. Verschleißfestigkeit; die letzte Eig. erfährt durch einen niedrigen Cr-Geh. ($\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ des Ni-Anteils) noch eine Erhöhung. Die bei Ni-Zusatz erhaltenen harten Gußstücke mit 250 Brinellhärte sind noch gut bearbeitbar. Ni wird mit dem Fe im Kupolofen legiert in Form von Ni-Barren oder Ni-haltigem Stahlschrott. Auch kann sein Geh. dadurch geregelt werden, daß man Körner aus 90% Ni u. 6% Si auf die Abstichrinne oder in die Pfanne bringt. Das Legieren von Ni mit Stahlguß ist vor allem in Amerika verbreitet. Ein Stahlguß mit 2% Ni besitzt eine Zerreißeigigkeit von 50—65% kg/qmm u. eine Dehnung von 23—18%, ein Stahlguß mit 2% Ni u. 1% Cr Werte von 63—70 kg/qmm bzw. 18—23%. (Rev. Métallurgie 24 [1927]. 730—39.) KALPERS.

Jean Cournot, *Nichteisenhaltige Nickellegierungen*. Mit Cu geht Ni eine feste Lsg. ein u. die Ni-Cu-Legierungen besitzen bei 45% Ni die höchste Härte u. bei 55% Ni die geringste elektr. Leitfähigkeit, ferner von 15% Ni ab eine gleichmäßig steigende Elastizitätsgrenze, eine sich wenig ändernde Zerreißeigigkeit u. in der Hitze eine

doppelt so große Viscosität wie weicher Stahl. Zur Decoxydierung verwendet man bei der Herst. Cupro-Mangan, zur Entschwefelung Cupro-Magnesium. Mit Erfolg hat man Ni zum *Messing* legiert. Messing besitzt eine Zerreißfestigkeit von 40 kg/qmm, eine Elastizitätsgrenze von 12 kg/qmm u. eine Dehnung von 25%, nach Einführen von 2,5% Ni aber 45,5 kg/qmm bzw. 14,2 kg/qmm bzw. 33%. Geeignete Zus. von Ni-Messing werden aufgeführt. Die Eig. von Ni-Messing lassen sich durch Einführen von etwas Mn noch erhöhen. Auch die Bronze wird durch Ni-Zusatz verbessert. In *Cu-Al-Legierungen* kann man bei 15% Ni eine Zerreißfestigkeit von 58,6 kg/qmm, eine Dehnung von 5% u. eine Härte von 191, nach dem Schmieden u. Anlassen dieser Legierungen 77,8 kg/qmm bzw. 11% bzw. 250 erzielen. Verbreitet sind besonders die Neusilberlegierungen. Dann ist in den letzten Jahren das Monelmetall bekannt geworden, das 28–30% Cu, 66–67% Ni u. 3,35% Fe enthält. Aus Manganin (70–85% Cu, 2–5% Ni, 12–15% Mn) werden elektr. Widerstände hergestellt. (Rev. Metallurgie 24 [1927]. 740–63.) KALPERS.

Peter Hidnert und W. T. Sweeney, *Ausdehnung von Beryllium und Aluminium-Beryllium-Legierungen in der Wärme*. Die Unters. erstrecken sich auf den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten für Be (98,9%) u. 5 Al-Be-Legierungen mit verschiedenen Anteilen von Be von 4–33%. Die Vers.-Temp. waren –120° bis +700°. Die Ausdehnungskurven werden aufgestellt u. erläutert. Der Ausdehnungskoeffizient von Be steigt schnell mit der Temp., während derjenige von Al-Be-Legierungen mit zunehmendem Be-Geh. fällt. So besitzt eine Al-Be-Legierung mit etwa 20% Be einen Ausdehnungskoeffizienten, der rund 20% geringer ist als der von Al. (Dep. Commerce, Scient. Papers Bureau Standards 22 [1927]. Nr. 565. 13 Seiten Sep.) KALP.

B. Waeser, *Salzsäurebeständige Legierungen*. Übersicht über die Zus. von 39 *Metalllegierungen* amerikan. Ursprungs u. ihr Verh. gegenüber wss., mittelstarker u. konz. HCl. Auch die KRUPPSchen Edelmetalle sind nicht unbedingt HCl-beständig. Außerordentlich widerstandsfähig ist Tantal, das deshalb Beachtung findet, während die Salzsäurefestigkeit von hochreinem Al noch nicht abschließend beurteilt werden kann. (Chem. Fabrik 1928. 17–18. Berlin.) SIEBERT.

M. Schneider, *Metallographische Mitteilung*. (Vgl. C. 1927. II. 1001.) Dem Vf. ist die Ätzung des Pb in der Weise gelungen, daß er zunächst das Oxyd der Oberfläche durch kurzes Baden in h. konz. HNO₃ entfernte, dann kurz abspülte u. in alkoholhaltigem HNO₃ (4 ccm HNO₃ von der D. 1,4 + 100 ccm absol. A.) nachätzte. Man erhält leicht Krystallfelder von 10 μ m u. darüber, an denen Kugeleindrücke von etwa 1 cm Durchmesser die prächtigsten Rekrystallisationsbilder erzeugen. Ein Nachteil ist das rasche Verderben der frisch überaus brillanten Ätzung durch Anlaufen. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 45. Plauen.) BÖTTGER.

Edwin Bremer, *Bronzegießerei-Untersuchungen*. Die Arbeitsbedingungen werden in der Bronzegießerei durch die Beleuchtung u. Lüftung erheblich beeinflußt u. drücken sich in der Erzeugungsmenge der Gießerei aus, während die Erzeugungsgüte durch die metallurg. Kontrolle verbessert wird. Die Aufstellung der Formmaschine u. die Einrichtungen einer neuzeitlichen Bronzegießerei werden beschrieben. (Foundry 56. 2–6. 14.) KALPERS.

W. F. Prince, *Was verursacht fehlerhafte Gußstücke?* Die Ursache bei vielen Fehlgüssen ist auf einen übermäßigen S-Geh. zurückzuführen. Vf. berichtet, welchem Umstände er ein von ihm ausgearbeitetes Verf. zur Verminderung des S-Geh. verdankt. Er führt durch den Boden einer Gießpfanne Druckluft ein, erzielt dadurch eine aufwallende Bewegung des Eisenbades in der Pfanne, als deren Folge sich ein starkes Emporsteigen der Schlacke ergibt. Dabei hat sich die Schlacke mit S angereichert u. das Eisenbad selbst weist einen um 35% geringeren S-Geh. auf. Der Betrag des S in der Schlacke richtet sich zum großen Teil nach dem Mn-Geh. des Eisens u. nach der Menge der eingeführten Druckluft. (Foundry 56. 19–20.) KALP.

E. F. Kohman und N. H. Sanborn, *Zinnplattierung und elektrochemische Reihe*. Nach Erörterung der alten Auffassung der Korrosion von verzinnnten Eisenblechdosen der Konservenindustrie infolge Bldg. eines galvan. Elements mit Sn als Kathode, versuchen Vf., gestützt auf die Arbeiten von MANTEL u. LINCOLN (Canning Age 7. 847 [1926] u. a. m.), die in nichtsauren Konserven, z. B. Gemüse, nach kurzer Zeit infolge Passivierung des Fe eine Umkehrung des Stromes — Sn wird Anode — konstatierten, u. auf andere Beobachtungen den Mechanismus der Korrosion von Sn u. Fe zu klären. Zu diesem Zwecke wurden gemahlene Früchte (3 Teile), u. zwar: Apfel, Erdbeeren, Schwarzebeeren, Rhabarber, Kirschen, Weintrauben etc.), mit dest. W. (2 Teile) auf-

gekocht (Sterilisation, Austreibung von Gasen), in gut verschlossene Glasflaschen eingefüllt u. nach dem Abkühlen je ein, 3 Min. in 3%ig. H₂SO₄ bei 80° eingelegtes, dann mit W. gewaschenes u. getrocknetes Fe- u. Sn-Plättchen (2,54; 7,62 cm) eingeführt, entweder jedes für sich, oder beide Plättchen an einer sehr kleinen Berührungsstelle verlötet. Dauer der Einw. 19—810 Stdn. Der Betrag der Korrosion ergab sich aus dem Gewicht der Plättchen vor u. nach dem Vers. Zur Erzielung von Korrosion war die Ggw. geringer Mengen von O₂ oder von Oxyden erforderlich, auch scheinen die Prodd. der Korrosion von Einfluß auf die Natur derselben zu sein. Die Korrosionsproben wurden ergänzt durch Messungen der Potentialdifferenzen zwischen den in diesen Fruchtsgg. eingehängten Sn- u. Fe-Platten, bzw. des Potentials von Sn u. Fe für sich gegen eine Calomelektrode. Aus diesen Verss. folgt (Tabelle), daß im Falle der angeschmolzenen Fe-Sn-Platten die Korrosion des Fe stark vermindert, die des Sn erheblich vermehrt, hingegen bei den Einzelplättchen das Sn viel weniger angegriffen war (Polarisation?). Bei Vergrößerung der Oberfläche der Fe-Plättchen wird die Geschwindigkeit der Aufslg. des Fe gegen die des Sn vermindert (Tabelle). Die Messung der elektr. Potentiale ergab, daß im allgemeinen das Fe anfänglich Anode ist, hingegen bald Kathode wird u. bleibt. Wiewohl nicht alle eingemachten Früchte untersucht wurden, scheint die anod. Natur des Sn in Konservbüchsen die Regel zu sein. Die Natur der Korrosion in Früchten ist deutlich verschieden von jener in den Lsgg. der Fruchtsäuren. Der durch diese Unterss. gestützte Mechanismus der Korrosion steht in guter Übereinstimmung mit den techn. Erfahrungen. (Ind. engin. Chem. 20. 76—79. Washington.) HERZOG.

- [russ.] W. Aronowitsch, Die Vermeidung von Ausschub beim Guß von grauem Roheisen. Moskau 1927. (78 S.) Rbl. 0.45.
 Deutscher Ausschub für technisches Schulwesen, Berlin. Gasschmelzschweißung. Gruppe 3. 4. Berlin: Deutscher Ausschub f. Techn. Schulwesen 1927. 8°. 3. (12 S.) — 4. (6 S.) M. — 80.
 C. Frankenstein, Die Erzeugung von Eisen und Stahl <mit schemat. Darst.>. In Verb. mit d. Geschäftsstelle d. Deutschen Ausschusses f. Techn. Schulwesen. Berlin: Deutscher Ausschub f. Techn. Schulwesen 1927. (12 S.) 8°. nn. M. — 70.
 [russ.] J. Frankfurt, Der gegenwärtige Stand der Lichtbogenschweißung. Moskau: „Promisdat“ 1927. (25 S.) Rbl. 0.60.
 Oliver C. Ralston, Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren. Ins Deutsche übertr. von Georg Eger. Halle <Saale>: W. Knapp 1928. (VIII, 282 S.) gr. 8°. = Monographien über angewandte Elektrochemie. Bd. 47. nn. M. 21.—; geb. nn. M. 23.—.
 [russ.] W. Woischwillo, Elektrische Bogenschweißung. Zusammengest. nach Material d. General Electric Co. Leningrad: Verlag Technik u. Industrie 1927. (144 S.) Rbl. 2.50.

IX. Organische Präparate.

- L. Gay, *Destillation und Rektifikation komplexer Gemische*. II. Mitt. (Vgl. C. 1927. II. 2107.) Fortsetzung u. Schluß über die Dest. u. Rektifikation von Gemischen aus mehr als 3 Bestandteilen, im besonderen von Gemischen aus *Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- u. Isoamylalkohol* mit zahlreichen Tabellen u. Diagrammen. (Chim. et Ind. 18 [1927]. 381—93. Montpellier.) SIEBERT.
 —, *Die Fabrikation von Äther*. Überblick über die Fabrikation des *Äthyläthers* in den Werken der Firma MAY u. BAKER L t d. mit Anlagenskizze u. zahlreichen Abb. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 573—77.) SIEBERT.

Oswald Silberrad, Buckhurst Hill, und A. Boake Roberts & Co., Ltd., London, *Verfahren zur Chlorierung organischer Verbindungen*, dad. gek., daß als Chlorierungsmittel SO₂Cl₂ u. ein oder mehrere der folgenden Katalysatoren verwendet werden: Die Chloride des P, Mn, As, Se, Te, Sb, Bi, Mo, Fe, Br, S oder Al. Die Chlorierung erfolgt bei einer Temp. von 70°, unter gewöhnlichem Druck u. gegebenenfalls unter Einw. chem. wirksamer Strahlen. — Nach dem Verf. lassen sich Verb. chlorieren, die mit SO₂Cl₂ allein nur schwer zu chlorieren sind; so lassen sich C₆H₅·CH₂·Cl in C₆H₄·Cl·CH₂·Cl, C₆H₅·CH₃ in C₆H₄(Cl)·CH₃ u. CH₃·COOH in CH₂·Cl·COOH überführen. (E. P. 259 329 vom 22/7. 1925, ausg. 4/11. 1926.) ULLRICH.

E. J. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Guy B. Taylor, Wilmington, Delaware und Albert S. Richardson, Cincinnati, Ohio, *Herstellung einer Nitriersäure*. Organ. Verb. (z. B. Benzol) werden mit einer Nitriersäure, die durch Absorption von NO₂ in H₂SO₄ hergestellt ist, u. die aus 15% HNO₃, 30% NOHSO₄, 45—47% H₂SO₄

u. 8—10% W. besteht, nitriert. Die nach der Nitrierung erschöpfte Säure, bestehend aus 0% HNO₃, 33,6% HNO₃, 50,2—52,3% H₂SO₄ u. 13,9—16,2% H₂O wird nach Entfernung der Nitroverb. (NO₂C₆H₅) denitriert, z. B. mit SO₂, das abgespaltene NO durch O₂ zu NO₂ oxydiert, letzteres wieder durch H₂SO₄ absorbiert u. somit neue Nitriersäure wieder gebildet. (A. P. 1 640 737 vom 15/7. 1922, ausg. 30/8. 1927.) ULLRICH.

Eugen Gremlı, Zürich, *Chlorieren von Kohlenwasserstoffen* durch Einw. von Cl₂ bei 300—650°, dad. gek., daß dem Rk.-Gemisch O oder sauerstoffhaltige Gase vorzugsweise in Anwesenheit von Verdünnungsmitteln wie W.-Dampf, CO₂, N₂ oder reaktionsfördernder HCl, zugeführt wird. Vorteilhaft ist die Anwesenheit von Katalysatoren, wie Kohle, Cu-, Fe-, Thalliumchlorid, Chloriden der alkal. u. der seltenen Erden. Nach dem Verf. erhält man aus CH₄: CH₂Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, aus C₂H₆: C₂H₅Cl u. C₂H₄Cl₂ u. aus C₆H₆: C₆H₅Cl. (Oe. P. 108 424 vom 29/12. 1924, ausg. 27/12. 1927 u. Öe. P. 108 421 vom 13/2. 1924, ausg. 27/12. 1927.) ULLRICH.

Compagnie de Béthune, Frankreich, *Herstellung von Alkoholen durch Oxydation von Methan*. CH₄ wird unter Druck mit der erforderlichen Menge O₂ in Ggw. eines inerten Körpers, wie Sand, Quarz usw. u. bei Temp. unter 500° zu Alkoholen, z. B. zu CH₃OH, oxydiert. (F. P. 630 680 vom 7/6. 1926, ausg. 7/12. 1927.) ULLRICH.

Robert H. van Schaack, jr., Evanston, Illinois, *Ester des normalen Amylalkohols*, insbesondere Phthalsäureester, in denen eine oder beide Carboxylgruppen den Rest CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂ tragen. Im ersteren Fall kann noch ein anderer Alkylrest gebunden sein. Diese Ester sind gute Lösungsm. für schwach nitrierte Celluloseprodd. Der Phthalsäuredinormalamylester wird durch achtstg. Kochen unter Rückfluß von Phthalsäureanhydrid mit *n*-Amylalkohol, der 2% konz. H₂SO₄ enthält, hergestellt. Ein gemischter Ester, z. B. der *n*-Amyläthylphthalsäureester, wird aus 1 Mol. *n*-Amylalkohol, 1 Mol. Äthylalkohol u. 0,95 Mol. Phthalsäureanhydrid erhalten. (A. P. 1 646 128 vom 19/4. 1926, ausg. 18/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

Compagnie de Béthune, Bully-les-Mines, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von Äthylschwefelsäure* aus C₂H₄ u. H₂SO₄, dad. gek., daß das C₂H₄ oder die C₂H₄-haltigen Gase, z. B. Kohlendase, der Reihe nach in hintereinander geschaltete Absorptionsgefäße geleitet werden, die auf verschiedenen vom ersten nach dem letzten Gefäß hin zunehmenden Temp. erhalten werden, während die Zufuhr von frischer Säure in Parallelschaltung (vgl. Zeichnung) geschieht. Die Menge jedem Gefäß zugehender Säure wird so geregelt, daß die in dem Gefäß sich bildende Äthylschwefelsäure in konz. Zustande austritt. Die aus den verschiedenen Kolonnen austretenden Säuremengen werden gemischt u. gemeinschaftlich auf A. verarbeitet. (E. P. 273 263 vom 26/3. 1927, Auszug veröff. 17/8. 1927. F. Prior. 24/6. 1926.) ULLRICH.

Knoll & Co. (Inhaber: Albert Knoll, Hans Knoll und Max Daege), Ludwigshafen a. Rh., übert. von: Karl Friedrich Schmidt, Heidelberg, und Philipp Zutavern, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Aminen, deren Substitutionsprodukten, von Nitrilen und Tetrazolen*. Zu den Ref. nach A. PP. 1564631; C. 1926. I. 2511 [SCHMIDT], 1599493; C. 1926. II. 2850 u. E. P. 250897; C. 1927. I. 1368 ist folgendes nachzutragen: Behandelt man z. B. in Bzl. gel. N₃H in Ggw. von wasserfreiem FeCl₃ unter Kühlung mit Dimethylacetessigester, macht nach beendeter N₂-Entw. mit NaOH-Lsg. alkal. extrahiert mit Bzl. u. dest. dieses ab, so erhält man Acetylamidoisobuttersäureäthylester, C(CH₃)₂(NH·CO·CH₃)·CO₂C₂H₅. — Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas unter Kühlung u. Schütteln bis zur Beendigung der N₂-Entw. in eine Lsg. von Cyclohexanoncarbon säureäthylester u. N₃H in Bzl., Ausschütteln des Reaktionsprod. mit W., Abtrennen der wss. Schicht, dreist. Erhitzen dieser unter Rückfluß u. Eindampfen im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation erhält man das Hydrochlorid der Aminopimelinsäure, CO₂H·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH(NH₂)·CO₂H, Krystalle. (A. P. 1 637 661 vom 11/12. 1925, ausg. 2/8. 1927. D. Prior. 11/4. 1925.) SCHOOTLÄNDER.

Société Chimique de la Grande-Paroisse, Azote et Produits chimiques, Frankreich, *Herstellung von Formaldehyd*. Kohlenoxyd u. W. werden, vorzugsweise unter Druck u. zwischen 200—600°, in Ggw. von Mg, Mn, Sn u. Sb, deren Oxyde oder Salzen, u. unter Ausschluß von Cr, V, Cu, Fe, Co, Ni u. Alkalimetallen, zur Rk. gebracht. (F. P. 630 483 vom 3/6. 1926, ausg. 3/12. 1927.) ULLRICH.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Acetaldehyd* aus C₂H₂ u. W. in Ggw. von Hg-Verbb. u. einer Säure unter erhöhtem Druck, dad. gek., daß man in Ggw. von einem Lösungsm. für C₂H₂ arbeitet, wie z. B. Ketone, Phenole u. aliph. Alkohole. Durch Verdampfen u. durch das überschüssige C₂H₂, das im Kreislauf dem Reaktionsraum wieder zugeführt wird, wird der

$\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ aus der Reaktionsfl. entfernt. Die Zufuhr von C_2H_2 wird so geregelt, daß die Reaktionstemp. aufrechterhalten bleibt. Von Zeit zu Zeit wird der erschöpfte Katalysator oder ein Teil desselben aus der Fl. entfernt, regeneriert u. wieder zurückgegeben. (F. P. 623 665 vom 25/10. 1926, ausg. 28/6. 1927. D. Prior. 26/10. 1925. E. P. 260 305 vom 26/10. 1926, Auszug veröff. 22/12. 1926. D. Prior. 26/10. 1925.)

ULLRICH.

Elektrizitätswerk Lonza und Emil Lüscher, Basel, Schweiz, Herstellung von Crotonaldehyd aus Acetaldehyd. $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ wird in einer N_2 -Atmosphäre mit nur soviel einer wss. Ätzalkalilsg. versetzt, daß bei der Neutralisation des Rk.-Prod. mit einer Mineralsäure keine Fällung entsteht. Das wenig Salz enthaltende Rohaldol wird ohne vorherige Reinigung oder Trennung in einer zirkulierenden N_2 -Atmosphäre direkt fraktioniert dest., wobei das Aldol zu Crotonaldehyd zersetzt wird. (Schwz. P. 122 589 vom 8/5. 1926, ausg. 16/9. 1927.)

ULLRICH.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Norman W. Thomson, Parlin, New Jersey, Verfahren zur Kondensation von Ketonen. Aliphat. Ketone werden mit Alkali behandelt, das in einer das Alkali nicht lösenden, mit dem Keton mischbaren Fl. suspendiert ist. — Z. B. werden 10 T. KOH in 90 T. Bzl. suspendiert; 1 T. dieser Mischung wird zu 99 Teilen Aceton gegeben u. mehrere Stdn. stehen gelassen. Alsdann wird mit alkoh. HCl neutralisiert, der entstandene Nd. durch Filtration entfernt, u. das unveränderte Aceton durch eine Kolonne dest. Der Rückstand besteht aus Diacetonalkohol. (A. P. 1 654 103 vom 19/3. 1925, ausg. 27/12. 1927.) ULLRICH.

Holzverkohlungs-Industrie A.-G., übert. von: Koloman Böka, Konstanz i. B., Herstellung von Aceton. Wasserdampf wird mit A., CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ oder mit einer Mischung dieser Körper in Ggw. von Katalysatoren, wie sauerstoffhaltiger Verb. der Metalle, besonders von Eisenoxyd oder anderer sauerstoffhaltiger Verb. der Schwermetalle, gegebenenfalls in Mischung mit CaCO_3 , CaO , MgO usw., bei 250—650° zur Rk. gebracht. Die ketonisierbaren Substanzen können mit CH_3OH oder CH_3OH -bildenden Substanzen gemischt werden. An Stelle von $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ können andere Ester der CH_3COOH , besonders $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, treten. Die Katalysatoren werden von Zeit zu Zeit bei erhöhter Temp. mit O_2 in Ggw. oder Abwesenheit von Wasserdampf reaktiviert. Man kann auch während der Rk. in den Reaktionsraum kleine Mengen O_2 oder sauerstoffhaltige Gase einführen u. dadurch die Wirkungsdauer der Katalysatoren verlängern. (F. P. 602 820 vom 15/7. 1925, ausg. 1/4. 1926. D. Prior. 21/7., 10/12., 11/12. 1924 u. 20/7. 1925. Can. PP. 261 988 vom 10/12. 1925, ausg. 22/6. 1926. 262 932 vom 13/7. 1925, ausg. 27/7. 1926. 266 538 vom 15/6. 1926, ausg. 7/12. 1926.) ULLRICH.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Philip Arthur Smith und Harold Greville Smith, England, Herstellung von Säureamiden und Salzen aus Alkoholen u. Cyanwasserstoff in Ggw. von Katalysatoren, insbes. Al- oder Th-Oxyd, bei höherer Temp. Der Cyanwasserstoff wird in bekannter Weise aus CO oder CO-halt. Gasen u. NH_3 in Ggw. von Al- oder Th-Oxyd erhalten u. wird mit dem Alkohol über den Katalysator geleitet, wobei sich das Säureamid bildet, dabei wird vorteilhaft unter Druck in fl. Phase gearbeitet. Methylalkohol liefert unterhalb der krit. Temp. (240°) Acetamid. Bei der Hydrolyse der Säureamide mittels Alkali wird das Salz der Säure unter Abspaltung von NH_3 erhalten. (F. P. 629 875 vom 25/2. 1927, ausg. 18/11. 1927. E. Prior. 13/3. 1926.)

M. F. MÜLLER.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Philip Arthur Smith und Harold Greville Smith, England, Herstellung von Essigsäure und Acetaten aus Methanol-dampf oder den Synthesegasen von Methanol bei 200—300° u. Alkaliformiat oder CO u. einem Alkalihydroxyd oder -Carbonat unter Druck, evtl. unter Zusatz von H_2 , u. in Ggw. von W. oder eines anderen Stoffes, der geeignet ist, den F. des Alkaliformiats soweit zu erniedrigen, daß die Rk. mit dem geschmolzenen Formiat bei niedriger Temp. vor sich geht. Bei Ggw. von NH_3 bildet sich Acetamid u. Ammoniumacetat. — Z. B. wird Na-Formiat nach Zusatz von wenig W. auf 250—300° erhitzt u. in die geschmolzene M. Methylalkoholdampf eingeleitet. Es entsteht dabei Na-Acetat. — In einen Autoklaven wird vorher Methylalkohol u. ein geringer Überschuß NaOH oder Na_2CO_3 eingefüllt u. dieser mit CO oder einem CO-haltigen Gase auf 50 at aufgefüllt. Nach dem Anheizen auf 200—220° wird diese Temp. 2—3 Stdn. gehalten, worauf die Umsetzung zu rohem Na-Acetat beendet ist. Wird das Ätznatron teilweise durch NH_3 ersetzt, so wird neben Na-Acetat ein Gemisch von Acetamid u. NH_4 -Acetat erhalten. Die Temp. muß so gewählt werden, daß die Rk. in fl. Phase, also unter der krit. Temp. des Alkohols

stattfindet. (F. P. 629 874 vom 25/2. 1927, ausg. 18/11. 1927. E. Prior. 13/3. 1926.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Essigsäureanhydrid, dessen Homologen und Derivaten* aus Na-Acetat unter Zusatz von Essigsäureanhydrid evtl. gemischt mit Essigsäure u. einem Chlorüberträger, wie die Chloride des Si, Ti, Sn für sich oder gemischt. — Zu dem Gemisch von 328 Teilen w.-freien Na-Acetats u. 100 Teilen *Essigsäureanhydrid* werden in einem geschlossenen Druckgefäß unter Rühren 170 Teile SiCl₄ zugegeben; dabei steigt die Temp. unter Bildung von Überdruck, der nach beendeter Rk. wieder fällt. Das *Essigsäureanhydrid* u. die *Essigsäure* werden unter vermindertem Druck abdest. (F. P. 630 424 vom 7/3. 1927, ausg. 2/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, London, *Reinigung von Essigsäureanhydrid*. Zu dem Ref. nach E. P. 270809; C. 1927. II. 1620 [British Celanese Ltd. u. SKERTSCHLY] ist nachzutragen, daß die Verunreinigungen aus dem rohen Essigsäureanhydrid, wie S oder dessen Verb., nicht durch Behandeln mit Metallacetaten u. Chloriden, sondern mit ersteren u. Cl₂ bewirkt wird, wobei sich dieses mit dem S oder dessen Verb. vereinigt. Die SCl-Verbb. lassen sich dann bei der Fraktionierung leicht vom *Essigsäureanhydrid* trennen. Es muß dort also heißen statt 7 Teile NaCl: „7 Teile Cl₂ unter Rühren eingeleitet“. (F. P. 628 009 vom 26/1. 1927, ausg. 17/10. 1927. E. Prior. 13/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, *Herstellung von Essigsäureanhydrid* durch Behandlung von Essigsäure mit einer geringen Menge eines gasförmigen Katalysators, besonders schwachen Säuren, wie H₃PO₄, HBO₃, HCl oder flüchtigen Verb., die bei der Rk.-Temp. Säuren abspalten, wie phosphorsaures Methyl oder Äthyl. — Z. B. wird Essigsäure in Dampfform mit 0,05% H₃PO₄ beladen durch ein Kohlerohr bei 650° geleitet. Der Katalysator kann auch nach dem Erhitzen der Essigsäuredämpfe auf Rk.-Temp. zugesetzt werden, u. die Rk.-Kammer kann auch aus anderem widerstandsfähigen Material bestehen, wie Chromstahl, Cu, Si, SiO₂, Carborundum. — In einem anderen Beispiel wird die Essigsäure zunächst in einer Chromnickelstahl-Schlange erhitzt u. dann durch das Rk.-Rohr bei 680° geleitet nach Zusatz einer Lsg. von Phosphorsäuretriäthylester in Essigsäure. — Die Essigsäure kann auch zunächst in dem Kohlerohr auf 600° erhitzt u. dann durch eine geschmolzene M. aus molekularen Mengen Na- u. Li-Phosphat in einem Graphittiegel geleitet werden. Gleichzeitig wird eine Lsg. von H₃PO₄ in Essigsäure in das Kohlerohr eingespritzt. (E. P. 279 070 vom 5/10. 1927, Auszug veröff. 7/12. 1927. Prior. 18/10. 1926.) M. F. MÜLLER.

General Motors Corp., Detroit, Michigan, übert. von: **Thomas Midgley jr.**, Dayton, Ohio, V. St. A., *Herstellung organischer Bleiverbindungen*. (A. P. 1 622 228 vom 19/5. 1923, ausg. 22/3. 1927. — C. 1924. II. 1511. 1926. I. 227 [E. P. 216 083.] SHO.

California Cyanide Co., Inc., New York, übert. von: **Robert W. Poindexter, jr.**, Los Angeles, *Calciumcyanid*. In beliebiger Weise, z. B. durch Eintragen von, gegebenenfalls in fl. NH₃ gel. CNH, CN·NH₄ oder anderen in fl. NH₃ l. Salzen der CNH in Lsgg. von Ca(NO₃)₂ oder anderen Salzen des Ca in fl. NH₃ hergestelltes, trockenes Ca(CN)₂·x NH₃ wird im Vakuum bei Temp. bis zu 325° erhitzt, bis alles NH₃ entwichen ist. (A. PP. 1 652 874 u. 1 652 909 vom 13/4. 1926, ausg. 13/12. 1927.) KÜHL.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. (Erfinder: **Kurt Buchheim**), Radebeul b. Dresden, *Regenerierung von bei der Darstellung von Metallcarbynylen unbrauchbar gewordenen Metallmassen*, dad. gek., daß man diese zur Entfernung der auf dem Metall abgeschiedenen Ablagerungen einer Behandlung mit oxydierenden Gasen unterwirft, worauf dann mit H₂ reduziert wird. (D. R. P. 454 861 Kl. 12 n vom 5/12. 1925, ausg. 18/1. 1928.) KAUSCH.

Paul Louis François Nicolardot, Frankreich, *Schwefelkohlenstoff*. Der aus Gasgemischen kondensierte CS₂ wird durch Vakuum oder Hitze oder beides verdampft u. durch Öl, SiO₂-Gel oder aktive durch CaCl₂ oder Glycerin gekühlte Kohle zur Adsorption gebracht. Dann wird er durch Erhitzen aus den Adsorptionsmitteln ausgetrieben u. als reines Prod. kondensiert. (F. P. 631 033 vom 9/6. 1926, ausg. 13/12. 1927.) KAUSCH.

Barrett Co., übert. von: **Augustus E. Craver**, Cliffside, New Jersey, *Katalytische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Aromat. Verb., die eine CH₃-Gruppe enthalten (z. B. C₆H₅·CH₃), werden in Dampfform mit einem sauerstoffhaltigen Gas über einen Katalysator, der wenigstens die Oxyde zweier Metalle der 5. u. 6. Gruppe, z. B.

1 T. Molybdänoxid u. 10 T. Uranoxyd, gegebenenfalls auch Kupferoxyd, enthält, bei 300—700° geleitet; dabei entstehen die entsprechenden Aldehyde (z. B. *Benzaldehyd*). (A. P. 1 636 854 vom 14/11. 1921, ausg. 26/7. 1927.) ULLRICH.

Barrett Co., übert. von: **Augustus E. Craver**, Cliffside, New Jersey, *Herstellung aromatischer Aldehyde*. Aromat. KW-stoffe, wie Xylole, Pseudocumol, Mesitylen, p-Cymol, o-Chlortoluol, werden in Dampfform u. einem sauerstoffhaltigen Gas (z. B. Luft) über ein Oxyd eines Metalles der 5. oder 6. Gruppe des period. Systems, mit Ausnahme von V, bei ca. 500° geleitet u. zu den entsprechenden Aldehyden oxydiert (*Toluylaldehyde*, *Dimethylbenzaldehyde*, *o-Chlorbenzaldehyde*). (A. P. 1 636 855 vom 18/11. 1921, ausg. 26/7. 1927.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Aralkylaminen und ihren Derivaten*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 442774 u. F. P. 610830; C. 1927. II. 505 ist folgendes nachzutragen: Bringt man *Bzl.* mit *ω-Chlormethylphthalimid* in großem Überschuß zur Umsetzung, so tritt der *ω-Aminomethylrest* 2-mal in den Benzolkern ein, Z. B. werden in Nitrobenzol gel. *Bzl.* u. *ω-Chlormethylphthalimid* bis zur Beendigung der HCl-Entw. in Ggw. von ZnCl₂ auf 110—130° erhitzt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand, das *1,4-Di-(ω-methylphthalimidobenzol)*, F. 279 bis 280° in wss.-alkoh. NaOH gel., der A. abgetrieben u. k. mit verd. HCl versetzt. Die ausgeschiedene *Benzol-1,4-diphthalaminsäure* geht beim Erwärmen unter Abspaltung der Phthalsäure in Lsg. Nach deren Entfernung übersätt. man mit konz. NaOH u. äthert das *1,4-Di-ω-aminomethylbenzol* aus. Durch Dest. im Vakuum unter 14 mm Druck bei 150—160° erhält man die Base rein. — In analoger Weise lassen sich aus *ω-Chlormethylphthalimid* u. *β-Naphthol* über das *2-Oxy-1-naphthylmethylphthalimid*, in A. wl. Krystalle, F. 195°, das *2-Oxy-1-(ω-aminomethyl)-naphthalin*, F. 141°; *Hydrochlorid* aus W. Krystalle, F. 225°, — sowie aus der *ω-Chlorverb.* u. der *3-Methyl-2-oxybenzol-1-carbonsäure* (*o-Kresotinsäure*) über die *5,ω-Phthalimidomethyl-3-methyl-2-oxybenzol-1-carbonsäure*, aus A. Krystalle, F. 238°, die *5,ω-Aminomethyl-3-methyl-2-oxybenzol-1-carbonsäure* als *Lactam* (inneres Salz), Blättchen, F. 259°, unl. in W. u. k. Na₂CO₃-Lsg., gewinnen. — Läßt man auf *α-Nitronaphthalin* unter ähnlichen Bedingungen *ω-Chlormethylphthalimid* einwirken, so entsteht zunächst das *1-Nitro-5-naphthylmethylphthalimid*, aus *Bzl.* Krystalle, F. 207°. Dieses geht beim Behandeln mit w. alkoh.-wss. NaOH in die entsprechende *Nitrophthalaminsäure*, u. letztere nach Red. mit Fe-Pulver u. HCl über die *1-Aminonaphthalin-5,ω-methylphthalaminsäure* in das *1-Amino-5,ω-aminomethylnaphthalin*, aus A. Nadeln, F. 62°, über. (Schwz. PP. 122 523, 122 526, 122 527 vom 23/3. 1926, ausg. 16/9. 1927. D. Prior. 30/3. 1925 u. 122 528 vom 23/3. 1926, ausg. 1/10. 1927. D. Prior. 30/3. 1925. Zus. zu Schwz. P. 120519; C. 1927 II. 3102.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Günther** und **Fritz Lange**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von festen, halbaren Diazoverbindungen*. (D. R. P. 454 894 Kl. 12q vom 28/7. 1923, ausg. 18/1. 1928. — C. 1927. I. 816 [A. P. 1572715 u. E. P. 238676].) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Hahl**, Elberfeld), *Darstellung wasserlöslicher komplexer organischer Antimonverbindungen*. Zu dem Ref. nach E. P. 271940; C. 1927. II. 1397 ist nachzutragen, daß das durch Einw. von in verd. HCl gel. SbCl₃ auf eine alkal. Lsg. von *Tribrombrenzcatechin* erhaltliche *Antimonyltribrombrenzcatechin*, weißes, auch in w. W. nahezu unl. Pulver, mit neutralem *Na-Tartrat* das *Na-Salz* der komplexen *Antimonyltribrombrenzcatechinweinsäure*, gelblichweißes, in W. mit alkal. Rk. l. Pulver, gibt in wss. Lsg. mit Schwefelalkalien einen orangefarbenen Nd. von Sb-Sulfid, liefert. Die Prodd. finden gegen *Trypanosomen* Erkrankungen Verwendung. (D. R. P. 454761 Kl. 12q vom 9/6. 1925, ausg. 16/1. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Hoffmann-La Roche Chemical Works, New York, V. St. A., übert. von: **Heinz Moritz Wuest**, Basel, Schweiz, *Herstellung wasserlöslicher, neutral reagierender Derivate des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols*. (A. P. 1648926 vom 28/5. 1923, ausg. 15/11. 1927. Schwz. Prior. 3/6. 1922. — C. 1925. II. 768 [Oe. P. 96836 usw.]) SCHO.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Darstellung von 3-Benzoyl-amino-5-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure*. (Schwz. P. 118 389 vom 22/7. 1925, ausg. 23/1. 1927. Zus. zu Schwz. P. 116036; C. 1926. II. 2849. — C. 1926. II. 1193 [A. P. 1 588 382].) SCHOTTLÄNDER.

August Albert, München, *Darstellung organischer Arsenverbindungen*. (D. R. P. 453 466 Kl. 12o vom 4/7. 1920, ausg. 15/12. 1927. — C. 1924. II. 1274 [Oe. P. 96690 usw.].) SCHOTTLÄNDER.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., Tschechoslowakei, *Herstellung von Nitrophenolalkyläthern.* (D. R. P. 453 429 Kl. 12q vom 2/7. 1924, ausg. 6/12. 1927. — C. 1926. I. 3631.) SCHOTTLÄNDER.

Sharp & Dohme, Inc., übert. von: Alfred Robert Louis Dohme, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Herstellung von C-n-Butylresorcin.* (A. P. 1 649 672 vom 16/1. 1925, ausg. 15/11. 1927. — C. 1927. I. 1524.) SCHOTTLÄNDER.

Sharp & Dohme, Inc., übert. von: Alfred Robert Louis Dohme, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Herstellung von C-n-Hexylresorcin.* (A. P. 1 649 669 vom 29/4. 1925, ausg. 15/11. 1927. — C. 1927. I. 1526.) SCHOTTLÄNDER.

Sharp & Dohme, Inc., übert. von: Alfred Robert Louis Dohme, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Herstellung von C-n-Hexylresorcin.* (A. P. 1 649 670 vom 12/10. 1927, ausg. 15/11. 1927. E. Prior. 28/11. 1923. — C. 1927. I. 1524 [E. PP. 219922, 224913].) SCHOTTLÄNDER.

Hans Rupe, Basel, Schweiz, *Darstellung von Oxymethylenphenylacetaldehyd.* Oxymethylenbenzyleyanid $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot OH$ wird katalyt. reduziert u. das als Zwischenprod. entstehende Aldim $C_6H_5 \cdot C(CH : NH) : CH \cdot OH$ verseift. (Hierzu vgl. auch RUPE u. KNUP, *Helv. chim. Acta* 10. 299; C. 1927. II. 79.) (Schwz. P. 120 517 vom 5/2. 1926, ausg. 1/6. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Naamlooze Vennootschap Industriele Maatschappij vorheen Noury & van der Lande, Deventer, Holland, *Herstellung halibarer Präparate von organischen Peroxyden oder anderen organischen Persauerstoffverbindungen.* (D. R. P. 454 070 Kl. 12o vom 14/2. 1924, ausg. 28/12. 1927. — C. 1927. II. 505.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von tertiären Nitrilen.* Man läßt auf sek. aliph. Nitrile Alkalimetalle oder -amide bei Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsm. einwirken u. behandelt die entstandenen Alkaliverbb. der sek. aliph. Nitrile mit alkylierenden oder aralkylierenden Mitteln. — Die tert. Nitrile sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herst. der bisher nur auf umständlichem Wege erhältlichen tert. Säureamide. Z. B. wird in trockenem Ä. gel. Diäthylacetonitril allmählich unter Rühren u. Erwärmung mit K versetzt, das unter H_2 -Entw. in Lsg. geht. Nach Zugabe von Allylbromid beginnt der Ä. zu sieden u. KBr scheidet sich ab. Nach 1-std. Erwärmung wird filtriert u. der Ä. aus dem Filtrat abdest. Man erhält Diäthylallylacetonitril fast farblose Fl., Kp., 78°, geht beim Verseifen in Diäthylallylacetonamid, F. 74°, über. Der Ä. läßt sich auch durch Bzl. oder Xylol, das K durch Na ersetzen. — Analog gewinnt man aus der K-Verb. des Diäthylacetonitrils u. Benzylbromid das Diäthylbenzylacetonitril, Kp., 120—122°, das bei der Verseifung mit alkoh. KOH das entsprechende Amid, F. 75°, liefert. (E. P. 253 950 vom 22/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. D. Prior. 22/6. 1925. Schwz. P. 122 356 vom 14/6. 1926, ausg. 16/9. 1927. D. Prior. 22/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Farbwerke Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von Salzen der p-Aminophenylpropionsäure, ihrer Homologen, Substitutionsprodukte und Analogen.* (E. P. 250 250 vom 31/3. 1926, Auszug veröff. 12/6. 1925. D. Prior. 6/4. 1925. — C. 1927. I. 1745.) SCHOTTLÄNDER.

Société Alsacienne de Produits Chimiques, Paris, übert. von: Henri Blum, Mülhausen i. E., *Herstellung von Borneol.* (A. P. 1 640 639 vom 18/3. 1925, ausg. 30/8. 1927. F. Prior. 28/3. 1924. — C. 1926. I. 496.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung einer kernalkylierten Naphthalin- α -sulfonsäure.* Zu dem Ref. nach E. P. 246817 u. F. P. 608949; C. 1927. I. 181 ist nachzutragen, daß man aus der durch Einw. von $Cl \cdot SO_3H$ auf Naphthalin bei niedriger Temp. erhältlichen Naphthalin- α -sulfonsäure durch Kondensation mit n. Butylalkohol in Ggw. von konz. H_2SO_4 bei 50—60° eine im Kern butylierte Naphthalin- α -sulfonsäure, die in W. l. ist, kongosaure Rk. zeigt u., wie ihre Salze, starke Netzwrkg. zeigt, gewinnen kann. (Schwz. P. 122 355 vom 14/1. 1926, ausg. 16/9. 1927. D. Prior. 30/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., übert. von: Arthur von Weinberg, Frankfurt a. M., und Werner Schmidt, Fechenheim b. Frankfurt a. M., *Darstellung von phosphorhaltigen Derivaten der Carbazolreihe.* (A. P. 1 648 207 vom 1/10. 1925, ausg. 8/11. 1927. D. Prior. 7/10. 1924. — C. 1927. I. 809 [D. R. P. 437974, E. P. 258744].) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Ludwig Benda**, Mainkur b. Frankfurt a. M., *Darstellung von Arsenoverbindungen der Benzoxazoloneihe.* (A. P. 1 648 214 vom 2/6. 1924, ausg. 8/11. 1927. D. Prior. 9/6. 1923. — C. 1926. II. 1335 [E. P. 239951].) SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Pentamethylentetrazol.* Zu den Ref. nach A. P. 1599493; C. 1926. II. 2850 u. E. P. 250897; C. 1927. I. 1368 ist nachzutragen, daß man das α,β -Cyclopentamethylentetrazol auch durch Einw. von N_3H auf in Bzl. gel. Cyclohexanon in Ggw. von $SnCl_4$ bzw. $FeCl_3$ als Katalysator erhalten kann. (Schwz. P. 120 935 vom 9/11. 1925, ausg. 16/6. 1927. D. Prior. 14/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Curt Rätth, Rangsdorf, Kr. Teltow, *Darstellung von 2-Amino-5-jodpyridin.* (D. R. P. 454 695 Kl. 12p vom 3/2. 1925, ausg. 14/1. 1928. — C. 1927. II 979 [F. P. 609663 u. Schwz. P. 119226].) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung von 2-Chlor-5-jodpyridin.* (Schwz. P. 120 723 vom 17/6. 1925, ausg. 1/6. 1927. D. Prior. 30/6. 1924. Zus. zu Schwz. P. 117895; C. 1927. I. 2950. — C. 1927. I. 183 [E. P. 251578, Can. P. 259767].) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Binz** und **Curt Rätth**, Berlin), *Herstellung von organischen Arsenoverbindungen.* (Aust. P. 3472/1926 vom 25/8. 1926, ausg. 24/2. 1927. — C. 1927. II. 1082 [F. P. 618126].) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung der 2-Oxy-3-brompyridin-5-arsinsäure.* (F. P. 625 784 vom 7/12. 1926, ausg. 19/8. 1927. D. Prior. 21/12. 1925. — C. 1927. II. 977 [E. P. 263142].) SCHOTTL.

Knoll & Co. (Erfinder: **R. Tambach**), Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines Ketoderivats der Morphinreihe.* (Schwed. P. 59 742 vom 13/10. 1924, ausg. 27/10. 1925. D. Prior. 7/12. 1923. — C. 1926. II. 3008.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Robert E. Schmidt, *Kurzer Überblick über die Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe.* Vortrag. (Ztschr. angew. Chem. 41. 41—46. 80—85.) SIEBERT.

H. E. Fierz, *Neue Fortschritte in der Farbstoffchemie.* Vortrag. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1549—61. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

L. Kirberger, *Wie wäscht man Kunstseide? Genaue Arbeitsvorschriften.* (Melliands Textilber. 9. 49—50.) SÜVERN.

Joachim Müller, *Ammonsulfat als Egalisierungsmittel in der Wollfärberei.* $(NH_4)_2SO_4$ ist einerseits eine schwache Säure, andererseits dissoziiert es teilweise beim Erhitzen, unterstützt durch Wolle, wobei als weiterer günstiger Umstand die Flüchtigkeit des NH_3 hinzukommt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Chlorid, Oxalat, Formiat, Acetat u. Rhodanid, unwirksam ist das Phosphat. Das bei Verss. zum Vergleich herangezogene Triäthanolamin wirkt in ähnlichem Sinne wie das $(NH_4)_2SO_4$, d. h. wie dieses nur dann, wenn es in solchem Verhältnis zur angewandten Säuremenge steht, daß diese neutralisiert u. neutrales Triäthanolaminsulfat gebildet wird. Auch dieses ist eine schwache Säure u. dissoziiert in der Hitze. Dagegen ist die egalisierende Wrkg. des schwach bas. Pyridins anders, da sie nur in stark sauren Bädern erfolgt. Gegenüber den genannten Prodd. ist die Wrkg. des $(NH_4)_2SO_4$ u. der anderen oben genannten NH_3 -Salze, sowie des Triäthanolamin(sulfats) insofern begrenzter, als ihre Verwendung nur bei solchen Farbstoffen zweckmäßig ist, welche schon bei gewöhnlicher neutraler Färbeweise wenigstens etwas ziehen. Mit sehr schwachen Säuren (elektr. Dissoziationskonstante 10^{-6} bis 10^{-8}) werden ebenfalls gleichmäßige Färbungen erhalten. Mit säureabspaltenden Mitteln erhält man solche Färbungen nur, wenn die Säurebildg. langsam u. gleichmäßig erfolgt, z. B. beim Phthalimid, während andererseits mit Phthal-säureanhydrid nur ganz unegale Färbungen erhalten werden. (Melliands Textilber. 9. 54—59.) SÜVERN.

P. Sundaramurthi Chetti, *Färben von Baumwolle mit Alizarin.* Die einzelnen Stufen des Färbeverganges sind eingehend beschrieben. (Indian Textile Journ. 38 [1927]. 21—22. 53—55. Madras.) SÜVERN.

Rudolf Fisel und **M. Münch**, *Die Prästabilitöle in ihren Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten.* Die einzelnen Einstellungen der Prästabilitöle sind ihrem Verh. nach besprochen. (Melliands Textilber. 9. 44—46.) SÜVERN.

R. Haller, J. Hackl und M. Frankfurt, *Über den Chemismus der Glucose-hydrosulfidküpe.* Unter der Annahme einer Glucosebisulfid- u. Glucosesulfoxylatverb. ist die Wirkungsweise der Küpe so zu erklären, daß die Sulfoxylatglucose in alkal. Lsg. bei 80° weitgehend dissoziiert ist u. so die Red. der Küpe bewirkt, so daß diese Verb. in der Küpe dieselbe Rolle spielt wie Rongalit C in der Druckfarbe. Die Lauge fungiert als Dispersionsmittel für Alkalileukoindanthren. (Melliands Textilber. 9. 41 bis 42.) SÜVERN.

—, *Über moderne Erdfarbenbetriebe.* Zur Sichtarbeit notwendige Maschinen wie die Zentrifugalsichtmaschine (Abb.) u. der Plansichter werden besprochen. Eine gründliche Entstaubung von Erdfarbenfabriken mittels Druck- oder Saugluft liegt im Interesse der Hygiene u. sparsamer Betriebsführung. Die mit der Entstaubung verbundene Beseitigung der Mahlwärme, also die Kühlung heißgelaufener Mahlgänge, ist unbedingt erforderlich. Staubfilter (Abb.) u. Cyklone werden beschrieben. Eine sachgemäß eingerichtete Rohrleitung ist Vorbedingung für die Wirksamkeit einer Entstaubungsanlage. (Farbe u. Lack 1928. 3. 19.) BARZ.

R. Halle, *Zur Darstellung von Chromgrün.* Beschreibung der Vorbedingungen zur Erzielung eines reinen Grünton u. der vorkommenden Verfälschungen. Angabe der Vorschriften zur Herst. von Eisencyanblau u. Nitratgelb nach dem Naßverf. Erörterung des jetzt vielfach gebräuchlichen Trockenverf. 9 Abb. zeigen die verhältnismäßig fein disperse u. gleichmäßige Beschaffenheit von Chromgrünfarben. Die Entzündung der letzteren beim Mahlen beruht auf einer Oxydation des Berlinerblaus durch Bleichromat u. kommt leicht bei Verwendung schwerer Läufersteine im Kollergang vor. (Farbe u. Lack 1928. 7—10.) BARZ.

Ferd. Hochberg, *Erdfarben-Mahlanlagen.* Zum Feinmahlen ist vorerst der Steinmahlgang in der Form des „Oberläufers“ die geeignetste Maschine. Richtige Umfangsgeschwindigkeit u. genaues Ausbalancieren der Läufersteine, genügende Größe des Mahlgangs, trockenes Mahlgut u. Sichten des Rohmaterials vor dem Mahlen sind wesentliche Vorbedingungen für gute Leistungen einer Mahlanlage. (Farbe u. Lack 1927. 617—18. 627. 637.) BARZ.

Henrich Röder, *Zur Ausbreitung des farbigen Anstrichs durch bunte Fassadenfarben.* Die beste Empfehlung für den farbigen Anstrich ist eine sorgfältige Auswahl des Farbtons u. der geeigneten Farbe, die möglichst licht- u. wetterbeständig sein soll. Viele Farben werden hinsichtlich ihrer Eigg. u. Eignung für den bunten Fassadenanstrich krit. beleuchtet. (Farbe u. Lack 1927. 616. 625.) BARZ.

L. Vannino, *Zur Anwendung der Leuchtfarben.* (Vgl. C. 1927. II. 171.) Vf. warnt vor der Selbstherst. von Leuchtfarben ohne genügende Erfahrung, nennt viele ihrer verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten u. erwähnt einige Vorschriften zur Herst. wirksamer Anstriche mit ihnen. (Farbe u. Lack 1927. 639—40.) BARZ.

R. H. Southern, *Praktische Laboratoriumsmethoden.* Einrichtung eines Laboratoriums, sowie einige für Farberzei geeignete Untersuchungsvorschriften. (Amer. Dyestuff Reporter 16 [1927]. 747—50. Proximity Print Works.) HELLER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Mariano Tomeo Lacrué, *Die Harzindustrie in Spanien.* Überblick über den heutigen Stand der span. Harz- u. Terpentindustrie. Vergleich der aus den verschiedenen Fichtengattungen gewonnenen Terpentinöle. (Quimica e Industria 4 [1927]. 335—40.) R. K. MÜLLER.

A. Bréguet, *Die synthetischen Harze und ihre Anwendungen.* Definition u. fabrikator. Herst. der künstlichen Harze, der Verharzungsvorgang, die Eigg. der Harze u. ihre techn. Verwendungsarten werden übersichtlich beschrieben. Vf. unterscheidet bei den Formaldehydphenolharzen 3 Arten: eine molekularkomplexe, eine isokolloide u. eine fest kolloid gel. Form, die entsprechend ihren Eigg. zu verschiedenen Zwecken benutzt werden. (Rev. gén. Colloides 5 [1927]. 681—90. Lyon, Ecole de Chim. Ind.) WURSTER.

R. G. Daniels, *Über Gebäude und Fabrikationsanlagen für Nitrocelluloselacke.* Beschreibung der Einrichtung einer Fabrik für die Herst. von Nitrocelluloselacken mit zahlreichen Abb. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 547—49.) SIEBERT.

R. G. Daniels, *Das Mahlen der Pigmente für Nitrocelluloselacke.* Zur Herst. von Cellulosefarbemaillen kann entweder der Farbstoff mit dem Weichmachungsmittel des Lackes angerieben u. die entstandene Paste mit dem Lack gemischt werden, oder die

Pigmente werden unmittelbar mit dem farbigen Lack verrieben. Beide Methoden besitzen Vor- u. Nachteile. Zum Anreiben in dem Weichmachungsmittel können die in der Öllackfabrikation gebräuchlichen Walzenstühle verwandt werden, da Verdunstungsverluste hierbei nicht eintreten. Zum Verreiben der Pigmente mit dem Lack haben sich Kugelmühlen bewährt, deren Nachteil in der geringen Leistungsfähigkeit besteht. Neuerdings sind Einwalzenstühle im Gebrauch, mit denen eine gute Feinheit bei hoher Leistung erreicht wird. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 550 bis 553.)
SIEBERT.

M. Oppenheimer, *Kolophoniumlacke*. Erörterung der zur Lackherst. notwendigen Eigg. des Kolophoniums u. seiner Mängel. Für Spirituslacke sind die amerikan. Sorten am geeignetsten. Die Härtung des Kolophoniums mit Luft ist der mit Kalk vorzuziehen. Holzölzusatz erhöht die Härte u. Beständigkeit der Kolophoniumlacke, Lein- bzw. Standöl macht sie elastischer. Die Zugabe von Li- oder Cd-Resinaten bzw. -Oleaten verbürgt ein ständiges Klarbleiben der Lacke. Statt des Ausgangsmaterials Tallöl läßt sich vorteilhaft das verwandte Kopalöl verwenden. (Farbe u. Lack 1928. 4. 18.) BARZ.

H. A. Nelson und W. C. Norris, *Die Pigmentierung von Celluloselacken*. Die Pigmentierung von Schutzüberzügen bezweckt Erzeugung von Farbe u. Schutz des Bindemittels, was besonders bei Nitrocellulosemischungen wegen ihrer hohen Lichtempfindlichkeit wichtig ist. Das Thema wird unter den Gesichtspunkten Partikelgröße, Ölabsorption, Suspension, Glanz, Deckvermögen u. Farbkraft, Lichtbeständigkeit, sowie chem. Stabilität des Pigments betrachtet. Den Schluß bilden Angaben über das Anreiben von Nitrocelluloselacken. (Farbe u. Lack 1928. 5—6.)
BARZ.

Maurice Deschiens, *Über einige Acetylcelluloselacke für Metalle*. (Moniteur Produits chim. 10 [1927]. Nr. 102. 12—13. Nr. 103. 10—11. — C. 1928. I. 121.) SIEBERT.

R. Schwarz, *Das Weißwerden von Spirituslacken*. Das Weißwerden von Spirituslacken, besonders bei Kopal, rührt von dem Feuchtigkeitsgeh. des Spiritus oder des Lackes selbst her. Bei Anwendung zweier verschiedener Lösungsm. erhält man Mattlacküberzüge. Bei Metallen vermeidet man das Weißwerden durch Erwärmen des Lackes u. der Lackierräume, auch nimmt man häufig Amyl- statt Äthylalkohol. (Farbe u. Lack 1928. 6.)
BARZ.

—, *Einiges über das „Anlaufen“ von Lackierungen. Ergebnisse von Untersuchungen und Lackprüfungen*. Das Anlaufen wird veranlaßt durch: 1. die Beschaffenheit des Lackes selbst, 2. abnorme Verhältnisse während u. nach der Verarbeitung, 3. ungeeignete Behandlung des Lackes. Zu 2 gehören außer der Feuchtigkeit die verschiedensten Verunreinigungen der Luft, die auf den Lack einzuwirken vermögen, wie z. B. Küchen- u. Ofendünste usw. Das mildeste Mittel gegen das Anlaufen ist trockenes Abwischen oder Abwaschen u. Abledern. Brauchbar ist ferner Abpolieren mit Olivenöl u. W. oder mit Polierpasta unter kräftigem Reiben. Das sicherste Mittel ist leichtes Abziehen des blindgewordenen Lackes mit Filz, Bimsmehl u. W. u. dann Nachlackieren mit gutem, fettem Lack. (Farbe u. Lack 1927. 613. 629.) BARZ.

Hans Wolff, *Etwas über die Prüfung auf Wasserbeständigkeit*. Auf Grund von Verss.-Ergebnissen wird gezeigt, daß verschiedene Lacksorten bei dauernder u. intermittierender Bewässerung nicht gleichartiges Verh. besitzen, u. daß der Vergleich zweier Lackproben verschiedener Herkunft auf Wasserbeständigkeit nicht in allen Fällen zu einem einwandfreien Ergebnis führt. Wichtig ist auch die Beschaffenheit des W., dessen vorübergehende Härte abweichende Resultate veranlassen kann, weshalb es sich für die Verss. empfiehlt, das W. vorher durch Abkochen von der vorübergehenden Härte zu befreien. (Farben-Ztg. 33. 921—23.)
KÖNIG.

Godfrey Herbert Swanton, Melbourne, *Extrahieren von Harzen aus Holz o. dgl.* Der Harzbehälter, z. B. Xanthorrhoea-Holz wird zerkleinert, mit W. behandelt u. erhitzt. (Aust. P. 105/1926 vom 13/1. 1926, ausg. 13/1. 1926.)
THIEL.

Max Hankin, Belgien, *Lackieren, Emaillieren von Wagen, Möbeln und anderen Gegenständen*. Die zu lackierenden Gegenstände werden der Schnelltrocknung in einem Ofen unterworfen. Man verwendet zum Lackieren: Kopal, der 4—5 Stdn. auf 300 bis 350° erhitzt wird u. setzt Leinöl, Standöl u. Spiritus zu. (F. P. 629 186 vom 16/2. 1927, ausg. 5/11. 1927. Blg. Prior. vom 13/3. 1926.)
THIEL.

Frederick C. Rawolle, Salem, V. St. A., *Entfärben und Lösen von Schellack*. Das Rohprod. wird unter W. erhitzt, bis es plast. wird, dann zerkleinert u. nach Entfernung des W. mit einem Lösungsm. behandelt. (A. P. 1 644 491 vom 31/8. 1923, ausg. 4/10. 1927.)
THIEL.

Hercules Powder Comp., Wilmington, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Kenvil, *Kienölpräparat*. Kienöl wird entwässert u. oxydiert; das erhaltene Prod. dient insbesondere als Lösungsm. für Nitrocellulose. (A. P. 1 653 009 vom 17/8. 1925, ausg. 20/12. 1927.) THIEL.

Léon de Moltke Huitfeldt, Frankreich, *Geschwefeltes Harz*. Das Harz u. S werden in Harzöl, *Kadeöl*, Vaselinöl o. dgl. auf 150° erhitzt; man erhält eine Lsg. von geschwefeltem Harz. (F. P. 629 213 vom 17/2. 1927, ausg. 7/11. 1927.) THIEL.

La Bakélite, Frankreich, *Bekleiden von Gegenständen mit Stoffen*, insbesondere synthet. Harzen. Man behandelt die zu überziehenden Flächen therm., bevor sie mit dem Überzug versehen werden, mit Strömen h. Medien (Luft), die darauf gerichtet werden. (F. P. 628 819 vom 8/2. 1927, ausg. 29/10. 1927. Belg. Prior. 8/2. 1926.) KAU.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Charles Bogin**, *Nitrocelluloselack*. Es gelangt ein hochsiedendes (140—180°) Nitrocelluloselösungsm. zur Anwendung, z. B. *Hexahydrophenol*, Äthylacetat, aliphat. Alkohole, u. eine Mischung von KW-stoff. der Benzolreihe. (A. P. 1 651 578 vom 1/6. 1925, ausg. 6/12. 1927.) THIEL.

Hercules Powder Comp., Wilmington, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Kenvil, *Nitrocelluloselack*, bestehend aus einer Lsg. von Nitrocellulose in oxydiertem Kienöl. (A. P. 1 653 008 vom 22/11. 1924, ausg. 20/12. 1927.) THIEL.

Hercules Powder Comp., Wilmington, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Wharton, *Nitrocelluloselack*. Als Lösungsmittel gelangt ein entwässertes u. darauf oxydiertes Kienöl zur Anwendung. (A. P. 1 653 010 vom 23/7. 1926, ausg. 20/12. 1927.) THIEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Ersatzmittels für Terpentinöl aus entcamphertem Terpentinöl* nach Abscheidung des Pinens als Pinenchlorhydrat, das wegen seines unangenehmen stechenden Geruchs u. der erheblichen Anteile hochsd. Öle nur schwer eine techn. Verwendung findet. Das entcampherte Terpentinöl wird in eine unter 200° u. eine über 200° sd. Fraktion zerlegt u. die erstere wird mit solchen Prodd., die bei Ggw. von W. Elektrolyten darstellen, wie *Säuren*, *Alkalien* oder *Salzen*, mit oder ohne Katalysatoren in der Kälte oder in der Wärme gegebenenfalls unter Druck behandelt. Das Prod. eignet sich z. B. zur Herst. von *Öllacken*, *Bohnermassen*, *Schuhcreme* u. dgl. — 400 Teile des zwischen 125—200° sd. Anteils des entcampherten Terpentinöls werden unter Röhren allmählich mit 45 Teilen H₂SO₄ (spez. Gew. 1,48) bei 35—40° versetzt. Nach 5 Stdn. wird mit W. ausgewaschen u. fraktioniert. — 400 Teile desselben Ausgangsmaterials werden mit 40 Teilen 50%ig. KOH-Lsg., der eine Lsg. von 6 Teilen CuCl₂ in 20 Teilen W., sowie 4 Teile Cu-Bronzepulver zugesetzt wurden, 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erhaltenen Prodd. haben einen angenehmen, milden Geruch. (Schwz. P. 123 164 vom 10/9. 1925, ausg. 1/11. 1927. D. Prior. 12/9. 1924.) M. F. MÜLLER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

A. J. V. Underwood, *Die Herstellung von Rübenzucker nach dem Trocknungsverfahren*. Bericht über den gegenwärtigen Stand der Entw. des DE VECCHIS-Prozesses. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 545—46.) SIEBERT.

C. E. Coates und **C. Shen**, *Bemerkungen über den Clergetfaktor und die Methode von Deerr der doppelten Polarisation*. Die von CLERGET für die Best. der Saccharose nach der Methode der doppelten Polarisation bei 20° ermittelte Konstante $K = 141,66$ ergibt bei Verss. ihrer experimentellen Verifizierung stets höhere Werte, 141,7—142, vermutlich wegen des nicht genau additiven Verh. der Drehungen von Glucose u. Fructose, sowie wegen Abhängigkeit der spezif. Drehung beider von der Konz. der Lsg. Für die Zwecke der Unters. wurde ein mittlerer Wert $K = 141,8$ angenommen. Es werden nun die bisherigen Methoden der *Best. der Saccharose* krit. besprochen. Die Methode der neutralen direkten Polarisation = DP. u. neutralen Inversionspolarisation = IP. unter Verwendung von Invertase wird als zu langsam u. zu empfindlich zurückgestellt. Das Verf. der neutralen DP. u. sauren IP. (HCl bei 67°) weist den Nachteil der Vermehrung der Drehung der Fructose in Ggw. von HCl u. der Zerstörung der Fructose durch lokale Überhitzung bei der Inversion auf. Die Methode der neutralen DP. u. IP. nach Neutralisation der HCl mit NaOH nach SAILLARD u. Hinzufügung derselben Menge von NaCl bei der DP. ist mißlich wegen Änderung des Faktors für andere Salze. Da auch die Methode von DEERR (Intern. Sugar J. 17. 179 [1915]) der restlosen Entfernung der Inversionsreagenzien (H₂SO₄) mit Al-Sulfat u. Baryt [Bldg. von Al(OH)₃ u. BaSO₄] unbefriedigende Resultate ergab, haben Vff. nach Studium

des Einflusses der Inversionszeit, des Überschusses von Reagenzien auf die spezif. Drehung der Zucker u. des Vol. des gebildeten Nd. eine Modifikation dieser Methode ausgearbeitet. 50 ccm der Probe werden in einem 100 ccm-Meßkolben mit 25 ccm einer filtrierten Barytflsg. von 79 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O im l versetzt, nach Mischen 15 ccm einer Al-Sulfatflsg., enthaltend 190 g Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O im l hinzugefügt, aufgefüllt, filtriert u. polarisiert. Der Wert DP. wird um 0,6 vermindert, als Korrektur für das experimentell ermittelte Vol. des Nd. Zur Inversion werden 50 ccm in 200 ccm-Meßkolben mit 5 ccm H₂SO₄ (129 ccm konz. Saure, D. = 1,8354, auf 500 ccm) bei 63° in 7 Min. invertiert, nach raschem Abkühlen mit 15 ccm der Al-Sulfatflsg. + 3 Tropfen Rosolsäure versetzt u. dann mit der Barytflsg. bis zur schwach Rosafärbung titriert. Nach Zurückführung auf den Neutralpunkt (pH = 7) mit einem Tropfen der H₂SO₄ wird aufgefüllt, filtriert u. polarisiert. Von dem Wert der IP. sind 0,89 als Korrektur für das Vol. des Nd. abzuziehen. Bei 2. u. 3. Zuckerprodd., sowie Sirupen u. Melassen werden zur Klärung noch 0,1 g Na-Hydrosulfit verwendet. Der nach dieser Methode bei Zimmertemp. erhaltene Wert von $K = 141,7$ steht in guter Übereinstimmung mit der Zahl von CLERGET. Es wird nun die Anwendung dieser Methode auf die Analyse von *Melassen* beschrieben, sowie ein Beispiel der Berechnung hierfür u. der Vergleich der erhaltenen Resultate mit denen nach HERZFELD durchgeführt (Tabellen). (Ind. engin. Chem. 20. 70—74. Baton Rouge [La.], Univ.) HERZOG.

[russ.] G. Ljubtschenko, Probleme der Raffinadezuckerindustrie. I. Die Herstellung von Raffinade nach der zentrifugalen „kombinierten“ Methode. II. Die Herstellung der Raffinade in kontinuierlichem Strom. Moskau: technischer Staatsverlag 1927. (56 S.) Rbl. 1.—.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger, *Neuartige Gläser für Konservierungszwecke*. Bei den Hagowe-Gläsern greift der Deckel über den Rand des Glases u. liegt mit einem inneren Vorsprung auf einem kon. gehaltenen Glaswulst (D. R. P. 434 484). Hersteller: Haidemühl. Glashüttenwerke, G. m. b. H., Haidemühl. Verss. mit verschiedenartigen Nahrungsmitteln erwiesen die Brauchbarkeit der Gläser für Obstkonserven u. Sauerkonserven, weniger für Gemüse u. Fleischkonserven, weil bei diesen Sterilisierung unter Druck erforderlich ist. (Konserven-Ind. 15. 1—3. 13—14. Braunschweig, Konserven-Versuchstation.) GROSZFELD.

G. Drucker, W. Koltshew, A. Schibalow, I. Dukkul und S. Gakitschko, *Das Kochsalz in der russischen Fischereiwirtschaft*. Es wurden verschiedene zum Fischkonservieren verwendete techn. Kochsalzsorten als solche u. ihre Eignung zum Salzen untersucht. Im Kochsalz wurde der unl. Rückstand, der Gehalt an KCl (0,004—0,1% in russ. Sorten), MgCl₂, CaCl₂, CaSO₄, MgSO₄ u. Na₂SO₄ bestimmt, ferner die Lösungsgeschwindigkeit des Salzes (sie hängt nur von der Korngröße des Salzes ab, nicht von seinem Ursprung oder seiner chem. Zus.), die Wasserstoffionenz. in Kochsalzlgg., Verteilung von NaCl zwischen der äußeren Lsg. u. dem Gewebe des Fisches, die Hygroskopizität u. das spezif. Gewicht verschiedener Kochsalzsorten. Eine Rangordnung der Salzsorten nach der Eignung zum Salzen kann nicht aufgestellt werden, da verschiedene Eigg. (Geschmack, Haltbarkeit usw.) durch verschiedene Sorten am meisten begünstigt werden. Es wurde weiter die Veränderung des Gesamt-N, Ammoniak-N, Eiweiß-N u. Aminosäuren-N des Fisches im Laufe der Konservierung untersucht; sie hängt von der Salzsorte nicht ab. (Abh. Wissensch. Inst. f. Fischereiwirtschaft 2 [1927]. Nr. 2. 161 Seiten Sep.) BIKERMAN.

Ed. Spaeth, *Die künstliche Färbung unserer Nahrungs- und Genußmittel*. Vf. behandelt weinähnliche, weinhaltige Getränke u. nachgemachten Wein u. führt zahlreiche gerichtliche Entscheidungen u. Beurteilungen der genannten Getränke an. Für die künstliche Färbung von Wein u. weinähnlichen Getränken ergibt sich seit dem Weingesetz 1909, daß die Anwendung sämtlicher Farbstoffe mit Ausnahme kleiner Mengen Zuckercouleur verboten ist. (Pharm. Zentralhalle 68 [1927]. 639—46. 658—61. 685 bis 690. 703—08. 747—55.) L. JOSEPHY.

Wilhelm Schoeninger, *Zur Vitaminfrage. Welche Anforderungen sind an Nährmittel zu stellen, die als „Vitaminpräparate“ bezeichnet werden*. Ausführungen über den Vitamingeh. von Hefe u. Hefextrakt, die hinsichtlich ihrer Vitaminwrkg. mit den zweifelhaften „Vitaminpräparaten“ nicht auf eine Stufe gestellt werden dürfen. —

Zusammenfassung der an ein mit „Vitaminpräparat“ bezeichnetes Nahrungsmittel gestellten Anforderungen. (Pharmaz. Ztg. 73. 111—12. Erlangen, Chem. Fabrik Z y m a, G. m. b. H.)

L. JOSEPHY.

L. Borasio, *Chemische Zusammensetzung und Düngemittelbedarf der italienischen Reissorten*. Analyse der in Italien angebauten Reissorten (Feuchtigkeit, Rohfaser, Rohprotein, Fett, Asche, N-freie Extraktstoffe). Im Anschluß an die gefundene Zus. der Asche wird unter Berücksichtigung der Eigg. der italien. Reisböden der Düngemittelbedarf bei der Reiskultur besprochen. (Notiziario chim.-ind. 2 [1927]. 691—94.) KRÜ.

Ed. Lasausse, *Fruchtzubereitungen mit Zusatz von Apfelsäure*. Krit. Besprechung der Arbeiten von MUTTELET (vgl. Ann. Falsifications 20. 391; C. 1927. II. 2020). Die Genauigkeit der Berechnung auf Grund des Verhältnisses Äpfelsäure/Citronensäure wird durch die Schwankungen im Eindickungsgrade beeinträchtigt. Das Verhältnis Fructose/Glucose kann durch Zusätze kleiner Mengen von reiner Glucose beeinflusst werden. (Journ. Pharm. Chim. [8] 6 [1927]. 446—58. Nantes, Ecole de médecine et de pharmacie.)

GROSZFELD.

Costantino Gorini, *Über „dysgenetische“ Milch*. (Vgl. C. 1927. II. 181.) Milch gesunder Kühe, in welcher Milchsäure bildende oder Säure bildende proteolyt. Fermente zugrunde gehen, bezeichnet Vf. als *dysgenetisch*, im Gegensatz zu *eugenet.*, n. Milch. Zusätze wie Hefextrakt oder das Pepton des Caseins Erba machen *dysgenet.* Milch n. Die Zusätze scheinen wie Katalysatoren zu wirken, sei es, daß es sich um eine Vitaminwrkg. handelt (Hefextrakt), sei es, daß es sich um die Ggw. einer N-haltigen Substanz handelt (Casein Erba), die *dysgenet.* Milch fehlt. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 970—72.)

HAMBURGER.

E. Klebs, *Yoghurt und Kefir*. Vf. betont die Überlegenheit des trockenen *Yoghurt-fermentes* gegenüber den fl. Fermenten, die nur wenig haltbar sind, zur Schimmelbldg. neigen u. im Sommer beim Versand zuweilen in Gärung geraten. Im Gegensatz zu CHRISTIANSEN (Dtsch. med. Wehschr. 53. 1473) u. KLEEBERG (Dtsch. med. Wehschr. 53. 1093) wird die Wirksamkeit von Yoghurttabletten hervorgehoben. (Dtsch. med. Wehschr. 53 [1927]. 1860—61. München.)

FRANK.

C. Brahm, *Über die bei der Sauerfutterbereitung entstehenden flüchtigen Fettsäuren*. Unter Mitarb. von Gertrud Andresen u. Ruth Prillwitz. II. (I. vgl. C. 1925. II. 102.) Aus kohlehydratreichen Grünfütterstoffen (Zuckerrübenblätter u. -köpfe) treten bei Einsäuerung in Silos oder Gärkammern die gleichen Fettsäuren auf wie bei der Einsäuerung von Mais. Auch bei der Konservierung eiweißreicher Futterstoffe (*Serradella*) treten dieselben niederen Glieder der Fettsäuren auf, doch finden sich auch die höheren Glieder dieser Reihe bis zur Caprinsäure. (Biochem. Ztschr. 186 [1927]. 232—42. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin, Tierphys. Inst.)

HIRSCH-KAUFFM.

Bruno Rewald, *Zur Bestimmung der Phosphatide*. Zur Gewinnung der Phosphatide aus den Rohmaterialien, wie z. B. Rückenmark, Eigelb, Gehirn usw., kann eine einmalige Extraktion mit Lösungsm. niemals zu richtigen Resultaten führen, da es eine Reihe von Phosphatiden gibt, die in dem einen Mittel schwer, in dem anderen jedoch ll. sind. Diese verschiedene Löslichkeit ist auch davon abhängig, ob die Eiweißkörper von den Phosphatiden schon getrennt sind oder nicht. Die Best. derselben geschieht am raschesten durch Veraschung im Kjeldahlkolben, nachherigem Verdünnen mit W. u. Ammonnitratlg. u. Fällen der Phosphorsäure mit Ammonmolybdatlg. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 35—36.)

SCHWARZKOPF.

Anne G. Benton, *Bromkresolgrün als Indicator bei der Erzeugung von Quarkcasein*. Es wird an Hand von Verss. der Ersatz des wenig beständigen Methylrots in den Standardlsgg. zur Kontrolle von pH bei der Herst. von Quarkcasein (mit HCl) durch das wesentlich beständigere *Bromkresolgrün* (je 10 Tropfen einer 0,5%ig. Lsg. auf 10 ccm Fl.) empfohlen (Tabelle u. Kurve). (Ind. engin. Chem. 20. 15.)

HERZOG.

A. J. H. Haddan, London, übert. von: F. D. Collins, San Francisco, Californ., *Konservierung von Früchten, Vegetabilien usw.* ohne Zerstörung der Vitamine durch Trocknen, Zerbrechen der dichteren Fasern u. Zermahlen, wodurch kompakte Massen entstehen, in denen die Öle, Fette, die Cellulose, die Mineralsalze, die Stärke usw. verteilt sind. Dann werden die Massen noch feiner gemahlen u. geformt. (E. P. 271 626 vom 1/5. 1926, ausg. 23/6. 1927.)

KAUSCH.

Fleischmann Co., New York, übert. von: Henry A. Kohman, Pittsburgh, Pennsylvan., *Brotherstellung*. Zwecks Teigbereitung werden Mehl, Hefe usw. mit Kaliumperoxyd (0,1% auf das Pfd. Mehl) Kaliumperjodat (0,001%), KBrO₃ oder (u.) KJO₃

(0,02—0,03%), die die Reifung des Teiges fördern, heftig gemischt u. der erhaltene Teig unmittelbar darauf geteilt sowie gebacken. (A. PP. 1 651 717 vom 12/12. 1924, ausg. 6/12. 1927, 1 651 718 vom 12/12. 1924, ausg. 6/12. 1927 u. 1 652 828 vom 12/12. 1924, ausg. 13/12. 1927.) KAUSCH.

Ferdinand Holndonner und **Franz Illés**, Ungarn, *Verbesserung von Getreidearten*. Getreidearten, besonders weiche Getreidearten, werden, nachdem sie gereinigt sind, mit 2—4% W. von höchstens 40° angefeuchtet, worauf man sie 2—3 Stdn. ruhen läßt u. dann allmählich auf 48—50° in einem geschlossenen Behälter erhitzt. Auf dieser Temp. wird das Getreide noch 5—8 Stdn. erhalten, dann durch h. Luft von einer Temp. von höchstens 60° getrocknet u. schließlich durch k. Luft plötzlich abgekühlt. (F. P. 627 812 vom 20/1. 1927, ausg. 13/10. 1927.) RÖHMER.

Sigmund Fränkel, Wien, *Kaffee und Kakao enthaltendes Nahrungs- und Genussmittel*. Kaffee wird feingemahlen, gesiebt u. in ein nach Art des Kakaos in h. W. suspendiertes leichtes Pulver übergeführt u. hierauf mit Kakaopulver gemischt. (Oe. P. 108 111 vom 30/5. 1925, ausg. 25/11. 1927.) KAUSCH.

Hocker Corp., übert. von: **Ivan S. Hocker**, Philadelphia, Pennsylvan., *Schokoladengenüsse*. Man erhitzt ein Gemisch von zerkleinerten Kakaobohnen mit W., wobei die Stärkeanteile gelatinieren, kühlt die M. ab, hydrolysiert die Stärke zu Zucker, läßt das Ganze genügend lange stehen, entfernt die kongulierten Fette von der Oberfläche des Gemisches u. trennt schließlich die Fl. vom Rückstand. (A. PP. 1 650 355 u. 1 650 356 vom 2/10. 1924, ausg. 22/11. 1927.) KAUSCH.

C. Port, Charlottenburg, *Nicotinfreie Tabakprodukte* wie Zigarren, Zigaretten, Pfeifen-, Kau- u. Schnupftabak, durch Lagern während 2 bis 6 Tagen in einem Raum mit warmer u. feuchter Luft u. durch schnelles Erhitzen auf 150° in einem geschlossenen Gefäß, wobei der entwickelte Dampf abgesaugt wird. Evtl. muß dieses Verf. wiederholt werden. (E. P. 279 757 vom 16/7. 1927, ausg. 24/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

Michel Joseph Pouey, Lot, Frankreich, *Gewinnung von Farbstoff aus Tabak*. Man extrahiert Tabak mit k. oder kochendem W. u. verdampft zur Trockne. Der Farbstoff färbt Wolle, Seide, Leder, Holz, Papier. Man kann auch die bei der Gewinnung des Nicotin abfallenden Laugen verwenden. (F. P. 629 742 vom 24/2. 1927, ausg. 16/11. 1927.) FRANZ.

Alexandre Augustin Florentin Gauducheau, Frankreich (Seine), *Herstellung eines Fleischproduktes*. In den Blutkreislauf des Tieres oder in die Adern einzelner Fleischteile wird eine die Bldg. von Geschmackstoffen (Sauce oder Würze) hervorrufende Fl. injiziert. Als solche kann eine Reinkultur von angesäuerten Hefen, eine Reinkultur von aus Würzen isolierten Fermenten, Prodd. der Gärung oder Autolyse usw. verwendet werden. Nach der Injektion wird das Fleisch im ganzen oder in Stücken gekocht. (F. P. 628 167 vom 28/1. 1927, ausg. 19/10. 1927.) RÖHMER.

Nestle & Anglo-Swiss Condensed Milk Co., Cham, Schweiz, *Sprühverdampfer zum Trocknen von Milch und anderen Flüssigkeiten*. Die durch Luft zerstäubte Fl. gelangt durch eine Öffnung in eine Absetzkammer. (E. P. 265 840 vom 15/6. 1926, ausg. 10/3. 1927.) KAUSCH.

R. Kristen, Breslau, *Sterilisieren von Milch und anderen Nahrungsmitteln* in Glasbehältern, die mit lose befestigten Deckeln in einem Behälter mit einem unter Federdruck stehenden luftdichten Deckel eingebracht werden. Dann wird in dem Behälter wenig A. o. dgl. entzündet. (E. P. 265 859 vom 26/7. 1926, ausg. 10/3. 1927.) KAU.

K. Hoefelmayer, Kempten, Bayern, *Nahrungsmittel*. Milch in konz. Form (kondensierte oder getrocknete) wird in Trogapp. einige Zeit der Einw. künstlich erzeugter ultravioletter Strahlen ausgesetzt. Es entsteht ein Prod., das für medizin. Zwecke (Rachitis) brauchbar ist. (E. P. 265 910 vom 23/4. 1926, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 12/2. 1926.) KAUSCH.

Adino F. Files, Maumee, Ohio, *Färbemittel für Butter u. dgl.*, bestehend aus einem Farbstoff (Teerfarbstoff) (1 Teil) u. Mehl (Reismehl) (10—50 Teile). Von diesem Mittel verwendet man etwa 5 g auf das Pfd. Butter. (A. P. 1 649 821 vom 21/5. 1923, ausg. 22/11. 1927.) KAUSCH.

Lars Johnson, Chicago, *Abtrennen des Butterfettes von Flüssigkeit*. Man bringt das Ausgangsmaterial in einen kon. geförmten Behälter, versetzt den Boden desselben in Drehbewegung u. führt gleichzeitig ein fein verteiltes Gas (Luft) durch Zentrifugalkraft gegen den Boden. Das Gas steigt in der Fl. empor u. treibt die Fetteilchen an die Oberfläche der Fl. (A. P. 1 651 028 vom 7/1. 1922, ausg. 29/11. 1927.) KAUSCH.

Willi Rex, Weeze, Rhld., *Milchprüfer für Vornahme der Alkoholprobe* nach Patent 415 404, 1. dahin abgeändert, daß die Zufuhr eines abgemessenen Volumens A. zum Mischgefäß durch eine Saug- u. Druckpumpe erfolgt, die von der die Vorr. haltenden Hand bedient wird. — 2. dad. gek., daß die Saug- u. Druckpumpe aus einer in einem Gehäuse befestigten Membran besteht, die durch einen Druckknopf entgegen einer Feder bewegt wird u. dabei den A. durch Leitungen in das Mischgefäß fördert. — Die Vorr. ist einfacher u. billiger als die gemäß dem Hauptpatent u. ihre Wrkg. eine bessere. (D. R. P. 454 337 Kl. 421 vom 5/7. 1925, ausg. 5/1. 1928. Zus. zu D. R. P. 415 404; C. 1925. II. 1319.) KÜHLING.

Alexander W. Blyth and Meredith W. Blyth, *Foods: their composition and analysis, for analytical chemists and others.* 7th ed., rev. by H. E. Cox. London: Griffin 1928. (645 S.) 8°. 38 s. net.

[russ.] P. Marschew, *Über die Konservierung von Milchproben für die Fettbestimmung* Barabinsk: Kreisverwaltung 1927. (11 S.)

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. B. Miller und Edmund Claxton, *Atmosphärische Oxydation des Methyl- und Glykolesters der β -Elaostearinsäure*. Im Hinblick auf Unters. über das Verh. von Tungöl bei atmosphär. Oxydation wurden der *Methylester der β -Elaostearinsäure*, aus α -Elaostearinsäure u. CH_3OH mit HCl , sowie der *Di- β -elaostearinsäureglykolester*, aus Glykol u. Elaostearinsäure bei 180° in Ggw. von Pt (vgl. RUTAN u. ROEBUCK, *Trans. Roy. Soc. Can.* [3] 9. Juni 1915), die beide durch ihre Konstanten u. Elementaranalyse identifiziert wurden, in Mengen von 400 g bei 82° (in Paraffinöl) unter kräftigem Rühren mit Luft (290 bzw. 270 ccm pro Min.) von 10% Feuchtigkeit (bei 25°) oxydiert (Apparatur) u. als Maß der eintretenden chem. u. physikal. Veränderungen, JZ., VZ., SZ., AZ., Viscosität, Mol.-Gew., η_{H} (nach einer empir., colorimet. Methode), Carbonylgruppen, elementare Zus. etc. bestimmt. Das Oxydationsprod. des Methylesters, der 13% seines Gewichts (3 Moll. O_2 pro Mol. Ester) aufnimmt, erwies sich als eine dunkelbraune Fl. vom Charakter eines Isokolloids, in der in dem vollständig oxydierten Ester eine schwerere Fl., vermutlich ein Tetrameres gel. ist. Durch den Eintritt des O_2 wird der Ester nur wenig, die Elaostearinsäure hingegen merklich aufgespalten, wobei unter Kondensation dieser abgespaltenen Säuren zu offenen Ketten vermutlich auch Ketonol u. Aldehydbldg. erfolgt (Tabelle u. Kurve). Wird der Methylester bei n. Temp. oxydiert, so ergibt sich ein farbloses dickes, als Plastizierungsmittel geeignetes Öl. Die Oxydation des Glykolesters führt zu einem kolloiden Gel, das aus Polymeren eines durchoxydierten *Mono- β -elaostearinsäureglykolesters* besteht (Eignung als Bindemittel bei der Linoleumherst.). Auch hier sind Kondensation der ab- u. aufgespaltenen Säure zu offenen Ketten u. vermutlich auch Ketoenolbldg. zu beobachten. Die zu Vergleichszwecken unter gleichen Bedingungen durchgeführte Oxydation von *β -Elaostearinsäure* u. ihres *Glycerinesters* zeigen die Abhängigkeit des Verlaufes der Rk. u. der Art des Endprod. von der Konsistenz des Ausgangsmaterials (Tabelle u. Kurve), indem die Oxydation um so rascher u. vollständiger verläuft, je dünnflüssiger das Ausgangsprod. ist (Tabellen). Die Mengen der bei der Oxydation gebildeten Gase u. Dämpfe sind, ausgenommen beim Glykolester, unerheblich. Schließlich wird noch eine Hypothese aufgestellt, welche der beobachteten Beziehung zwischen den verschiedenen oxydierten Estern u. den Eigg. der erhaltenen Polymerisationsprod. Rechnung trägt. Es wird nämlich angenommen, daß eine wichtige Funktion der Wertigkeit des betreffenden Alkohols die Beständigkeit ist, welche er den Estern verleiht, in deren Neigung zur Abspaltung von β -Elaostearinsäure, die sich durch eine besondere Kondensations- u. Aggregationsfähigkeit ihrer langen C-Kette auszeichnet, eine Hauptursache der Gelbldg. zu erblicken ist. (*Ind. engin. Chem.* 20. 43—48. Lancaster [Pa.]) HERZOG.

Russell G. Pelly, *Bemerkungen über die Hydrierung von Fettsäuren und von deren Mischungen mit Neutralölen*. Die Verss. wurden ausgeführt mit aktivierten Ni-Spänen als Katalysator, die sich in beheiztem Cu-Rohr befanden, durch das Öl u. H von oben kontinuierlich hindurchströmten. Zum Vergleich wurden Hydrierungen mit Ni-Pulverkatalysator (Carbonat-Kieselgur), entsprechend 0,33% Ni, durchgeführt. Es ergab sich übereinstimmend, daß unter gleichen Bedingungen die freien Fettsäuren weniger schnell hydriert werden als das reine Neutralöl. Werden dagegen beide gemischt, so verläuft die Hydrierung der freien Säuren nicht nur rascher als wenn sie für sich allein gehärtet wurden, sondern sogar rascher als die des neutralen Öls allein.

Die Hydrierungsgeschwindigkeit des Neutralöles wird hingegen in Mischung mit freien Fettsäuren beträchtlich herabgesetzt. — Ferner wurde gefunden, daß die Ggw. gesätt. Fettsäuren die Hydrierung ungesätt. Glyceride erheblich verzögert. — Die Erklärung hierfür kann darin liegen, daß infolge der größeren Haftfestigkeit der freien Säuren am Ni dessen Oberfläche für den H-Zutritt versperrt wird; Neutralöl übt eine Spülwrkg. aus, die den Kontakt zwischen H u. Ni begünstigt. Oder aber es bilden sich aus Ni u. freien Säuren Spuren inaktivierender Seifen. Solche konnten tatsächlich festgestellt werden; sie bestanden merkwürdigerweise aber in der Hauptsache aus Fe-Seifen! Das Fe stammt wahrscheinlich aus dem Ni. Weitere Verss. hierzu sind nötig. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 449—54.) HELLER.

K. A. Williams, Auswählende Hydrierung. Wie von verschiedenen Autoren gezeigt wurde, werden bei der Hydrierung die Glyceride der Linolsäure zunächst zu denen der Ölsäure hydriert, ehe deren weitere Härtung zu gesätt. Glyceriden stattfindet. Die Bldg. gesätt. Glyceride tritt jedoch nicht erst nach vollständiger Umwandlung der Linol- in die Ölsäureglyceride ein, sondern schon etwas vorher. Die Divergenz zwischen diesem Zeitpunkt u. demjenigen, in dem die vollständig selektive Hydrierung vollzogen ist, läßt sich graph. darstellen u. erweist sich als symbat mit der Jodzahl des Ausgangsmaterialies, so daß die Divergenz von vollständig auswählender Hydrierung bei Leinol am größten, bei Erdnußöl am niedrigsten ist, während Soyaöl etwa inmitten liegt. Bei den freien Fettsäuregemischen aus diesen Ölen liegen die Verhältnisse jedoch gerade umgekehrt, die Abweichung ist hier bei Ölen mit hoher Jodzahl vergleichsweise am geringsten. — Schließlich wird am Beispiel des Cottonöles gezeigt, daß die Divergenz von vollständig selektiver Hydrierung der Temp. umgekehrt proportional ist. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 446—48.) HELLER.

K. A. Williams, Der Schmelzpunkt von gehärtetem Baumwollsaatöl. Der F. von gehärtetem Cottonöl liegt bei gleicher Jodzahl um so höher, je niedriger die Temp. während des Hydrierprozesses war, so daß mithin die Abweichung von der vollständig auswählenden Hydrierung bei Härtungstemp. zwischen 120° u. 200° dem F. direkt proportional ist, wie in der vorhergehenden Arbeit (siehe vorst. Ref.) gezeigt wurde. Mittels der Kurvenbilder ist es möglich, die Härtungstemp. eines Cottonöles auf ca. 10° genau zu berechnen. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 448—49.) HELLER.

H. Pomeranz, Über Tonerdeseifen. Zusammenfassende Übersicht über die Eigg. u. Verwendung der Tonerdeseifen in der Türkischrotfarberei, bei der Herst. wasserdichter Appreturen, in der Papierleimung u. bei der Herst. von Heißdampfzylindern. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 37—38.) SCHWARZKOPF.

Rudolf Klee, Das Raffinieren von Talg für die Herstellung kaltgerührter Rasierseifen. Beschreibung der bekannten für tier. u. pflanzliche Fette gebräuchlichen Raffinationsmethoden mittels Natronlauge u. Schwefelsäure. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 36—37.) SCHWARZKOPF.

W. Herbig, Die Bestimmung des Glaubersalzgehaltes in sulfurierten Ölen. Man schüttelt 10g Öl mit 200 ccm absol. A. in verschlossenem Erlenmeyer u. läßt stehen. Alkoh. Lsg. von Nd. abgießen. Nd. auf quantitativem Filter mit-absol. A. auswaschen, in h. W. lösen, nachwaschen u. im Filtrat H₂SO₄ wie üblich bestimmen. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34 [1927]. 330—31. Mellands Textilber. 9. 144—45. Chemnitz.) HELLER.

Siegfried Prager, Rationelle Wahl des Seifenansatzes mittels einer neuen chemisch-analytischen Kontrolle. Der von WEBB (Modern Soap a. Glycerine-Manufacture, London 1927) zur rationellen Wahl des Ansatzes empfohlene JNS-Faktor (Differenz von Jodzahl u. VZ.) u. der daraus abgeleitete SR-Wert (Löslichkeitsverhältnis) werden erläutert u. ihre Wichtigkeit für die Praxis betont. Rechenbeispiele. Ausnahmen für die Verwendung des SR.-Wertes bilden Palmkern- u. Cocosöl, deren Seifen infolge des Gehaltes an Myristin- u. anderen Säuren weniger stark schäumen. — Für Haushaltseifen soll der JNS-Faktor 130—160, der SR.-Wert nicht unter 1,50 sein. Für Toiletteseifen soll JNS bis 170, SR.-Wert zwischen 1,30 u. 1,50 betragen. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34 [1927]. 327—30. Berlin.) HELLER.

Jos. Kellner, Bleiessig für die Glycerinbestimmung nach der Bichromatmethode. In dem Maße, wie die Basizität der Pb-Acetatlg. zunimmt, sinken die analyt. feststellbaren Glycerinwerte. Um korrekte Werte zu erhalten, muß die Pb-essiglg. zur Reinigung der Glycerinlsgg. durch Zugabe von höchstens 300 g PbO auf 1 l 10%ig. Pb-Acetatlg. hergestellt werden. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34 [1927]. 330. GEORG SCHICHT A.-G., Aussig.) HELLER.

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

Alois Herzog, *Über die sichtbaren Veränderungen der Schafwolle nach Behandlung mit sauren Chlorkalkbädern*. Nach dem Chlorieren ist die Oberfläche des Wollhaars glatter, die nach außen vorspringenden zackigen Anteile der Oberhautschuppen fehlen fast vollständig u. die seitlichen Begrenzungen der einzelnen Zellen sind wahrscheinlich durch starke Verquellung so innig mit denen der Nachbarn verbunden, daß die ursprünglichen Begrenzungslinien nur schwer festzustellen sind. Von einem vollständigen Verschwinden der Oberhautzellen kann keine Rede sein. In W. oder Glycerin zeigt die Rindenschicht des gechlorten Wollhaars eine ziemlich scharfe Differenzierung in einen stärker lichtbrechenden äußeren u. einen schwächer brechenden inneren Teil, die äußere Schicht ist in Chlorkeratin umgewandelt, die innere ist gewöhnliches Keratin C. Die gechlorte Wolle zeigt häufig zahlreiche außerordentlich feine Querrisse, die dem Chlorkeratinanteil angehören, ferner bemerkt man häufig zahlreiche kleine ellipsoidische Hohlräume in der Faserschicht des Kerns. Die spezif. Lichtbrechung der gechlorten Wolle ist etwas größer als die der nicht gechlorten. Beim Arbeiten mit stark verd. Farbstofflsgg. läßt sich die stärker gefärbte Chlorkeratinschicht scharf von der nur schwach gefärbten Keratinschicht unterscheiden. Das Verh. der gechlorten Wolle gegen verschiedene Reagenzien ist beschrieben. (Melliands Textilber. 9. 33 bis 38.) SÜVERN.

René Escourrou und Paul Carpentier, *Der Wert von p_H-Bestimmungen als Kontrollmethode bei der Herstellung von Sulfitstoff*. Es ist wichtig, den p_H-Wert von Sulfitlaugen zu kennen, weil er einer der Hauptfaktoren für die Holzimprägnierung ist, die ihrerseits den Kochvorgang wesentlich beeinflusst. Die Größe der Hackstücke soll dem p_H-Wert angepaßt werden. Ggw. von Chloriden in der Kochfl. erniedrigt u. stabilisiert den p_H-Wert ohne Zusatz starker Säuren, Sulfate wirken entgegengesetzt u. sind zu vermeiden. Bei harzigen Hölzern sind p_H-Bestst. von noch größerer Wichtigkeit, solche Hölzer werden von Laugen durchdrungen, die innerhalb eines verhältnismäßig engen p_H-wertes liegen, hier wirken Chloride nicht vorteilhaft. Hölzer derselben Natur u. Beschaffenheit sollten Extrakte mit annähernd konstanter p_H liefern. Schädigung des Holzes oder merkbare Veränderung in der Qualität zeigt sich in abnormer Änderung des p_H-wertes u. führt zu geringerer Ausbeute. Die genaue Best. der Zeit, wann eine Kochung zu beenden ist, um eine bestimmte Qualität zu erzielen, kann durch die Ermittlung der p_H gegen Ende der Kochung erfolgen. Bessere Kenntnis von den komplexen Rkk. bei der Entfernung der Inkrusten kann weitere Unters. über den Mechanismus des Prozesses fördern. Krit. Benutzung der Ergebnisse der p_H-Bestst. beim Waschen u. Sortieren kann zu erheblicher Waschwassersparnis ohne Beeinträchtigung des Stoffes führen. (Paper Trade Journ. 85 [1927]. Nr. 26. 37 bis 42.) SÜVERN.

H. B. Shroff, *Künstliche Seiden*. Angaben über Weltproduktion, Verbrauch in Indien, Eigg. der einzelnen Kunstseiden, Färberei, besonders der Acetatseide. (Indian Textile Journ. 39 [1927]. 29—30. 56.) SÜVERN.

Theodor Droz, *Fortschritte bei der Verwendung von Acetatseide in der deutschen Kunstseidenweberei*. Die Herst. neuer Webereien ist beschrieben u. durch Muster erläutert. (Melliands Textilber. 9. 51—54.) SÜVERN.

Egon Starch, *Die Dekoration von Kunststoffen mit Perlsilber und Perlmutterpräparaten*. Perlsilber wird aus den Schuppen von Ukley u. Weißfischen gewonnen. Insbesondere die Bauchschuppen liefern nach Reinigung, Trocknung u. feiner Verteilung in Kolloodium stark silberglänzende Präparate. Billiger ist Perlmutter, das aus gewaschenem Glimmermehl mittels Hochglanzlacken hergestellt wird. Färbung mit Anilinfarbstoffen u. Anwendungsweise werden beschrieben. (Herolith 2 [1927]. 42—43.) HELL.

—, *Prüfeinrichtung für Feuchtigkeitsmesser*. Hinweis auf eine von der Firma WILH. LAMPRECHT A.-G., Göttingen, gebaute Apparatur. (Melliands Textilber. 9. 40.) SÜVERN.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Herstellung feinstfädiger Viscoseseide mittels freie Schwefelsäure und Salze enthaltender Fällbäder* nach D. R. P. 444 113, 1. dad. gek., daß den Spinnbädern noch SO₂ oder Bisulfite zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß der Viscose bei der Bereitung ein neutrales Sulfit zugesetzt wird. —

Dieses Verf. bezweckt eine Verbesserung der nach dem Hauptpatent erhältlichen Fäden (Glanz der Fäden u. Vermeidung übermäßiger Adhasion). (D. R. P. 454 680 Kl. 29 b vom 16/11. 1920, ausg. 16/1. 1928. Zus. zu D. R. P. 444 113; C. 1927. II. 521.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Pott & Co. und F. Pospiech, Dresden, *Kunstseide*. Man setzt zu dem Spinnbade Naphthalinsulfosäure als freie Säure, Salz usw., die im Kern alkylirt ist, hinzu. (E. P. 280 608 vom 17/6. 1926, ausg. 15/12. 1927.) KAUSCH.

Courtaulds Ltd., London, **F. T. Wood** und **E. G. Turney**, Coventry, *Kunstseide*. Man verwendet dabei eine Apparatur, die die Verdampfungsbedingungen gleichförmig in einer Reihe von Zellen oder Kammern hält, wobei diese Zellen oder Kammern die Einheiten einer Anlage für das Trockenspinnen von Kunstseide darstellen. (E. P. 281 058 vom 11/10. 1926, ausg. 22/12. 1927.) KAUSCH.

Henry Dreyfus, England, *Kunstfäden aus Celluloseestern und -äthern*, insbesondere Celluloseacetat. Man setzt zu den zu verspinnenden viscosen Lsgg. eine geringe Menge eines Lösungsm. oder Weichmachungsmittels (5—10% Triacetin, Diacetin, äthylirte oder methylierte Sulfoamide, Toluol oder Xylol usw.). (F. P. 631 344 vom 24/3. 1927, ausg. 19/12. 1927. E. Prior. 29/3. 1926.) KAUSCH.

Fritz Kempfer, Stuttgart, *Celluloseoxanthogenatlösungen*. Reife Alkalicellulose wird unter Druck mit CS₂ unter nachfolgendem Zusatz von Lauge u. gegebenenfalls Na₂SO₃ o. dgl. geknetet, verd. u. aufgelöst. Der überschüssige gasförmige CS₂ wird abgezogen. (Holl. P. 17 280 vom 13/8. 1924, ausg. 15/12. 1927. D. Prior. 15/5. 1924.) KAUSCH.

Spinnstoffwerk Glauchau Akt.-Ges. und H. Voss, Glauchau, *Waschen von Kunstfäden*. Die Fäden werden auf durchlochte Spulen aufgewunden u. durch hindurchgesaugte oder -gepreßte Fl. gewaschen. (E. P. 280 519 vom 21/10. 1927, Auszug veröff. 11/1. 1928. Prior. 12/11. 1926.) KAUSCH.

Elizabeth Dyer, Textile fabrics; rev. ed. Boston: Houghton 1927. (378 S.). 12°. Lw. § 1.75.

Paul Kraus und Herbert Gensel, Die Schlichterei der Baumwolle. Dresden: Deutsches Forschungs-Institut f. Textilindustrie 1927. (80 S.). 8°. = Forschungsheft 7. M. 4.—

Charles E. Mullin, Acetate silk and its dyes. London: Constable 1928. (473 S.). 8°. 26 s. net.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Mildred S. Sherman, *Gegenwärtiger Stand der Gewinnung von Stickstoff als Nebenprodukt der Verkokung*. Nach statist. Angaben über den Weltverbrauch an N mit besonderem Hinweis auf den als Nebenprod. der Vergasung u. Verkokung entfallenden Anteil, wird, unter hauptsächlichlicher Berücksichtigung amerikan. Verhältnisse, auf die steigende Verwendung von Öfen höherer Kapazität (bis 19 t Kohle pro Charge), auf die Zusammenarbeit der städt. Gasanstalten mit den Kokereien zum Zwecke erhöhter Erfassung der Nebenprodd. u. auf die steigende Umsetzung des hierbei entfallenden NH₃ zu Ammonsulfat im Hinblick auf die Konkurrenz des synthet. NH₃ hingewiesen. Schließlich werden noch statist. Daten über die fortschreitende Entw. dieser Industrie in den letzten Jahren in Amerika angeführt. (Ind. engin. Chem. 20. 80—81. Washington.) HERZOG.

Frank W. Hightower und **Alfred H. White**, *Synthese von Methan aus Wasser-gas*. Nach Besprechung der bisherigen Literatur über die Synthese von CH₄ aus CO (bzw. CO₂) u. H₂ beschreiben Vff. ihre Verss. der Umsetzung von reinem CO (aus HCO₂H u. H₂SO₄) bzw. CO₂ (Bombengas) u. H₂ (Bombengas) im Temp.-Intervall 280—370° (Messung der Temp. mit Thermoclement) bei einem den Luftdruck nur wenig (5—20 mm) überschreitenden Druck in Ggw. von in einem Pyrexglasrohr befindlichen, auf porösem Porzellan aus Ni-Nitrat niedergeschlagenem Ni als Katalysator im elektr. Ofen. Die Mischung u. Zirkulation der Gase wurde mit der an anderer Stelle (Ind. engin. Chem. 20. 96) beschriebenen App., die Analyse der Gase durch Absorption (CO₂, CO, O₂, ungesätt. KW-stoffe) oder Explosion (H₂, CH₄) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Unters., die in großen Zügen in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren stehen, zeigen in begrenztem Bildungsbereich die Gewinnung erheblicher Mengen von CH₄ aus Gasmischungen von CO₂, CO, H₂ u. W.-Dampf gemäß den Rkk.: CO + 3 H₂ = CH₄ + H₂O (1), CO₂ + 4 H₂ = CH₄ + 2 H₂O (2) u. 2 CO + 2 H₂ = CH₄ + CO₂ (3). Bei einmaligem Gang des Gasmisches über den Katalysator konnte bei einem Verhältnis H₂: CO = 1,33 bei 350° u. einer Berührungszeit von ca. 5 Min. ein maximales

Umsetzungsverhältnis = $\frac{\text{Vol. von CH}_4 \text{ im Endprod.} - \text{Vol. von CH}_4 \text{ im Ausgangsgas}}{\text{Summe der Voll. von CO} + \text{CO}_2 \text{ im Ausgangsgas}}$
 von 0,73 erzielt werden (Tabelle u. Kurve). Die Zers. von CO nach der Gleichung: $2 \text{ CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ (4) war auf den Temp.-Bereich 300—370° beschränkt. Da bei Einsatz frischer Katalysatoren nur eine geringe C-Abscheidung nach (4) erfolgte, scheint diese Rk. autokatalyt. Natur zu sein. Die Frage, welche der Rkk. (1) oder (3) die dominierende sei, wurde durch das Studium des Einflusses des anwesenden W.-Dampfes gel., der Rk. (1) merklich hemmt. Wenn aber durch wiederholte Zirkulation (bis 110-mal) des Gasgemisches über den Katalysator u. jedesmalige Kühlung auf Zimmertemp. der W.-Dampf entfernt wurde (Tabelle), dominiert Rk. (1), wobei Rk. (4) die CO₂ für die nach Verss. mit CO₂ + H₂ (Tabelle) in Übereinstimmung mit anderen Autoren unkompliziert verlaufende Rk. (2) liefert. Verblieb hingegen in Verss. mit einfachem Gang der W.-Dampf in den Gasen, so war Rk. (3) dominierend (Tabelle). Die sich aus diesen Unterss. ergebende Gleichgewichtskonstante wurde mit der aus den bekannten Daten der Rkk. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\text{C} + 2 \text{ H}_2 = \text{CH}_4$ u. (4) errechenbaren Konstanten verglichen, wobei der höchste experimentelle Wert für $\log_e K = 19,6$ beträgt, während die fast durchgehend höheren theoret. Werte im Bereich 19,4—22,24 liegen. (Ind. engin. Chem. 20. 10—15. Ann Arbor [Mich.], Univ.) HERZOG.

Alfred H. White und Frank W. Hightower, *Apparat zur Speicherung und Bewegung von Gasen*. Es wird ein zur Förderung u. Speicherung von Gasen zum Zwecke der Durchführung von Gasrkk. dienender App. beschrieben. Die Gase befinden sich in 2 miteinander durch eine Hg-Kolbenpumpe (Abbildung), System CHATTERJI u. FINCH (C. 1926. I. 2019), sowie das mit 2 Dreiweghähnen versehene Zirkulationssystem verbundenen Kautschukballons, die in 2 mit W. gefüllte, umgekehrte Flaschen eintauchen, deren Verb. miteinander durch ein auf einer flachen Wagschale angeordnetes Reservoir bewerkstelligt ist. Die aus den Ballons entnommenen Gasmengen können aus der Änderung des Gewichts der W.-Reservoirs unter Berücksichtigung von Temp. u. Barometerstand errechnet werden. Eine geringe Fehlerquelle bedeutet die Löslichkeit des Gases im Kautschuk, sowie die Diffusion durch den Kautschuk in das umgebende W. Die Verwendung des App. bei der Synthese von CH₄ aus Wassergas (vgl. vorst. Ref.) wird beschrieben (Abbildung). (Ind. engin. Chem. 20. 95—97. Ann Arbor [Mich.], Univ.) HERZOG.

J. Ivon Graham, *Umwandlung von Kohle in Öl durch Behandlung mit Wasserstoff unter hohem Druck*. (Iron Coal Trades Rev. 1927. Sondernr. 87—90. — C. 1928. I. 864.) BÖRNSTEIN.

C. H. Lander, *Ölgewinnung aus bituminöser Kohle. Bericht über die Tätigkeit der „Fuel Research Station“*. (Brennstoffforschungsstelle.) Wenn Stufe 1 das Laboratoriumsverf., 2 halbtchn. Ausmaße, 3 eine techn. Betriebseinheit u. 4 eine Batterie von mehreren Betriebseinheiten bezeichnet, so ist hinsichtlich des Urteerverf. noch keins bis zur 4. Stufe entwickelt, während ein oder zwei bis zur 3. gelangt sind. Apparate zum Studium dieses Verf. im Laboratoriumsausmaß u. in techn. mit etwa 4 t Durchsatz pro Tag wurden mit verschiedenem Material ausprobiert u. die Versuchsergebnisse mitgeteilt. Auch Hydrierungsverss. nach BERGIUS sind im Gange. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 13. 151—68.) NAPHTALI.

J. Herzenberg und S. Ruhemann, *Über die aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen des Braunkohlenteeres*. Unter Mitbearbeitung durch **F. Wichterich**. (Braunkohle 26. 526—32. 558—64. — C. 1927. I. 2617.) BÖRNSTEIN.

James Chappuis und A. Pignot, *Über die Kompression von Leuchtgas*. Verss. über die Komprimierung von Leuchtgas, welches stets geringe Mengen O enthält, ergaben, daß sich dasselbe bei 20° ohne weiteres komprimieren läßt, wenn es weniger als 10% O enthält, ohne daß Gefahr einer Explosion oder Entzündung vorhanden wäre. Bis 80° ist das Gebiet der Entflammbarkeit sehr niedrig, oberhalb dieser Temp. ist die Gefahr der Entzündung sehr groß. Angabe einer Kurve über die obere Grenze der Entflammbarkeit verschiedener Gas-O-Gemische in Abhängigkeit vom Druck. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 1486—88.) ENSZLIN.

Josef Weyl, *Elektrische Entteerung nach dem Cottrell-Möller-Verfahren*. Aus W.-haltigen Gasen, wie Rohbraunkohlen- u. Kokereigas, läßt sich durch elektr. Abscheidung bei 80—90° ein prakt. W.-freier Teer mit 0,5—1% H₂O gewinnen. Die Reinigung bei dieser Temp. ist bei entsprechender Bemessung des Niederschlagsapp. so vollständig, daß in dem nachfolgenden Kühler reines Schmel- bzw. Gaswasser ohne eigent-

lichen Teer ausfällt. In der zweiten Reinigungsstufe im Anschluß an den Kühler wurde ein dünnfl. Öl abgeschieden, gleichzeitig auch eine erhebliche Menge W., das nebelartig aus dem Kühler mitgerissen wurde. Das Gas ergab beim Durchleiten durch Papier- oder Wattefilter keine erkennbare Färbung. Gase der verschiedensten Kohlenarten wurden in bezug auf Teerbeschaffenheit, Ausbeute u. Reinheit untersucht u. dabei grundsätzliche Übereinstimmung hinsichtlich der an die Reinigung zu stellenden Bedingungen gefunden. (Gewerbefleiß **106** [1927]. 241—48. Frankfurt a. M.) SIEBERT.

S. A. Hobson, *Entstehung des Petroleums*. Unter Bezug auf den Bericht von KILLEFFER (vgl. C. 1927. II. 2516) über die FISCHER-TROPSCHSche Theorie der Entstehung des Petroleums, verweist Vf. auf die Theorie von MENDELEJEFF u. die Unterr. von SABATIER u. SENDERENS, der Bldg. von erdölähnlichen KW-stoffen aus C_2H_2 u. H_2 in Ggw. von Katalysatoren, u. stützt diese Theorie vom Standpunkt des Geologen, da durch Einw. von durch Risse abwärts dringenden W. auf die Carbide u. Alkalimetalle der Erdrinde die Vorbedingungen dieser natürlichen Bldg. gegeben seien. Im Anschluß daran wird im Hinblick auf das Schicksal des O_2 bei diesen Rkk. von der Erbohrung einer Erdölquelle in Colorado berichtet, deren Begleitgase nicht aus KW-stoffen, sondern aus viel CO_2 unter sehr hohem Druck bestanden. (Ind. engin. Chem. **20**. 101. Amory [Miss.]) HERZOG.

H. Neumann, *Kurze Charakteristiken der wichtigsten Erdöle*. Vergleichende Zusammenstellung der Eigg. der Erdöle aus Rußland, Rumänien, Galizien, Deutschland, Elsaß, England, Italien, Kanada, Mexiko, Nordamerika, Südamerika, Sunda-inseln, Persien, Mesopotamien, Indien, Mittelasien u. Japan. (Wärme **51**. 9—10. Berlin.) SPLITTGERBER.

J. Dodonow und **E. Ssoschestwenskaja**, *Zur Charakteristik der niedrig siedenden Fraktionen des Schieferöls aus den Wolgaer bituminösen Schieferen*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1927. I. 211; vgl. auch C. 1926. II. 2858.) Außer den daselbst angeführten Verb. wurden im Schieferöl α -Picolin u. 2,6-Lutidin nachgewiesen. Das $HgCl_2$ -Doppelsalz von α -Picolin $C_6H_7N + HCl + 2 HgCl_2$ schm. bei 153—154,5°, das von 2,6-Dimethylpyridin, $C_7H_9N + HCl + HgCl_2$ bei 185—186°. (Ber. Saratower Naturforscherges. [russ.] **2** [1927]. Nr. 1. 1—7.) BIKERMAN.

C. O. Willson, *Anpassungsfähiger Crackprozeß*. Eingehende Beschreibung des JENKINS-Verf., das sowohl auf Rohöl, getopptes (entbenziniertes) Öl, Gas- u. Heizöl u. Gemische anwendbar ist u. alle marktgängigen Sorten von Gasolin, Kerosin, Gasöl usw. liefert, wobei techn. der Gang der Operationen bei Systemen mit 1 bzw. 2 Fraktioniertürmen (bubbletowers), die Verwendung von CaO zur Verhinderung der Korrosion durch Koks u. die Verwendung von Fullererde zur Raffination der Gasolindämpfe u. auch zur Neutralisation des mit H_2SO_4 behandelten Gasolins, sowie viele Abb. u. ein großes Zahlenmaterial über Betriebsergebnisse bei verschiedenen Rohmaterialien gegeben werden. Der Crackvorgang spielt sich in einem System von mehreren parallel den Feuerraum mit schwacher Neigung durchziehenden Stahlrohren ab, die am vorderen u. hinteren Ende mit einem darüber liegenden Großraumkessel verbunden sind. Durch einen elektr. angetriebenen Propeller wird das Gut mit einer Geschwindigkeit von 20" pro Umlauf in dem System Stahlrohr-Großkessel u. zurück in Kreislauf gebracht. (Oil Gas Journ. **26** [1927]. Nr. 28. 1—4. 8. 16. 18. 22.) NAPHTALI.

A. E. Dunstan, *Fortschritte in der Petroleumdestillation*. Überblick über die Fortschritte in der Fraktionierung des Rohpetroleums hinsichtlich der Konstruktion der großtechn. Anlagen, Röhrenblasen, Rieselverdampfer u. Rohrsysteme. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **3** [1927]. 533—38.) SIEBERT.

A. G. Peterkin jr., *Das ideale Destillationsverfahren für Raffinerien*. Röhrenkessel u. Fraktionierturm haben unwäsend gewirkt. Erhöhung der Ofenleistung (Heizöl oder Staubkohle) u. Wärmewiedergewinnung, geringere Redestillation lassen Halbierung des Brennstoffverbrauchs unter den Kesseln erwarten. Dampfverbrauch soll von 100 auf 10—15 Pfund pro Barrel, Bedienungsmannschaft auf $\frac{1}{10}$ der früheren in großen Betrieben zu ermäßigen sein. — Genaue Beschreibung der Anlage u. ihrer Wärmeökonomie mit Abb. u. zahlreichen Diagrammen. (Oil Gas Journ. **26** [1927]. Nr. 33. 64. 94—102.) NAPHTALI.

—, *Die Nutzbarmachung von Holzabfällen*. Überblick über das Problem der Nutzbarmachung von Holzabfällen als Brennstoff durch Brikettierung u. Vergasung. Beschreibung einer Anlage zur Vergasung von 24 t pro Tag. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **3** [1927]. 539—44.) SIEBERT.

S. H. Diggs, *Der Einfluß von Schwefel im Gasolin auf die Korrosion der Gelenkzapfen in Automobilen*. Um die zu wiederholten Anständen führenden Korrosionen verschiedener Teile in Automobilen aufzuklären, hat Vf. mit **Kreis** nach Analyse des hierbei gebildeten, aus FeS, FeSO₄ u. Fe₂O₃ bestehenden „Rostes“, während der Wintermonate (Tempp. etwas unter dem Gefrierpunkt) — Vorvers. bei über dem Gefrierpunkt liegenden Tempp. hatten keine Korrosionen ergeben — mit einer JORDAN-Maschine, die für jeden neuen Vers. mit frischen Gelenkzapfen, Kolben u. Kolbenringen ausgestattet wurde, durch 60—75 Stdn. dauernde Betriebsverss. ausgeführt, in der Weise, daß abwechselnd eine Betriebs- u. Ruhestde. einander folgten. Hierbei ergab sich, daß bei Verwendung eines Gasolins (Gesamtverbrauch 67 Gallonen) mit einem S-Geh. von 0,040% Korrosionen an den Gelenkzapfen etc. kaum wahrzunehmen waren, u. das im Kurbelkasten kondensierte W. keine Saure, sondern nur etwas FeSO₄ enthielt. Bei Verbrennung eines 0,151% S enthaltenden Gasolins (68 Gallonen) war die Korrosion schon deutlich wahrnehmbar, u. das W. im Kurbelkasten wies freie H₂SO₄ in geringen Mengen (Rk. auf Lackmus u. Methylorange), sowie FeSO₄ auf. Bedeutende Korrosionen zeigten sich erst bei Verwendung eines Gasolins (64 Gallonen), 0,458% S enthaltend, wobei das W. im Kurbelkasten von stark saurer Rk. u. FeSO₄-haltig war. Vf. klärt diese Erscheinung auf unter der Annahme, daß das bei der Verbrennung der S-Verb. im Zylinder gebildete SO₂ (mit CO₂ u. Wasserdampf) sich durch die Kolbenringe den Weg in den Kurbelkasten bahnt, sich dort bei kaltem Wetter zu H₂SO₃ kondensiert, die zu H₂SO₄ oxydiert wird u. bei Abreißen des schützenden Ölfilms Anlaß zu den Korrosionen gibt. Die Bldg. von FeS wird durch Red. von FeSO₄ (durch H₂ oder fein verteiltes Fe) erklärt. S-haltige Schmieröle erwiesen sich als unschädlich, soweit sie nicht in den Zylinder gelangen u. dort verbrannt werden. (Ind. engin. Chem. 20. 16—17. Casper [Wyo.])

HERZOG.

H. C. Mougey, *Schwefel im Gasolin vom Standpunkt der Automobilindustrie*. In Anbetracht der bedeutenden Ersparnisse an Raffinerungskosten von Gasolin durch Erhöhung der Schwefelgrenze von 0,1 auf 0,3% wurden vom Standpunkt der Automobilindustrie ausgedehnte Unterss. angestellt, durch welche Mittel in diesem Falle die infolge Bldg. des bei der Verbrennung von Gasolin entstehenden W. u. der Säuren des S verursachten Korrosionsschäden im Kurbelkasten hintangehalten werden können. Die Einrichtung eines Ventilators im Kurbelkasten, die Kontrolle der Temp. des Mantelwassers u. die Anordnung eines Ölfilters wurden als viel empfohlene Hilfsmittel zur Unterdrückung dieser Schäden einzeln oder in Gesamtheit bei zahlreichen, im allgemeinen Verkehr befindlichen Wagen erprobt. Hierbei ergab sich, daß Thermostaten ohne Ventilatoren das W. aus dem Kurbelkasten nicht völlig entfernen u. diesen daher nicht vor Korrosion schützen können, bei zeitweiligem Betrieb im Winter mit einem ca. 0,25% S enthaltenden Brennstoff. Die Schäden bei solchem Betrieb sind aber gering bei gleichzeitiger Verwendung von Ventilator, Thermostaten u. womöglich Ölfiltern. Bei kontinuierlichem, nicht zu forciertem Betriebe treten selbst bei Weglassung dieser Schutzmittel keine merklichen Korrosionen auf. Hingegen sind bei stark intermittierendem Betrieb selbst bei Einsatz dieser Hilfsmittel u. Verwendung von Gasolin von niedrigem S-Geh. Korrosionen nicht ausgeschlossen. Die nachteilige Wrkg. der Ölverd. im Kurbelkasten rührt hauptsächlich vom kondensierten W. her, während die Verd. des Öles mit Brennstoff (Kerosin) nur geringen Einfluß ausübt. In Anbetracht der noch ungenügenden Ausstattung der in Betrieb befindlichen Automobile mit Thermostaten, Ventilatoren u. Ölfiltern wird eine Erhöhung des S-Geh. von Gasolin über 0,1% derzeit als den Interessen der Automobilindustrie nicht angemessen bezeichnet. (Tabellen.) (Ind. engin. Chem. 20. 18—21. Detroit [Mich.])

HERZOG.

A. J. Kraemer, **E. C. Lane** und **C. S. Luce**, *Schwefelgehalt von Kraftstoffen*. Von 131 Gasolinproben, die das Bureau of Mines in den V. St. gezogen hatte, enthielten 7 mehr als die zulässige Menge (< 0,10%) u. 5 genau 0,10%. Ferner konnte bestätigt werden, daß der Doctortest weder als Kriterium für den S-Geh. noch für die korrodierende Wrkg. auf Cu Bedeutung hat. 6 der beanstandeten Proben waren Bzl.-Mischungen. (Oil Gas Journ. 26 [1927]. Nr. 33. 78.)

NAPHTALI.

C. I. Kelly, *Kunstgriff zur Festlegung der Flammenhöhe bei Schwefelbestimmungen*. Vf. verweist auf die von SQUIRE (C. 1927. I. 1255) beschriebene Vorr. (Ind. engin. Chem. 20. 101. Purfleet [Essex].)

HERZOG.

E. J. Poth, **W. D. Armstrong**, **C. C. Cogburn** und **J. R. Bailey**, *Annähernde Bestimmung von Stickstoff im Petroleum und Bitumen*. Vff. haben den N-Geh. von

verschiedenen Rohölen, Petroleumdestillaten, -asphalten, -kokes u. natürlichen Bitumina nach einer etwas modifizierten Kjeldahlmethode (5-std. Erhitzen von 5 g der Probe mit 150 ccm H₂SO₄, 50 g K₂SO₄, sowie je 2,5 g HgO u. CuSO₄ u. Dest. unter Hg-Verschluß nach Zufügung von 1 g granul. Zn u. vorsichtiger Überschichtung mit Lauge), sowie nach dem azotometr. Verf. von DUMAS (Verhinderung des Entweichens unverbrannter, flüchtiger Verb. durch Anordnung von 2 Verbrennungsöfen) bestimmt u. in guter Übereinstimmung bei kaliforn. Ölen im Max. 0,815, im Minimum 0,102 u. im Mittel 0,473% N gefunden (Tabellen). Diese Ergebnisse stehen mit den nach DUMAS gefundenen, ca. 3,5-mal so hohen Werten von MABERY (Journ. Soc. chem. Ind. 19. 502 [1900]) für die Öle gleicher Provenienz im Widerspruch. Zahlreiche Erdöle aus Mexiko, Venezuela u. Kolumbien weisen ähnliche überaus hohe N-Geh. wie die kaliforn. Öle auf, ohne daß auch hier der Maximalgeh. von 0,815% jemals überschritten worden wäre. Unterss. an 34 verschiedenen Ölen aus dem Küstengebiet des Texasgolfs ergeben in guter Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren N-Geh. bis 0,1% — Die N-Verb. in den Rohölen liegen zum überwiegenden Teile in nicht bas. Form vor u. erleiden bei der Dest. des Petroleums chem. Veränderungen. (Ind. engin. Chem. 20. 83—85. Austin [Texas], Univ.)

HERZOG.

—, *Aktive Kohle zur Bestimmung des Gasolinhalts.* Vom Gas-Untersuchungsausschuß der „California Natural Gasoline Association“ wird ein Verf. zur Best. des Gasolingeh. im Naturgas mittels akt. Kohle in Vorschlag gebracht. Der Wirkungswert der Kohle wird mit CCl₄-Dampf, der nach einer bestimmten Zeit eine Gasflamme grün färbt, ermittelt. Die CCl₄-Zeit wird auf Chlorpikrinzeit umgerechnet, die als Norm gilt. Beschreibung des App. u. Abb. im Original. (Oil Gas Journ. 26 [1927]. Nr. 33. 128—29.)

NAPHTALI.

Gottfried Begas, Berlin, *Schwelofen aus zwei stehend angeordneten, gleichachsigen Trommeln*, dad. gek., daß in dem Ringraum zwischen beiden Trommeln ein Treppenrost in ein- oder mehrgängiger Schraube derart angeordnet ist, daß die Roststäbe teils mit der äußeren, teils mit der inneren Trommel fest verbunden sind u. durch hin u. her schwingende Bewegung der beiden Trommeln gegeneinander für die auf dem Treppenrost liegende Kohle eine Vorschubbewegung erzeugt wird. — Hierdurch wird eine staubfreie Schwelung der Brennstoffe bei gleichmäßigem, vollkommen beherrschbarem großen Durchsatz gewährleistet. (D. R. P. 454 691 Kl. 10 a vom 27/1. 1925, ausg. 14/1. 1928.)

KAUSCH.

Urbana Coke Corporation, V. St. A., *Verkokten von Kohle.* Man bringt die Kohle mit mehreren h. Flächen in Berührung, rührt sie in einem luftdicht verschlossenen Behälter u. heizt letzteren von außen durch Heizgas. (F. P. 628071 vom 27/12. 1926, ausg. 18/10. 1927. A. Prior. 2/1. 1926.)

KAUSCH.

H. W. Robinson, Birmingham, und **D. W. Parkes**, West Bromwich, *Trennung von Emulsionen*, wie Öl-, Wassergas- oder Teeremulsionen, durch Auflösen einer festen schwach angesäuerten Lsg. — Z. B. werden in 800 Teilen *Kreosotölemulsion*, die 256 Teile W. enthalten, 100 Teile *Naphthalin* durch Erhitzen gel., die Lsg. mit Mineralsäure angesäuert u. unter Rühren rasch abgekühlt. Das Naphthalin krystallisiert dabei aus. u. ballt sich mit dem Öl zusammen, während sich 225 Teile W. als obere Schicht absetzen. — Zu 1600 Teilen einer *Teerölemulsion* mit 67% W. werden 20% Naphthalin zugesetzt, das Prod. wird angesäuert, erhitzt u. wieder abgekühlt. Es scheiden sich 890 Teile W. ab. (E. P. 280 059 vom 24/12. 1926, ausg. 1/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Société Internationale des Combustibles Liquides, Luxemburg, übert. von: **Internationale Bergin Compagnie voor Olie- en Kolen Chemie**, *Erhöhung der Wirtschaftlichkeit und Ausbeuten von Kokereien u. dgl.* durch Anfügung einer Kohlehydrierung. Die an H₂ armen Gase werden im Gemisch mit hochwertigen Hydriergasen abgeführt in üblicher Weise abgeleitet u. verbraucht, die H₂ reichen Gase derselben Dest., vervollständigt durch den aus Koks gewonnenen H₂, werden dagegen der Hydrieranlage zugeführt; zu gleicher Zeit gelangt der Destillationsteer in die Hochdruckanlage der Bergin-Anlage. (F. P. 630 329 vom 5/3. 1927, ausg. 1/12. 1927. D. Prior. 19/11. 1926.)

KAUSCH.

Zeche Mathias Stinnes, Essen, Ruhr, *Herstellung von Leichtölen durch Wärmespaltung von Urteer*, dad. gek., daß die h., bei der Dest. der Kohle entstehenden urteerhaltigen Gase kurz nach ihrem Austritt aus dem Ofen bei über dem Taupunkt des Teeres liegenden Temp. gleichzeitig mit überhitztem Wasserdampf über erhitzte poröse Massen, z. B. Schwelkoks geleitet werden. — Bei dieser Arbeitsweise entstehen nebenher durch

Abspaltung von Seitenketten Stoffe wie Äthylen, Propylen, Butylen u. Butadien. (D. R. P. 454 764 Kl. 12 r vom 12/8. 1921, ausg. 16/1. 1928.) KAUSCH.

Franz Fischer, Mülheim, Ruhr, *Reinigung von Gasen von Schwefelwasserstoff durch Zerlegen derselben in Wasserstoff und Schwefel*, dad. gek., daß der H₂S mit Ferricyankalium zu S oxydiert wird u. das entstandene Ferrocyanalkalium durch Elektrolyse unter kathod. Bldg. von H₂ an der Anode zu Ferricyankalium red. wird. — Die Gewinnung beider Komponenten (S u. H₂) in elementarer Form wird bei keiner anderen der bisherigen Verfahrenskombination erreicht. (D. R. P. 454 772 Kl. 26 d vom 6/5. 1927, ausg. 17/1. 1928.) KAUSCH.

Silica Gel Corp., übert. von: E. B. Miller und G. C. Connolly, Baltimore, Maryland, *Entfernen von Schwefelverbindungen aus Gasen*. Koksofengas, Wassergas, Generatorgas o. dgl. werden mit Luft oder einem anderen Oxydationsmittel in Ggw. eines festen ein Metalloxyd enthaltenden Adsorptionsmittels (SiO₂ mit 1% Fe₂O₃ oder CuO oder beiden) von den oxydablen S-Verbb. befreit bei Temp. von 185—210°. (E. P. 280 947 vom 18/11. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. Prior. 19/11. 1926.) KAUSCH.

Société Internationale des Combustibles Liquides, Luxemburg, übert. von: Deutsche Bergin-Aktiengesellschaft für Kohle- und Erdölchemie, Deutschland, *Kontinuierliche Herstellung von Wassergas und Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffgasen*. Man verbrennt die KW-stoffgase teilweise mit Luft oder O₂, ohne sie etwa völlig zu verbrennen, u. scheidet den Wasserdampf u. die CO₂ aus dem Gas-Dampfgemisch ab. (F. P. 630 327 vom 5/3. 1927, ausg. 1/12. 1927. D. Prior. 22/11. 1926.) KAUSCH.

Humphreys & Glasgow Ltd., England, *Apparat zum Carburieren von Wassergas*. Der App. besteht aus einem zylindr. Behälter, in dem sich eine Kolonne befindet, welche sich fast bis zur Decke erstreckt, einer Ölzerteilungsvorr. über der Kolonne u. Gaszuführungsvorr. (F. P. 627 757 vom 19/1. 1927, ausg. 12/10. 1927. A. Prior. 1/3. 1926.) KAUSCH.

Josef Hausen, Deutschland, *Poröse Massen zur Aufbewahrung explosibler Gase oder Brennstoffe*. Die porösen Stoffe (Bimssteinpulver, Kohlenstaub usw.) werden vor dem Einbringen in die Behälter mit anorgan. oder organ. Substanzen, die wie z. B. (NH₄)₂SO₄, NH₄-Oxalat, (NH₄)₂CO₃ bei einer teilweisen Zers. des C₂H₂ z. B. in den Behälter verdampfen oder vergasen, imprägniert. (F. P. 627 753 vom 18/1. 1927, ausg. 12/10. 1927. D. Prior. 20/1. 1926.) KAUSCH.

General Petroleum Corp., Californien, übert. von: Samuel J. Dickey, Los Angeles, Californien, *Behandeln einer Flüssigkeit mit einer anderen*, z. B. Reinigen von Kerosin mit einer Säure. Man mischt das Öl innig mit einem schwereren u. in dem Öl unl. Agens. Dabei unterhält man eine Schicht der letzteren in einem geschlossenen Gefäß bis zu einer gewissen Höhe u. füllt den restlichen Raum des Gefäßes mit Öl. Beständig wird frisches Agens eingeführt, ebenso unter Druck Rohöl in feinem Strahle. Mit dessen Hilfe wird auch frisches Agens mit eingeführt. Beide Ströme mischen sich innig miteinander. (A. P. 1 652 399 vom 16/1. 1923, ausg. 13/12. 1927.) KAUSCH.

Catalytical Chemical Co., Colorado, übert. von: Albert H. Ackerman, Chicago, Illinois, *Behandeln von Gasolin und Kohlenwasserstoffen*. Man mischt 100 Pfd. Naphthalin, 5 Pfd. Anthracen, 1 Pfd. Mirbanöl u. 1½ Pfd. A. u. setzt dieses Gemisch in einer Menge von etwa ¼ Unze zu 5 Gallonen Gasoline. Man erhält so ein brauchbares Motortreibmittel. (A. P. 1 653 032 vom 14/12. 1925, ausg. 20/12. 1927.) KAUSCH.

Société Internationale des Combustibles Liquides, Luxemburg, übert. von: Deutsche Bergin-Aktiengesellschaft für Kohle- und Erdölchemie, Deutschland, *Motortreibmittel*. Man erhitzt Rohanthracen oder Anthracenrückstände bei erhöhter Temp. u. starkem Druck vorteilhaft nach dem Bergin-Verf. u. mischt die erhaltenen leichten Prodd. mit reinem Benzin. Man erhält nicht stoßende Motortreibmittel. (F. P. 630 326 vom 5/3. 1927, ausg. 1/12. 1927. D. Prior. 20/11. 1926.) KAUSCH.

Boyce & Veeder Co., Inc., Long Island City, N. Y., übert. von: Samuel Iserman, Orange, N. J., Waldemar Vernet, New York und Edmund Quincy Moses, Tarrytown, N. Y., *Motortreibmittel*, bestehend aus geracktem Gasolin, o-Nitrotoluol u. einem Anthrachinonfarbstoff. (A. P. 1 654 259 vom 22/7. 1924, ausg. 27/12. 1927.) KAUSCH.

- Georg Herberg**, Handbuch der Feuerungstechnik und des Dampfkesselbetriebes unter bes. Berücks. der Wärmewirtschaft. 4. erw. Aufl. Berlin: J. Springer 1928. (XII, 447 S.) gr. 8°. Lw. M. 23.50.
- Edwin Neal Klemgard**, Lubricating greases. New York: Chemical Catalog Co. 1927. (198 S.) 8°. apply.
- Kreulen**, Über die Selbstentzündlichkeit v. Steinkohlen. Amsterdam, D. B. Centen 1928. (32 S.) 8°. Glückauf-Bulletin Nr. 3. fl. 1.25.
- R. C. R. Minikin**, Modern coal-washing practice. London: Benn 1928. (310 S.) 4°. 45 s. net.
- Robert Potonié**, Allgemeine Petrographie der „Ölschiefer“ und ihrer Verwandten mit Ausblicken auf die Erdölentstehung (Petrographie der Sapropelite). Berlin: Gebr. Borntraeger 1928. (III, 173 S.) 4°. M. 12.—; geb. M. 14.—.
- Taschenbuch für Gaswerke, Kokereien, Schwelereien und Teerdestillationen.** Hrsg. von **Heinrich Winter**. Jg. 3. Halle (Saale): W. Knapp 1928. (XI, 64, 604 S.) Kl. 8°. Lw. nn. M. 7.20.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Hermann Stadlinger, *Über Blutalbumin und seine Verwendung als Bindemittel in der Furnier und Sperrholzverleimung.* Beschreibung der Herst. u. Verwendung des Blutalbumins, das, in W. unter Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. NH_3 gel., auf die zu leimenden Flächen aufgetragen, diese durch Erhitzen unter Druck bei 68—70° verleimt u. auch gegen Einw. von Nässe widerstandsfähig macht. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 25. 20—23. Chem.-Ztg. 52. 8—9. 35—36.) GROSZFELD.

United Products Corp. of America, Delaware, übert. von: **Arthur Biddle**, Trenton, New Jersey, *Chiclegummidisersion in wässrigen Kolloiden.* Dem Chiclegummi wird, event. unter Druck, eine wss. kolloidale Lsg. zugesetzt. Als Kolloide kommen in Frage: Ton, Kaolin, Bentonit, Stearate, Casein, Albumin, Kohlenhydrate, Tapiokamehl, l. Silicate u. Seife. Um die Gummilsg. dauerhafter zu machen, wird vorteilhaft etwas Alkali zugesetzt, besonders wenn die Komponenten sauren Charakter haben. Vor dem Dispergieren mit dem Kolloid wird dem Chiclegummi ein Zusatz von Öl, Teer, Pech, Wachs oder Harz beigegeben. Die M. wird zum Siegeln, Lackieren, Leimen u. als Metallüberzug verwendet. (A. P. 1 624 088 vom 11/5. 1926, ausg. 12/4. 1927.) GARVE.

Louis Bierling d. J., Dresden, *Apparat zum Ausschmelzen von Stoffen tierischen Ursprungs, wie Leimleder, Knochen, Ossein o. dgl., mit einem von außen beheizten Behälter.* (D. R. P. 453 884 Kl. 22 i vom 4/1. 1924, ausg. 20/12. 1927. — C. 1926. I. 2421.) THIEL.

Ernst Stern, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung eines Caseinleimes*, dad. gek., daß getrocknetes u. gemahlenes Casein mit trockenen Stärkeverb. der Erdalkali-, der Erdmetalle oder der Metalle der Mg-Gruppe gemischt u. mit W. angerührt wird. (D. R. P. 451 308 Kl. 22 i vom 6/9. 1924, ausg. 25/10. 1927.) THIEL.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin, Erfinder: **Daniel Sakom**, Wiesbaden, und **Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Überführen von gelatinierenden Stoffen in die Form von Körnern oder Perlen*, durch Auftropfen von Lsgg. dieser Stoffe auf eine unter der Tropfstelle fortbewegte Kühlfläche, von der die Tropfen durch an sich bekannte Abstreichorgane entfernt werden, dad. gek., daß man die Tropfen auf die blanke überzugsfreie Kühlfläche fallen läßt. (D. R. P. 452 623 Kl. 22 i vom 16/12. 1924, ausg. 14/11. 1927.) THIEL.

Max Heim, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von trockenen källlöslichen Klebstoffen* durch Vermischen von Leim, Stärke aller Art u. CaCl_2 -Lsg. in beliebiger Reihenfolge bei gewöhnlicher Temp. oder unter Erwärmen. — Man mischt z. B. 100 Teile Stärke mit 50 u. mehr Teilen gepulvertem Leim u. 50 bis 100 Teilen hochkonz. oder gesättigter CaCl_2 -Lsg. u. läßt die M. längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. oder kurze Zeit in ganz gelinder Wärme stehen. Es bildet sich eine homogene M., die gemahlen ein in wenig k. W. quellbares u. l. Prod. ergibt. (D. R. P. 453 501 Kl. 89 k vom 25/11. 1924, ausg. 9/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Schmelzbasalt-Akt.-Ges., Linz a. Rh. und **Carl Trenzen**, Venlo, *Säurefester Kitt* aus Quarz, Quarzit oder anderen säurefesten Grundstoffen u. einer kolloidalen Lsg. von Wasserglas u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit oder ohne Zusatz von Hilfs- oder Schutzkolloiden nach Patent 435 913, dad. gek., daß dem Gemisch fein verteilter C, vorzugsweiße Ruß,

zugesetzt wird. (D. R. P. 453 896 Kl. 22 i vom 28/8. 1926, ausg. 21/12. 1927. Zus. zu D. R. P. 435 913; C. 1927. I. 221.) THIEL.

Benjamin C. Reed, Indianapolis, *Kitt und Klebemittel*. 50 Teile Stärke, 40 Teile Holzfaser, etwa 5 Teile Schlammkreide werden mit 4 Teilen Asbestfasern vermennt u. 1 Teil fein verteilter Graphit u. Schmieröl zugesetzt. (A. P. 1 651 104 vom 28/2. 1925, ausg. 29/11. 1927.) THIEL.

Henry v. Dunham, Bainbridge, *Klebmittel*. Es handelt sich um einen wasserfesten Caseinleim, dem Leder-, insbesondere *Chromlederpulver* zugesetzt ist. Man mischt das Lederpulver mit dem Casein u. setzt Alkalisalze (Carbonate, Phosphate, Silicate) u. W. zu. (A. P. 1 653 551 vom 17/8. 1925, ausg. 20/12. 1927.) THIEL.

Western Electric Co., New York, übert. von: **Frank Sigfrid Malm**, Chicago, *Klebmittel*. Es besteht aus einer Mischung von Rohgummi, Harzöl, Harz u. Asbestfasern. (A. P. 1 654 297 vom 11/4. 1923, ausg. 27/12. 1927.) THIEL.

William F. Graul, Northampton, *Porenfüller*, insbesondere für Holz, das mit Anstrichen versehen werden soll. Man löst Celluloseester u. vermischt mit Bimsstein u. Asbestpulver. (A. P. 1 652 353 vom 29/11. 1922, ausg. 13/12. 1927.) THIEL.

Tennessee Tool Works, Inc., Tennessee, übert. von: **Fred W. Fischer** und **Granvil F. Dallas**, Knoxville, Tenn., *Mittel zum Verschließen von Löchern in Radreifen*, bestehend aus einer halbfl. Mischung von Flachssamenmehl u. mit Leinöl weichgemachten Kautschukgummi. Dem Gemisch kann man ein Konservierungsmittel u. Na₂SiO₃ zusetzen. (A. P. 1 650 867 vom 8/3. 1927, ausg. 29/11. 1927.) KAUSCH.

Thomas Hall und **Robert L. Houtz**, Harrisburg, V. St. A., *Bestimmung der Viscosität von Gelatinelösungen*. Es wird an einem auf die Oberfläche der Lsg. aufgesetzten Tauchkörper der beim Eintauchen an einem Gabelarm ablesbare Ausschlag gemessen. (A. P. 1 651 596 vom 15/5. 1923, ausg. 6/12. 1927.) THIEL.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

P. H. Groggins und **Walter Scholl**, *Ortho-Dichlorbenzol*. Ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel für Metalle. Gelegentlich einer Arbeit über *o-Dichlorbenzol* fanden Vff., daß *o-Dichlorbenzol* ein ausgezeichnetes Putzmittel für Metalle, wie Ag, Ni, Cu u. Al, ist. Es greift diese Metalle prakt. nicht an. Für den Hausgebrauch wird es am besten in Form einer Paste durch Vermischen mit CaCO₃ im Verhältnis 5:1 angewandt. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 1029—30. Washington, D. C.) BRAUNS.

Ronald Arthur Harrison, Fitzroy, Austr., *Drucktinten*. Um bei Intaglio-Flachdruck mit gravierten Platten ohne Anwendung von Wärme die gewöhnlichen, hierzu gebrauchten Tinten benutzen zu können, werden diesen Verdünnungsmittel (Amylacetat [1 Teil] u. CCl₄ [11 Teile]) zugesetzt. (Aust. P. 3568/1926 vom 31/8. 1926, ausg. 16/12. 1926.) KAUSCH.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **C. Hollins** und **E. Chapman**, Manchester, *Tinte*. Man setzt zu Tinte, um ihre Fl. zu erhöhen, Sulfonsäuren des Formaldehyd-Naphthalins oder von Formaldehyd-Phenol-Kondensationsprodd., Alkyl-naphthalinsulfosäuren oder sulfonierte Mineralöle (gegebenenfalls isopropylierte). (E. P. 279 968 vom 19/8. 1926, ausg. 1/12. 1927.) KAUSCH.

U. A. D'Inzeo, Buenos Aires, *Tinte*. Um in bekannter Weise empfindlich gemachtes Papier o. dgl. mit unzerstörbarer Schrift oder ebensolchem Druck zu versehen, wird der zu verwendenden Tinte eine wss. oder alkoh. Lsg. von Gallus- oder Gerbsäure zugesetzt. Die Tinte besteht aus einer Lsg. von Fe(NO₃)₂ oder K₂CrO₄ in W. (E. P. 280 088 vom 9/3. 1927, ausg. 1/12. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Hermann Schladebach** und **Herbert Hänle**, Dessau, Anhalt, *Wasserfeste Tinte*. (A. P. 1 645 117 vom 8/1. 1926, ausg. 11/10. 1927. D. Prior. 3/1. 1925. — C. 1927. II. 772.) KAUSCH.

Mary Jane Ferguson Soane, **Arthur Henry Soane** und **Usher-Walker-Ltd.**, London, *Drucktintenverteilmittel*, bestehend aus einem Celluloseester einer organ. Säure (Celluloseacetat). (Holl. P. 17 209 vom 30/9. 1925, ausg. 15/11. 1927. E. Prior. 15/10. 1924.) KAUSCH.

S. Horii, Tokio, *Vervielfältigungsblätter*, bestehend aus Blättern aus Faserstoff (Yoshinopapier), die mit einer ein oder mehrere Polysaccharidester (Mannaacetat, Celluloseacetat, Cellulosenitrat) u. die Fettsäure des Toubakiöls enthaltenden Lsg. überzogen sind. Der Lsg. können Zusätze der Fettsäure des Sasanquaöls, ferner von

Ölen, Fetten oder Wachsen gemacht werden. (E. P. 278 956 vom 18/3. 1927, ausg. 10/11. 1927.) KAUSCH.

Guro-Schreibstift Ges., Mannheim, übert. von: E. Rosenbaum und J. W. Gundlich, Hapenheim, *Schreibstifte*. Die Stifte bestehen aus Legierungen von Zn u. Bi, in denen Bi vorzugsweise nur in Spuren enthalten ist. (E. P. 279 090 vom 12/10. 1927. Auszug veröff. 7/12. 1927. Prior. 12/10. 1926.) KÜHLING.

F. Peltzer & Co., Düren, Rhld., *Kohlepapiere usw.* Man verwendet zu ihrer Herst. sehr dünnes Papier u. bringt darauf einen sehr dünnen, filmartigen Überzug bei 80 bis 100° auf. Die Viscosität des gewöhnlichen Überzuges kann durch Zusatz von Stearinsäure, Carnaubawachs, Montanwachs, Fettsäuren, Neutralfette, fl. oder feste KW-Stoffe, höhere AA. u. dgl. vermindert werden. (E. P. 279 375 vom 8/3. 1927, Auszug veröff. 14/12. 1927. Prior. 23/10. 1926.) KAUSCH.

Hans Karl Maruschek, Wien, *Scheuermittel* für Fußböden, Fliesen usw., bestehend aus pulverförmigem Gummiwachs aus zerkleinerten Abfällen von vulkanisiertem Kautschuk o. dgl. u. Fasermaterial, das mit Öl getränkt ist. (Oe. P. 108 135 vom 23/3. 1927, ausg. 25/11. 1927.) KAUSCH.

Gottlieb Steiner, Zurich, *Reinigungsmittel für Fußböden*, bestehend aus einem Bausch, der mit einem fl., Schmutz lösenden u. konservierenden Mittel imprägniert ist. (Schwz. P. 122 783 vom 7/8. 1926, ausg. 1/10. 1927.) KAUSCH.

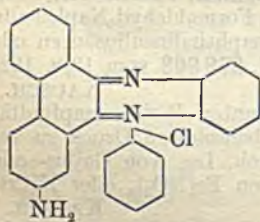
Leo M. de Mars, Minneapolis, Minnesota, *Reinigungs- und Poliermittel* für Gegenstände aus Ag, Ni, Bronze, Al, Cu usw., bestehend aus etwa 1 Gallone CCl₄ u. 4 Pfund Kreide. (A. P. 1 652 931 vom 11/5. 1925, ausg. 13/12. 1927.) KAUSCH.

Thorval Åserud, Austmarka, *Putzcreme*, bestehend aus saurer Milch, Salmiakspiritus, Zinkweiß u. rotem Ocker o. dgl. (N. P. 42 967 vom 30/11. 1925, ausg. 21/6. 1926.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

Lüppo-Cramer, *Ein Eosin als Desensibilisator*. (Vgl. C. 1928. I. 628; vgl. auch STEIGMANN, C. 1928. I. 874.) Verss. von K. Weiss und K. Jacobsohn bestätigen, daß *Eosin bläulich (Eosin Scharlach, Dibromdinitrofluorescein)* nur in nassem Zustande eine desensibilisierende Wrkg. zeigt, hingegen im trockenen Zustande als Sensibilisator wirkt. (Photogr. Industrie 25 [1927]. 1353—54.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Photographische Hellichtentwicklung*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Entw. u. des heutigen Standes der *Hellichtentwicklung*, die durch die vom Vf. entdeckte u. ausgebaute Desensibilisation photograph. Schichten ermöglicht wurde. Die als Desensibilisatoren in Frage kommenden Farbstoffe gehören verschiedenen Klassen an, haben aber alle das gemeinsam, daß sie verhältnismäßig leicht zur Leukobase reduziert werden können; hierdurch wird die Hypothese des Vf. gestützt, daß es bei der Bromsilbernarkose darauf ankommt, daß die adsorbierten Farbstoffe ein allerdings schwaches Oxydationsvermögen für das Ag in statu nascendi besitzen. Bei einigen Farbstoffen (z. B. bei Binschedlersgrün) wird durch einen starken chem. Schleier der Mangel einer desensibilisierenden Wrkg. vorgetäuscht; in diesen Fällen läßt sich die Desensibilisierung durch physikal. Entw. nachweisen. Über die Konst. der wichtigsten Desensibilisatoren *Pinakryptolgrün* u. *Pinakryptolgelb* ist nicht bestimmtes bekannt, aber nach B. HOMOLKA (Photogr. Industrie 1925. 347) ist als einfacher Vertreter der in Frage kommenden Farbstoffklasse eine *Verb. C₂₀H₁₈N₃Cl* von der nebenstehenden Konst. anzusehen, die in Form großer, dem KMnO₄ ähnlicher, violetter Krystalle beim Erwärmen mol. Gemenge von 2-Aminodiphenylamin u. 2-Aminophenanthrenchinon in Ggw. von HCl in alkoh. Lsg. erhalten wird. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1225—31. Schweinfurt.) LESZYNSKI.



Edward Ernest Jelley, Malvern, Südafrika, *Lichtempfindliche Stoffe*. (Aust. P. 1872/1926 vom 17/5. 1926, ausg. 6/1. 1927. E. Prior. 24/7. 1925. — C. 1926. II. 1920.) KÜHLING.