

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I.

Nr. 11.

14. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Nernst, *Svante Arrhenius*. Nachruf für den am 19. Febr. 1859 geborenen, am 8. Okt. 1927 gestorbenen schwed. Forscher. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 537—39.) STAMM.

Ch. M. van Deventer, *Die Spur einer alten Theorie in einem modernen Prinzip*. Vf. weist nach, daß die Theorie der Antiperistasis von Aristoteles in den Gesetzen von LE CHATELIER u. VAN'T HOFF wiederzufinden ist. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 33—38. Amsterdam.) E. JOSEPHY.

A. Predwoditelew, *Über die Gesetze der Molekülstöße mit einer Oberfläche, mit welcher das Gas reagiert*. I. Vf. betrachtet die unelast. Stöße von Moll. auf eine Oberfläche im Falle einer Rk. u. zeigt, daß die von CANTOR (Ann. Physik [3] 62. 482 [1897]) erhaltenen Resultate bzgl. der reagierenden Moll. kaum richtig sein werden. Es wird aus theoret. Überlegungen ein Gesetz für die Kraft abgeleitet, mit der sich 2 Flächen bewegen müssen, die in einem Gas, das sie mit verschiedener Geschwindigkeit adsorbieren, mit den Rückseiten zusammengelegt werden. Es wird weiter der Fall erörtert, daß die Rückseiten gegen das Gas indifferent sind. Zur experimentellen Verwirklichung des Problems hängt Vf. an einem Quarzfaden ein Glasstäbchen auf, das an den Enden Glimmerblättchen trägt, die auf der einen Seite mit Oxalsäurepulver bedeckt werden. Die durch Evakuieren entwässerte Oxalsäure nimmt, wenn mit Wasserdampf gesätt. Luft eingelassen wird, wieder W. auf, ebenso der hygroskop. Glimmer; unter der Wrkg. der Rk. drehen sich die Flügel der Drehwaage. Im Falle eines monomolekularen Verlaufs der Hydratation muß der Drehwinkel proportional der Menge des reagierenden Stoffes sein; es wird gezeigt, daß tatsächlich die Kurve der Drehwinkeländerung mit der Zeit u. die der Gewichtszunahme sich durch einen konstanten Faktor zur Deckung bringen lassen. Unter Berücksichtigung der Zerstreuung, die eine unregelmäßige Reflexion zur Folge hat, ergibt sich die Konstante der Hydratationsgeschwindigkeit zu 0,78. Das n. nach ca. 2—3 Min. auftretende Maximum der Adsorption kann stark verzerrt werden. Kurz dauernde Kräfte, die eine „dynam.“ Ablenkung zur Folge haben, können diese Wrkg., wie rechner. nachgewiesen wird, nicht haben, wohl aber ein mit der Hydratation verbundener Wärmeeffekt oder Verschiedenheiten der Gittermodifikation im Pulver. (Ztschr. Physik 46. 406—19. Moskau, Inst. f. Phys. u. Biophys.) R. K. MÜLLER.

St. v. Bogdandy und M. Polanyi, *Chemisch induzierte Kettenreaktionen in Halogenwasserstoff- und Methangemischen*. Frühere Unters. (BEUTLER u. POLANYI, C. 1925. II. 1501) hatten ergeben, daß die Dämpfe der Alkalimetalle die Halogene nach dem Schema: $\text{Na} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{Cl}$ aufspalten. Die Reaktionsfähigkeit der so entstehenden Halogenatome wird hier geprüft. Die Vff. ließen zunächst *Na-Dampf* von $0,5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mm Druck auf ein Gemisch von H_2 (5—10 mm) u. Cl_2 (0,2—0,3 mm) einwirken. Dabei wird eine HCl-Bldg. beobachtet, die das Vielfache der primär umgesetzten Na-Menge beträgt u. daher als Kettenrk. anzusprechen ist; es wurden Ketten mit nahezu 10 000 Umsetzungen erhalten. Die Kettenlänge fällt mit wachsendem Partialdruck des Na-Dampfes. Anfangs erleidet die Rk. eine Verzögerung („Induktionsperiode“), die wahrscheinlich auf einer Wrkg. der Wand beruht, welche später durch den entstandenen NaCl-Belag aufgehoben wird. Mit K an Stelle von Na verlaufen die Verss. ganz analog, nur ist die Kettenlänge durchwegs viel kleiner (etwa $\frac{1}{10}$) als bei Na.

In Gemischen von CH_4 (5—10 mm) u. Cl_2 (0,2—0,3 mm) wurden durch Einführung von Na- oder K-Dampf induzierte Kettenrkk. erzielt, u. zwar mit Ketten von 100 bis 300 Umsetzungen. Das Rk.-Prod. bestand zu 80—100% aus CH_3Cl .

Vff. erklären diese Ergebnisse durch einen Rk.-Verlauf, der dem von NERNST für die photochem. HCl-Bldg. vorgeschlagenen analog ist, nämlich: $\text{Na} + \text{Cl}_2 =$

$\text{NaCl} + \text{Cl}$; $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$; $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$ usw., bzw. $\text{Na} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{Cl}$; $\text{Cl} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{ClH}$ (+ 8 cal.); $\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}$ (+ 13 cal.) usw. — Durch Beimengung von Br_2 wird sowohl die HCl -Bldg., als auch die CH_3Cl -Bldg. gehemmt; diese Erscheinung wird in den Grundzügen dargestellt durch die Gleichung: $K' = 2(\alpha W + 1)/\alpha W(\alpha + 1)$, worin K' die gemessene Kettenlänge, α der Quotient Br_2 -Konz./ Cl_2 -Konz. u. $W = k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$, d. h. = dem Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeiten von H mit Br_2 bzw. mit Cl_2 ist. — In Gemischen von Br_2 u. H_2 bzw. Br_2 u. CH_4 erzeugt *Na-Dampf* Bromatome, u. bei Überhitzung der Rk.-Zone werden Ketten bis zu 5 BrH -Moll. auf 1 primär umgesetztes Na erzielt. — Man kann alle diese Rkk. als eine Art von Katalyse auffassen. — Im Nachtrag suchen die Vff. den wichtigsten Einwand gegen die NERNSTschen Ketten [Fehlen der HCl -Hemmung bei der Chlorknallgask. nach BODENSTEIN u. DUX (C. 1914. I. 9)] durch eine genauere Betrachtung des Rk.-Mechanismus u. der Rk.-Zeiten zu entkräften. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 554—59. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

STAMM.

Kshithindra Mohan Chakravarty, *Über die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen:* $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Um die Gleichgewichtskonstanten obiger Rkk. zu ermitteln, werden sie in folgende Teilvorgänge zerlegt: $\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$, $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ u. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, deren Gleichgewichtskonstanten in der Literatur bereits bekannt sind u. durch deren geeignete Verknüpfung sich die der obersten 3 Rkk. berechnen lassen. Die Konstanten dieser 6 Gleichungen werden für Temp. zwischen 800 u. 1300° abs. zusammengestellt. Aus einer allgemeinen Gleichung werden mit Hilfe der Molekularwärmen die Konstanten für die 3 (im Titel genannten) Rkk. berechnet u. mit den von NEUMANN u. JACOB (C. 1925. I. 1269) gefundenen verglichen; die Übereinstimmung der Werte der mittleren Gleichung ist besser als für die anderen beiden. (Ztschr. Elektrochem. 34. 22—25. Dacca [Indien, Univ.] BERLITZER.)

John Leslie Hundley, *Die relativen Intensitäten der positiven Strahlen der Isotopen des Lithiums.* Die relativen Intensitäten verschiedener Li-Verbb. werden bei verschiedenen Temp. untersucht nach der Methode von DEMPSTER. Das Verhältnis Li_7 zu Li_6 nimmt mit steigender Temp. ab u. mit fallender Temp. zu. Eine Anwendung des Gesetzes von RICHARDSON zeigt, daß die beiden Isotopen verschiedene Energiefunktion haben, u. zwar Li_6 eine höhere als Li_7 . Das Verhältnis b_6 zu b_7 ist für dieselbe Li-Verb. über weite Temp.-Gebiete konstant, aber für verschiedene Verbb. verschieden. (Physical Rev. 30 [1927]. 864—70.)

ENSZLIN.

Fhr. v. Göler und **G. Sachs**, *Festigkeitseigenschaften von Metallkristallen.* Vortrag: Herst. einzelner Metallkristalle, Best. der Krystallorientierung, Trennungs- u. Gleiterscheinungen u. Schubspannung, Festigkeit u. Dehnung. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 586—95. Berlin-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Metallforsch.) R. K. MÜLLER.

Shinsuke Tanaka, *Der Einfluß des Walzens auf Aluminiumeinkristalle.* Es wurde der Einfluß des Walzens auf die Al-Einkristalle röntgenograph. untersucht. Von den einzelnen Proben wurden Laue- u. Spektralaufnahmen angefertigt. Während ein Einkristall scharfe Lauepunkte lieferte, werden diese schon bereits verwaschen bei einem Walzgrad von 2—3%. Bei einem Walzgrad von 6% arten die Punkte zu Streifen aus, die nach dem Durchstoßpunkt zugerichtet sind. Bei 10% Walzgrad werden die Streifen zu vom Primärfleck ausgehenden Strahlen u. deuten so Faserstruktur an. Bei noch stärkerem Walzen erscheinen nur noch einige, symmetr. gelegene, vom Mittelpunkt ausgehende Strahlen. Vf. unterscheidet drei verschieden orientierte Faserstrukturen: Im ersten Fall sind die Krystalle derart angeordnet, daß die Faserachse in der [110]-Richtung liegt, während die meisten (001)-Ebenen nahezu parallel zur Walzebene verlaufen. Die maximale Abweichung von dieser Orientierung, die durch Drehung des Krystalls um die Faserachse entsteht, scheint etwa 26° zu betragen. In dem zweiten Fall ist Faserachse die [112]-Richtung, während (110) in der Walzebene liegt. Die maximale Abweichung beträgt etwa 28°. Im dritten Fall endlich ist [111] Faserachse u. (110) liegt in der Walzebene. Die maximale Abweichung beträgt etwa 10°. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 10 [1927]. 303—09.) GOTTF.

Hans Erlenmeyer, *Über das Klettern von Krystallen.* Vf. gibt für die Tatsache, daß Salze, wie *Ammoniumsulfat*, *Ammoniumchlorid*, *Ammoniumnitrat*, $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, *Kaliumchlorid*, *Kaliumferrocyanid* u. a. beim Krystallisieren an den Gefäßwänden emporzuklettern pflegen, während Doppelsalze, wie *Kaliumaluminiumsulfat*, *Ammoniumaluminiumsulfat*, *Kainit* am Boden des Gefäßes krystallisieren — ausgehend

von der ARRHENIUSschen Theorie der Dissoziation u. der Anschauung von GIBBS — eine eingehend begründete Arbeitshypothese. (Helv. chim. Acta 10 [1927]. 896 bis 900. Basel, Anstalt f. anorg. Chem.)

WINKELMANN.

E. Dittler, *Bemerkungen über die Diffusion in Schichtkrystallen*. (Vgl. TAMMANN, C. 1919. III. 453.) Es wurden die etwa 50 Jahre alten, von C. v. HAUER in den Jahren 1860—1880 hergestellten Schichtkrystalle auf ihre Diffusionsmerkmale untersucht. Die Gruppen isomorpher Verbb., welche eine Überwachsung zeigten, waren: *Alaune*, *Vitriole*, *Mischsalze* des $MgSO_4$ mit anderen *Sulfaten*, *Sulfate* u. *Chromate*, *Doppelverbb.* der *Oxalsäure*, *Doppelnitrate* des *Ceroxyduls*, *Mischsalze* von *Eisen-* u. *Kobaltcyankalium*, *chlor-* u. *bromsaures Natrium*. Es wurde geprüft, ob im Verlaufe von 50 Jahren eine Diffusion des gefärbten Krystallkerns gegen den ungefärbten bzw. anders gefärbten Hüllkrystall zu stattgehabt u. ob allenfalls der leichter verwitterbare Kern durch seine Schutzhülle W. verloren hat u. trübe geworden ist. Es zeigte sich, daß, wie die natürlichen Schichtkrystalle (die Mohrenköpfe der Turmaline von Elba u. Brasilien, die Glimmer, Pyroxene, Plagioklase der Eruptivgesteine, Vesuviane u. Zinnsteine), auch die künstlichen Mischkrystalle in ihrem Schichtenbau trotz ihres verhältnismäßig hohen Alters noch scharf abgesetzt sind. Nur die Vitriole $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ als Kern mit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, die Oxalate $Cr_2(C_2O_4)_3$ u. $Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 25H_2O$ als Kern mit $Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 25H_2O$ als Hülle u. die Eisen-cyanide als Kern mit Kobaltcyaniden als Hülle lassen eine auffallende Unschärfe ihrer Grenzen beobachten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 309—12. Wien, Mineralog. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

D. Balarew, *Über neuartige Mischkrystalle*. VII. (VI. vgl. C. 1928. I. 1140.) Es werden Gründe dafür angeführt, daß im System *Eisenchlorid-Ammoniumchlorid* nicht ein wahres Mischkrystallsystem vorliegt, sondern daß seine Natur ganz analog der Natur des Systems $BaSO_4$ mit fremden Sulfaten ist. Beim Fällen eines Alkalisulfats mit $BaCl_2$ in Anwesenheit auch von großen Mengen Alkalichlorid fällt ein $BaSO_4$ aus, auf dessen inneren Wänden u. zwischen denselben nur die Moleküle des entsprechenden Sulfats adsorbiert bzw. eingeschlossen werden können. Die dabei anwesenden Alkalichloride werden beim Prozeß des Wachsens des Krystalls nicht eingeschlossen. Bei Anwesenheit zweier Chloride, KCl u. NH_4Cl , adsorbieren die inneren Oberflächen des gefällten $BaSO_4$ bis zu einer gegebenen Grenze der NH_4Cl -Konz. nur das eine Sulfat — K_2SO_4 . Die mkr. Unters. der Formen der bei einem stromweisen Niederfällen von $BaSO_4$ entstehenden Teilchen bestätigen obige Folgerungen. Die Systeme $BaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$, $BaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ u. $BaSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$ verhalten sich opt. (Doppelbrechung) ganz analog dem System $FeCl_3 \cdot NH_4Cl \cdot 7H_2O \cdot H_2O$. Beide fallen als Mischungen von isotropen u. anisotropen Prismen aus; beim Erwärmen gehen die anisotropen Prismen ohne Veränderung ihrer äußeren Formen aber bei schwacher Trübung in isotrope über. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 292—96. Sofia, Univ.)

BLOCH.

Bohdan von Szyszkowski, *Über Komplexbildung zwischen in nichtassozierten Lösungsmitteln gelösten Stoffen*. VI. untersucht nach der Verteilungsmethode *Gleichgewichte* in nichtassozierten Lösungsm. Die *Löslichkeit* von carboxyl- u. hydroxylhalt. Subst. ist wegen der *Hydratation* viel größer in mit W. gesätt., als in trockenem nicht-assozierten Lösungsm. Es wird die *Verteilung* von *Salicylsäure*, *o-Nitrobenzoesäure* u. *m-Nitrobenzoesäure* zwischen W. u. Benzol bei 25° sowie die *Löslichkeit* dieser Säuren u. ferner der *Benzoessäure* u. *1,3,5-Dinitrobenzoesäure* in mit W. gesätt. u. in trockenem Bzl. bestimmt. Aus den Ergebnissen wurden die *Hydratations-* u. *Assoziationskonstanten* berechnet. Die gleichzeitige *Löslichkeit* von zwei Säuren in trockenem Bzl. ist wegen *Komplexbldg.* zwischen den Säuren größer als die Summe der *Löslichkeiten* der einzelnen Säuren. VI. bestimmt aus der Messung der gleichzeitigen *Löslichkeit* mit Hilfe der *Assoziationskonstanten* die *Dissoziationskonstanten* der komplexen Säuremoll. Es wird ferner die *Löslichkeit* der Säuren in Bzl. über W. u. über KCl -Lsgg. u. die *Löslichkeit*, *Assoziation* u. *Hydratation* in *Chloroform* u. *Tetrachlorkohlenstoff* bestimmt. Durch systemat. Messungen der gleichzeitigen *Löslichkeit* von zwei, drei u. vier Säuren im trockenem u. mit W. gesätt. Bzl. wurde die Existenz von Komplexen von bis zu fünf verschiedenen Moll. erwiesen. Im System: *m-Nitrobenzoesäure-Salicylsäure-o-Nitrobenzoesäure-1,3,5-Dinitrobenzoesäure* erreicht die relative *Löslichkeitserhöhung* den Wert 362%, die partielle relative *Löslichkeitserhöhung* der am wenigsten l. Komponente, der *1,3,5-Dinitrobenzoesäure* den Wert 2000%. *Thermodynam.* Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß man berechtigt ist, aus der *Verteilung* u. *Löslichkeit* Schlüsse

über Hydratbildg. in der nichtassozierten Phase, nicht aber in der W.-Phase zu ziehen. (Ztschr. physikal. Chem. 131. 175—88. Krakau, Inst. für physik. Chemie d. Jagiellon. Univ.)

LESZYNSKI.

H. B. Baker, *Zustandsveränderungen von Substanzen beim Trocknen*. Bemerkungen gegenüber BALAREW (C. 1927. II. 411). Die Flk., die der Vf. geprüft hatte (C. 1922. III. 1077), waren sämtlich phosphorsäurefrei. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 96. London, Imperial Coll.)

BLOCH.

J. N. Brønsted und **E. A. Guggenheim**, *Beitrag zur Theorie der sauren und basischen Katalyse. Die Mutarotation der Glucose*. 1. *Der Begriff der Säuren und Basen*. (vgl. C. 1926. II. 969.) — 2. *Katalyse durch Säuren und Basen*. (Vgl. BRÖNSTED u. PEDERSEN, C. 1924. I. 2081 u. BRÖNSTED u. DUUS, C. 1926. I. 299.) — 3. *Der Salzeffekt*. 4. *Die Mutarotation der Glucose*. Vom Standpunkt der früher entwickelten Theorie der sauren u. bas. Katalyse erörtern Vf. zunächst die früheren Arbeiten über die Beeinflussung der Mutarotation der Glucose durch Katalysatoren. Sie zeigen, daß es unzweckmäßig ist, die katalyt. Wirksamkeit von Ionen, speziell die von OH_2^+ u. OH^- mit den Ionenaktivitäten zu vergleichen, da die elektrometr. Best. derselben speziell bei Anwendung von Pufferlsgg. zu viel Unsicherheiten enthält. Es wird gezeigt, daß die katalyt. Wirksamkeit der Ionen proportional ihrer Konz. ist, wie sie sich rein stöchiometr. aus der Zus. der Lsg. berechnet. 5. *Methodik der Verss. und Berechnung*. Die Rk. wird dilatometr. verfolgt. Abbildung der Apparatur u. Beschreibung der experimentellen Einzelheiten vgl. Original. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonst. geschieht nach der Methode von GUGGENHEIM (C. 1927. I. 558). Die Beeinflussung der Mutarotation durch geringe Menge unbekannter Katalysatoren kann in den untersuchten Beispielen nicht groß sein; die Variationsbreite der Resultate beträgt höchstens 20%.

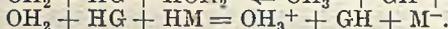
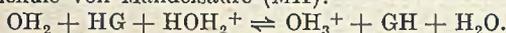
6. *Die spontane Rk. und die H⁺-Ionenkatalyse*. Unter spontaner Rk. verstehen Vf. die Rk. in reinem W. beim Minimum der Rk.-Geschwindigkeit (pH 4—6). Bezeichnet k_α die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von α -Glucose, k_β diejenige der β -Glucose, so wird die gefundene Rk.-Geschwindigkeit ausgedrückt durch $k = (k_\alpha + k_\beta) \log e$. Für die spontane Rk. wurde gefunden: $k = (5,30 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$. Die Ggw. von Neutralsalzen bis zu einer Konz. von 0,2 Mol. pro l ändert k nicht. — Der Einfluß von OH_3^+ wurde in Lsgg. von HClO_4 bestimmt. Zerlegt man die Geschwindigkeitskonstante k gemäß der Gleichung: $k = k_0 + k_{\text{OH}_3} \cdot \text{COH}$, worin k_0 die Geschwindigkeitskonstante der spontanen Rk. ist ($5,3 \cdot 10^{-3}$), so wird $k_{\text{OH}_3} = 0,145$. Der Effekt der OH_3 -Ionen ist also ihrer Konz. proportional. Auch hier ist der primäre Salzeffekt nicht nachweisbar. Versuchsfehler 3—4%. — 7. *Der Effekt einbas. Säuren und ihrer Anionen*. Die verwendeten Lsgg. waren so eingestellt, daß ihr pH zwischen 4 u. 6 lag, wodurch die Wrkg. der OH_3^+ u. OH^- -Ionen ausgeschieden wird. Eine merkliche Änderung von k ist daher nur zurückzuführen entweder auf die undissoziierten Säuren oder ihre Anionen. Es ergab sich, daß die Anionen eine recht beträchtliche katalyt. Wirksamkeit entfalten u. ihre Wrkg. proportional ihrer Konz. ist. Der Effekt, der durch die undissoziierten Säuremoll. bedingt wird, ist im allgemeinen zu klein, um deutlich hervorzutreten. Nur bei der Ameisensäure, Glykolsäure u. Mandelsäure steht er ohne Frage fest. Auch bei der Chloressigsäure scheint er aufzutreten, jedoch werden die Verhältnisse hier

Säure	$K_A \cdot 10^4$	$k_A \cdot 10^3$	$k_B \cdot 10^3$	$k_B \cdot 10^3$ ber.
Trimethylessigsäure	0,10	2,0	31,4	31,5
Propionsäure	0,14	2,1	28,1	28
Essigsäure	0,18	2,4	26,5	26,5
Phenylessigsäure	0,5	2,8	20,0	18
Benzoessäure	0,6	—	15,2	17
o-Toluolcarbonsäure	1,3	—	12,2	13
Glykolsäure	1,4	5,6	13,7	13
Ameisensäure	2,1	4,6	16,5	11
Mandelsäure	4,3	5,7	10,8	8
Salicylsäure	10,0	—	4,6	6,5
o-Chlorbenzoessäure	13	—	6,4	6,5
Chloressigsäure	15	6,8	5,4	5,5
Cyanessigsäure	35	—	3,8	4

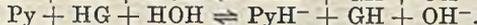
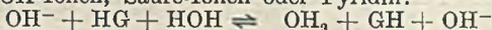
kompliziert, weil die Säurekonz. in diesem Falle so hoch gewählt werden muß, daß auch die Wrkg. der OH_3^+ -Ionen in Erscheinung tritt. Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich hier nach folgender Gleichung zerlegen: $k = k_0 + k_{\text{OH}_3} \cdot c_{\text{OH}_3} + k_B \cdot c_B + k_A \cdot c_A$. worin c_B u. c_A die Konz. der Anionen bzw. der undissoziierten Säuren bedeuten. In den meisten Fällen läßt sich diese Gleichung vereinfachen zu: $k = k_0 + k_B \cdot c_B$. In der vorstehenden Tabelle sind für die untersuchten Säuren die Werte für k_A u. k_B zusammengestellt u. verglichen mit der Dissoziationskonstante K_A der Säuren.

Der Zusammenhang zwischen k_B mit K_A wird durch folgende Gleichung gegeben: $k_B = a \cdot K_B 0,34$, worin K_B der reziproke Wert von K_A ist. Es ergibt sich hier als dieselbe Gesetzmäßigkeit, wie bei der katalyt. Zers. des Nitramids. Die in der Tabelle aufgeführten k_B -Werte (ber.) sind nach dieser Gleichung berechnet. Die Abweichung von den gefundenen Werten sind hier im allgemeinen größer als bei der katalyt. Zers. des Nitramids.

8. Die Wrkg. anderer Typen bas. Katalysatoren. Die katalyt. Wirksamkeit des Anilins konnte nicht bestimmt werden, da Nebenrkk. dieser Base mit der Glucose störend wirkten. Pyridin erweist sich als stark wirksam. $k_B = 82,2 \cdot 10^{-3}$, während das Pyridinium-Ion keine meßbaren Effekte hervorbringt. Ammoniak ist bereits eine zu starke Base, denn bei der Zerlegung der katalyt. Wirksamkeit tritt dieselbe Schwierigkeit auf, wie bei der Cyanessigsäure. Während dort die Wrkg. der OH_3^+ -Ionen störend in Erscheinung trat, machen hier die OH^- -Ionen die Best. der katalyt. Wirksamkeit von NH_3 u. NH_4^+ außerordentlich schwierig. HUDSON nimmt an, daß $k_{\text{NH}_3} = 0$ ist, wobei sich aus den Verss. von OSAKA (Ztschr. physikal. Chem. 35. 661 [1900]) für k_{OH} der unwahrscheinliche Wert 9120 ergibt. Die Zahlen OSAKAs stimmen jedoch besser zu denjenigen k -Werten, die nach folgender Gleichung berechnet sind: $k = 0,0096 + 6200 c_{\text{OH}} + 3,2 c_{\text{NH}_3}$. — Ferner wurde die Wrkg. einiger Komplexionen untersucht. Es wurde gefunden für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++}$ $k_B = 0,78$ u. für $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{++}$ $k_B = 0,41$. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ hat keinen Einfluß auf die Mutarotation der Glucose. — Für das Ion SO_4^{--} wurde gefunden $k_B = 4,0 \cdot 10^{-3}$. — Sämtliche Messungen wurden bei 18° ausgeführt. — 9. Interpretation der spontanen Rk. und des Mechanismus der Mutarotation. Vff. nehmen an, daß die Mutarotation der Glucose in rein wss. Lsg. fast ausschließlich der katalyt. Wrkg. der H_2O -Moleküle zuzuschreiben ist, denen sie die katalyt. Konstante $k_0/55,6 = 9,5 \cdot 10^{-5}$ zuschreiben. Die Frage, wie der Mutarotation zugrunde liegende chem. Vorgang im einzelnen verläuft, lassen Vff. unberührt. Bezeichnet man beispielsweise die α -Glucose mit HG, die intermediäre Aldehydform mit GH, so läßt sich die katalyt. Rk. durch die folgenden Gleichungen ausdrücken: 1. In reinem W.: $\text{OH}_2 + \text{HG} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{OH}_3^+ + \text{GH} + \text{OH}^-$. Hier wirkt also ein H_2O als Säure, ein zweites als Base. 2. Die Katalyse durch OH_3^+ -Ionen, oder durch undissoziierte Moleküle von Mandelsäure (MH):



3. Katalyse durch OH^- -Ionen, Säure-Ionen oder Pyridin:



10. Die Beziehung zwischen der Stärke und der katalyt. Wirksamkeit der Säuren und Basen. Das wesentlichste ist bereits im Abschnitt 7 gesagt. Hier findet sich

Säure	Base	K_A	k_A	k_B
OH_3	OH_2	5,6 · 10	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$
OH_2	OH^-	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
Mandelsäure	Mandelat-Ion	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Essigsäure	Acetat-Ion	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Pyridinium-Ion	Pyridin	$3,5 \cdot 10^{-6}$	—	$8,3 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^-$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	—	$7,8 \cdot 10^{-1}$
NH_4^+	NH_3	$3,2 \cdot 10^{-10}$	—	3,2
HSO_4^-	SO_4^{--}	$1,2 \cdot 10^{-2}$	—	$4,0 \cdot 10^{-3}$

nur noch eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse u. die Diskussion der Abweichungen. Die folgende Tabelle ergänzt die Tabelle im Abschnitt 7. Trägt man die $\log k_A$ bzw. k_B gegen $\log K_A$ auf, so erhält man in erster Annäherung eine gerade

Linie. (Vgl. auch Abschnitt 7.) (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2554—84. Kopenhagen, Polytechn. Inst.) OHLE.

E. J. Lush, *Die Aktivität eines Nickelkatalysators*. Naphthalin wird ausschließlich zu Tetralin hydriert, wenn es in Dampfform über den Katalysator geleitet wird. Die fl. Phase dagegen sowohl von Naphthalin, wie von Tetralin wird zu Dekalin hydriert. In diesem Falle ist unter gegebenen Bedingungen innerhalb gleicher Zeiten der H-Verbrauch unabhängig von der Zus. des Naphthalin-Tetralingemisches. Zur Erklärung kann verschiedenartige Orientierung des Naphthalinmoleküls zur Ni-Oberfläche herangezogen werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 454—56.) HELLER.

[russ.] **E. Dengin**, Anleitung zu praktischen Arbeiten in allgemeiner Chemie. Moskau u. Leningrad.: Staatsverlag 1927. (165 S.) Rbl. 1.65.

Ernst Späth, Geschichte der Chemie in Österreich. Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A.-G. 1927. (32 S.) 8°. M. 1.40.

[russ.] **E. Venus-Danilowa**, Anleitung für praktische Arbeiten in allgemeiner Chemie. Moskau u. Leningrad.: Staatsverlag 1928. (132 S.) Rbl. 1.40.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. E. van Arkel und **J. H. de Boer**, *Molekülmodelle für Verbindungen vom Typus XY₄*. (Vgl. C. 1927. I. 2389.) Vff. zeigen, daß für Moll. vom Typus XY₄ das Modell, bei welchem alle Ionen in einer Ebene liegen, immer labil ist. Nur dann ist ein Tetraedermodell stabil, wenn die Polarisierbarkeit des Zentralions eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. Wird sie überschritten, dann tritt ein pyramidales Modell auf, während unter Umständen auch trigonale Modelle möglich sind. Für das freie NH₄⁺-Ion ist die Pyramide die stabilste Form, aber der Unterschied mit dem trigonalen Modell ist so klein, daß es sehr wohl möglich wäre, daß im Krystallgitter von NH₄-Verbb. auch die trigonale Form auftritt. — Die Dissoziationsenergie des NH₄⁺-Ions wird numer. berechnet u. daraus in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten die Additionsenergie eines H⁺-Ions an NH₄ abgeleitet. Die für NH₄⁺ gefundenen Modelle besitzen ein sehr starkes Dipolmoment. Ob das freie NH₄⁺ tatsächlich ein Dipolmoment besitzt, ist nicht bekannt.

Bei C-Verbb. vom Typus XY₄ können Moll. auftreten, wobei gemäß der reinen elektrostat. Auffassung das zentrale C-Ion negativ ist. Bei diesen Verbb. ist nicht zu erwarten, daß die Y-Gruppen in einen Tetraeder sich anordnen, sondern in eine pyramidale oder in eine trigonale Anordnung. Als Beispiele werden die Verbb. C(CH₂OH)₄ u. C(NO)₄ genannt, die anscheinend einen pyramidalen bzw. trigonalen Bau besitzen. Der eigentliche Bau dieser Moll. hängt wahrscheinlich mit der starken Polarisierbarkeit des Zentralions zusammen. (Physica 7 [1927]. 354—67. Eindhoven, N. V. PHILIPS' Glühlampenfabriken.) K. WOLF.

Arthur Schleede und **Erich Schneider**, *Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Krystallstruktur von Pentaerythrit*. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 313—21. — C. 1928. I. 637.) BLOCH.

H. Tertsch, *Raumerfüllungsformen in Krystallgittern*. Eine Durchrechnung der Raumerfüllungsformen für die Halogensalze der Metalle Li bis Cs liefern zwei Typen, würfelig u. oktaeder. Ersterer gilt für das NaCl-Gitter, letzterer für das CsCl-Gitter. Rb nimmt zum Teil eine Mittelstellung ein. Die Voll. u. genauen Formen der Raumerfüllungsbereiche des gleichen Ions sind nicht völlig gleich. Während aber die Metalle an ihrem Typus mit einer gewissen Starrheit festhalten, schwanken die negativen Ionen hierin bedeutend. Der Typenwechsel vom Würfel zum Oktaeder dürfte nach Ansicht des Vf. mit der Zahl u. Verteilung der Elektronenbahnen zusammenhängen. Im Anschluß an die BOHRsche Auffassung über den Bau der Edelgase kann man eine grobe erste Vorstellung von dem Ausschere der Ionenbereiche gewinnen. Derzufolge sind bei Li, K u. Na vor allem die Oktaedernormalen durch Bahnebenen beengt, während bei Cs besonders starke Bahnvorstöße in den Würfelnormalen wahrscheinlicher sind; Rb bildet einen Übergang. Die Kugelgestalt für die Ionen scheint keinesfalls berechtigt zu sein. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 12 [1927]. 89—90.) GOTTFRIED.

F. Krüger und **E. Nähring**, *Röntgenographische Untersuchung von passiven Metallen*. Vff. untersuchen röntgenograph. Pulver von Fe (passiviert mit HNO₃) u. Ni (anod. passiviert in KOH) von einer Korngröße von 10⁻⁴—10⁻⁵ cm. In beiden Fällen treten nur die Linien der reinen Metalle, keine Oxydlinien auf, obwohl eine Oxydhaut in einer Schichtdicke von 10⁻⁹ cm noch hätte erkennbar sein müssen.

Ein Gemisch von Ni u. NiO, 50:1, gibt noch deutlich Oxydlinien. Elektrolyt. passiviertes Cr-Pulver zeigt ebenfalls keine Spur von Oxyden. Es wird daraus geschlossen, daß eine „Oxydhaut“ nicht die Passivität bedingen kann, während die Möglichkeit adsorbierter Sauerstoffs nach TAMMANN offen bleibt. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 939—48. Greifswald, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

J. J. P. Valetton, *Über die Struktur des Benitoits*. Benitoit ist der einzige Vertreter der Ditrigonal-bipyramidalen Klasse. Durch Drehkrystall-u. Spektralaufnahmen wurde gefunden $a = 6,64$, $c = 9,71$ Å $a:c = 1$ 4634. Im Elementarbereich sind zwei Moll. BaTiSi₃O₉ enthalten. Raumgruppe ist entweder D_{2h}^{3h} oder D_{3h}^4 . (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 12 [1927]. 91—92.) GOTTFRIED.

A. Schröder, *Röntgenographische Feinbauuntersuchung am Brookit und über physikalische Eigenschaften der 3 Titandioxyde*. Mit Hilfe der Laue- u. der Drehkrystallmethode wurde gefunden, daß der Elementarkörper mit der Molekülzahl $n = 8$ die Kantenlängen $d_{100} = 9,136 \pm 0,020$ Å, $d_{010} = 5,439 \pm 0,010$ Å, $d_{001} = 5,153 \pm 0,020$ Å hat. Eine eindeutige Festlegung der Raumgruppen war nicht möglich. Vf. glaubt, daß dies verursacht wird durch die sehr langsam verlaufende monotrope Zustandsänderung in Rutil, die Gitterstörungen hervorruft. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 12 [1927]. 83—84.) GOTTFRIED.

Gabriel Martin Cardoso, *Röntgenographische Feinbaustudien am Cyanit und Staurolith*. Auf dem Lauediagramm von (100) von Cyanit erscheint deutlich eine rhomb. Pseudosymmetrie. Die Richtung $[uvw]$ normal zur (100)-Fläche berechnet auf Grund des kristallograph. Achsenverhältnisses gibt abgerundet $[uvw] = [411]$. [411] bildet mit [010] u. [001] ein pseudorhomb. Achsenkreuz, bei welchem sie die Richtung der a -Achse bekommt. Durch Drehkrystallaufnahmen wurden folgende Kantenlängen gefunden: $a_0 = 7,122$, $b_0 = 7,883$ u. $c_0 = 5,650$ Å. — Anzahl der Moll. in der Elementarzelle $n = 4$. $d_{100} = 6,717$, $d_{010} = 7,575$, $d_{001} = 5,530$ Å. — Transformiert man auf die neue rhomb. Zelle, so erhält man $a'_0 = 26,868$, $b'_0 = 7,883$ u. $c'_0 = 5,650$ Å mit 16 Moll. im Elementarbereich. Im zweiten Teil berichtet Vf. über die Parallelverwachsung der Fläche (100) des Cyanits mit (010) von Staurolith bei gleichzeitigem Parallelismus der c -Achsen. Spektralaufnahmen an einem geschliffenen, verwachsenen Krystallaggregat ergeben gute Übereinstimmung der Identitätsperiode parallel [001]. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 12 [1927]. 18—20.) GOTTFRIED.

G. Menzer, *Die Krystallstruktur von Kryolithionit*. Pulveraufnahmen von Kryolithionit Na₃Li₃Al₂F₁₂ zeigen, daß die Struktur fast vollkommen die gleiche ist wie die vom Granat. Die Gitterkonstante ist $12 \cdot 10 \pm 0,025$ Å. Das raumzentrierte Gitter enthält 8 Moll. Raumgruppe ist O_h^{10} . Die Al-Atome nehmen die 16-zählige Punkt-lage [0 0 0] ein; die Na-Atome die 24-zählige Punkt-lage $[\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0]$, ebendieselbe Punkt-lage die Li-Atome mit den Koordinaten $[\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0]$. Die F-Atome besetzen das Parametertripel $[m n p] = [0,035 \pm 0,01; 0,04 \pm 0,01; 0,64 \pm 0,01]$. Aus der Gitterkonstante errechnet sich ein spezif. Gewicht. von $d = 2,79 \pm 0,02$. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 12 [1927]. 58—59.) GOTTFRIED.

Felix Machatschki, *Formel und Krystallstruktur des Tetraedrites*. Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Tetraedriten haben sehr große Ähnlichkeit mit denen der Zinkblende. Aus diesem Grund u. der Tatsache gesetzmäßiger Verwachsungen u. Parallelverwachsungen von Fahlerz u. Zinkblende wurden die zweiwertigen Metalle herausgerechnet u. angenommen, daß diese als isomorph beigemengte Sulfide vorhanden sind. Dann ergibt sich bei allen zuverlässigeren Analysen mit großer Annäherung konstant das Verhältnis $R^I:R^{III}:S = 3:1:3$. Die Auswertung des Diagramms des *Ag-Fahlerzes* von Colquechaca Bolivien ergab eine Gitterkonstante $a = 10,41$ Å, für das *Fahlerz* von Felsöbanya 10,29 Å, welche beinahe doppelt so groß ist wie die der Zinkblende (5,418 Å), was auch eine weitgehende Mischbarkeit erwarten läßt. Eine Elementarzelle enthält 8 Moll. $R_3^I R^{III} S_3$, also 56 Atome, während in einer gleich großen ZnS-Zelle 64 Atome vorhanden sind. Für die extremen Glieder ergeben sich folgende theoret. D.D. Cu₃SbS₃ 4,88, Cu₃AsS₃ 4,34, 75 Cu₃SbS₃ + 25 Ag₃SbS₃ 5,28, 75 Cu₃AsS₃ + 25 Ag₃AsS₃ 4,74. Der Tetraedrit gehört zu der hexakistetraedr. Krystallklasse. Die für die Lage der 56 Atome in Betracht kommende Raumgruppe ist T_d^3 . Angabe der Atompositionen. Der Abstand Sb-S beträgt 2,45 Å, der Abstand Cu-S 2,24 Å, der kürzeste Abstand Cu-Sb 3,25 Å u. der kürzeste Abstand Cu-Cu 3,65 Å. (Norsk geologisk Tidsskrift 10. Nr. 1. 10 Seiten Sep.) ENSZLIN.

O. Hassel, *Über die Existenz einer streng strukturtheoretisch nicht erlaubten Isomorphie höhersymmetrischer Krystalle von Hexammin-, Pentamminaquo- und Tetrammin-*

diago-Komplexen. Röntgenograph. Unterss. von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Co}(\text{CN})_6$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_6$ u. $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{Co}(\text{CN})_6$ hatten ergeben, daß die Diagramme sich nur in bezug auf die Lage der Interferenzen ein wenig unterscheiden, nicht aber verschiedene Intensitäten entsprechender Interferenzen zeigten. Vf. hatte sich schon kurz in einer früheren Arbeit (C. 1927. I. 2879) über die strukturtheoret. Schwierigkeiten bei der Deutung dieser Befunde geäußert. Falls man nämlich vermeiden will, daß in den Verb. mit 4 oder 5 NH_3 von den drei gleichartigen Punktlagen, die durch eine trigonale Drehachse miteinander übergeführt werden, die eine von $\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)$, die beiden anderen von $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})$ eingenommen werden, muß man eine bedeutend größere Elementarzelle annehmen als das Experiment ergibt. Vf. neigt zu der Ansicht, daß bei den untersuchten Substanzen die Forderungen der strengen Strukturtheorie nicht in dem Sinne erfüllt sind, daß krystallograph. gleichwertige Punktlagen immer von chem. ident. Gruppen besetzt sind. Die Substitution einer oder zweier zu demselben Co gehörigen NH_3 durch H_2O sollte nach Ansicht des Vf. ganz regellos erfolgen. Zur experimentellen Bestätigung wurden eine Reihe weiterer, ähnlich gebauter Substanzen untersucht u. zwar $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{Br}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{J}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{J}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4\text{Br}$, sowie die entsprechenden Cr-Verb. u. ferner solche, in denen S durch Se oder Cr substituiert war. Sämtliche krystallwasserfreien Salze ergaben vollkommene Übereinstimmung der Pulveraufnahmen, indem sie sich restlos durch eine kub. quadrat. Form indizieren ließen u. zwar sämtlich mit flächenzentriertem Gitter. Die Flächenzentrierung wurde durch Drehaufnahmen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{Br}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{Br}$ u. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{J}$ um die Kanten des Oktaeders u. um die Raumdiagonale bestätigt gefunden. Auch opt. Unterss. ergaben einwandfrei kub. Krystallsystem. Auch die Möglichkeit, daß das Gitter nur mit großer Annäherung flächenzentriert sein könnte, schließt Vf. auf Grund stark überbelichteter Aufnahmen aus. — In der Elementarzelle sind je 4 Moll. enthalten. Vf. diskutiert nun die Punktlagen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{J}$ u. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{J}$. Die 24 NH_3 -Gruppen sind als gleichwertig in einer 24-zähligen Lage unterzubringen. Beim Übergang zum Pentamminaquosalz müßten die 4 H_2O in eine noch unbesetzte 4-zählige Lage gebracht werden, dann wäre aber für die 20 NH_3 -Gruppen kein Platz im Gitter mehr. Hält man an der Flächenzentrierung u. dem ursprünglichen Elementarkörper fest, so muß in dieser Verb. ein strukturtheoret. nicht erlaubter Ersatz von NH_3 durch H_2O stattgefunden haben. Um den kub. Charakter der betreffenden Krystalle befriedigend zu erklären, muß man entweder annehmen, daß die Substitution regelmäßig erfolgt — in diesem Falle müßten aber die Identitätsperioden größer sein als die der angenommenen Grundzelle — oder aber, u. diese Ansicht hält Vf. für die wahrscheinlichere, die Substitution erfolgt rein statistisch. Die strukturtheoret. Schwierigkeiten, zu denen der röntgenograph. Befund der Übereinstimmung der Krystallstruktur hochsymmetr. Hexammin- u. Pentamminaquoverb. führt, sucht Vf. also in dem Umstand, daß hier die ähnlich gebauten NH_3 u. H_2O krystallograph. gleichwertige Lagen einnehmen, daß ferner die Verteilung der einzelnen NH_3 u. H_2O um ein Co-Atom herum eine rein zufällige ist, so daß die Symmetrie des Krystalls scheinbar noch die der Hexamminverb. ist. (Norsk geologisk Tidsskrift. 9 [1927]. Nr. 1. 6 Seiten. Sep.) GOTTFRIED.

C. G. Fontana, *Goldpurpur*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 153.) Setzt man zu alkal. Goldsol mit einem Geh. von etwa 0,1 g Au eine Lsg., die 6,2 g Kalialaun enthält, so erhält man rotbraune Ausflockung. Die Ausflockung wurde durch Zugabe von NH_4Cl u. NH_4OH beschleunigt. Das getrocknete rotviolette Pulver hat die Zus. Au 10,80%, Al_2O_3 66,60%, H_2O 21,61%. Pulveraufnahmen zeigten völlige Analogie mit denen des CASSIUSschen Goldpurpurs. Das Gold ist im elementaren Zustand enthalten, während das $\text{Al}(\text{OH})_3$ vollkommen amorph erscheint. Die Kantenlänge der kub. gedachten Teilchen beträgt 32,8 Å. Goldlsg. mit Zirkonsulfat gefällt, hatte getrocknet die Zus. Au 10,21%, ZrO_2 63,56%, H_2O 25,37%. Die Debyeaufnahmen dieses Produktes war ebenfalls ident. mit dem vorigen u. der des CASSIUSschen Purpurs. Kantenlänge eines Teilchens 36,8 Å. Dieselbe Goldlsg. mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ gefällt hatte die Zus. Au 11,80%, ThO_2 63,53, H_2O 24,87. Auf den Pulveraufnahmen waren keine Linien zu erkennen. Vf. glaubt das damit erklären zu können, daß die Goldteilchen vollkommen von den Thorhydroxydteilchen absorbiert sind, so daß sie kein Diagramm geben können. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 6 [1927]. 231—35. Mailand, Polytechnikum.) GOTTFRIED.

William Zachariasen, *Die Krystallstruktur von Tetramethylammoniumjodid*. Drehkrystallaufnahmen ergaben als Kantenlängen des tetragonalen $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{J} = 5,76$

u. $a = 8,03 \text{ \AA}$. Das Gitter ist einfach primitiv mit zwei Moll. in der Grundzelle. Aus den Drehkrystallaufnahmen ergab sich, daß Reflexionen von Flächen $h K 0$ ausfallen, wenn $h + K$ ungerade, u. von $h K 2$, wenn $h + K$ gerade ist. Da die Elementarzelle nur zwei Jodatome enthält, deren Reflexionsintensität weit die von N u. C überwiegt, sind diese in $0 \frac{1}{2} u$ u. $\frac{1}{2} 0 u$ mit $u \sim \frac{2}{3}$ unterzubringen, um die obigen Auslöschungen zu erklären. Werden noch mehrere Reflexionen zur Parameterbest. herangezogen, so erhält man $u = 0,390 \pm 0,015$. Die Punktlagen $0 \frac{1}{2} u$, $\frac{1}{2} 0 u$ sind in der Raumgruppe D_{2h}^{14} möglich, die infolgedessen die Raumgruppe ist, in der $N(\text{CH}_3)_4\text{J}$ kristallisiert. Dieselbe Raumgruppe war schon von VEGARD festgelegt worden. (Philos. Magazine 33 [1917]. 395.) In der Raumgruppe D_{2h}^{14} können die beiden N-Atome folgende Punkte besetzen ($0 \frac{1}{2} v$) ($\frac{1}{2} 0 v$), ($0 0 0$) ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$) oder ($0 0 \frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), zwischen denen lediglich aus Intensitätsbetrachtungen nicht entschieden werden kann. Auf Grund von krystallochem. Betrachtungen (Ähnlichkeit von $N(\text{CH}_3)_4\text{J}$ mit NH_4J , PH_4J u. $\text{P}(\text{CH}_3)_4\text{J}$) verlegt Vf. die beiden N-Atome in ($0 0 0$) u. ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$). Die acht C-Atome haben die folgenden Punktlagen: $u 0 v$; $0 u v$; $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v$; $\frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, v$; $\bar{u} 0 v$; $0 \bar{u} v$; $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}, v$; $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - u, v$ mit den Parameterwerten $u = 0,111$ u. $v = 0,083$.

In der Lage der N-Atome unterscheidet sich die Struktur des Vf. von der von VEGARD (l. c.) beschriebenen. Vom krystallochem. Standpunkt aus ist die Struktur VEGARDs nicht haltbar, obwohl seine Punktlagen ebenfalls mit den beobachteten Intensitäten im Einklang stehen, da nach dieser Struktur die Formel $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ geschrieben werden müßte, was mit der Existenz der Gruppe $N(\text{CH}_3)_4^+$ nicht vereinbar ist. In der beschriebenen Struktur betrachtet Vf. die Bindung zwischen $N(\text{CH}_3)_4^+$ u. J als heteropolare; die Konstituenten von $N(\text{CH}_3)_4^+$ dagegen werden sicherlich durch Kräfte homöopolaren Charakters zusammengehalten. — Ein Vergleich der Atomabstände von NH_4J , PH_4J , $N(\text{CH}_3)_4\text{J}$ u. $\text{P}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ ergibt, daß NH_4J nicht ganz isomorph ist mit den drei anderen Verbb. Vf. glaubt dies dem Umstand zuschreiben zu können, daß NH_4^+ sphär. Symmetrie hat, während der Eigenstruktur der Radikale PH_4^+ , $N(\text{CH}_3)_4^+$ u. $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$ eine von der sphär. Symmetrie abweichende zu sein scheint. (Norsk geologisk Tidsskrift. 10 [1927]. Nr. 1. 9 Seiten. Sep.) GOTTFRIED.

Adolf Smekal, *Notiz über die Austrittsarbeit der Glühelktroden*. Vf. sieht die von MICHEL (C. 1927. II. 1664) angegebene quadrat. Beziehung der Austrittsarbeit von Glühelktroden aus Oxydkathoden zum Abstand nächstbenachbarter Metallatome anstatt der bisher angenommenen linearen nicht als genügend begründet an. (Ztschr. Physik 46. 451—52. Wien.) R. K. MÜLLER.

G. Michel, *Erwiderung auf die vorstehende Notiz von A. Smekal*. (Vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf die Übereinstimmung der benutzten Formel mit den experimentellen Ergebnissen. (Ztschr. Physik 46. 453—54. Charlottenburg.) R. K. MÜLLER.

T. Engset, *Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen*. Schluß; vgl. C. 1927. II. 780. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 880—90. Oslo.) R. K. MÜLLER.

Fritz Kirchner, *Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen*. Der von WATSON (C. 1928. I. 157) erhobene Einwand, die vom Vf. (vgl. C. 1927. II. 1433) untersuchte Richtungsverteilung der von Röntgenstrahlen emittierten Elektronen sei stark beeinflusst durch eine vorzeitige Richtungsänderung der Bewegung des Elektrons, wird zurückgewiesen. Vf. zeigt, daß ein solcher Streuprozess weder bzgl. der Winkelabhängigkeit noch bzgl. der absol. Größe die beobachtete Richtungsverteilung erklären kann. Die Messungen von LOUGHRIDGE (C. 1928. I. 239) können als Bestätigung der Beobachtungen des Vf. angesehen werden. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 899—906. München, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜ.

Arthur H. Compton, *Röntgenstrahlen als Teilgebiet der Optik*. Vortrag: Brechung u. Reflexion von Röntgenstrahlen, Beugung von Röntgenstrahlen, die Streuung von Licht u. Röntgenstrahlen. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 530—37. Chicago, Univ.) R. K. MÜLLER.

K. C. Mazumder, *Das K-Serienspektrum des Wolframs*. Mit einem besonders empfindlichen Elektrometer gelang es Vf., die Linie $K\alpha_3$ des W ($0,218 \text{ \AA}$), die eine Ausnahme vom Auswahlgesetz darzustellen scheint, auch im W-Spektrum erster Ordnung aufzufinden. (Ztschr. Physik 46. 449—50. Kalkutta.) R. K. MÜLLER.

J. E. Mack und **J. M. Cork**, *Röntgenstrahlen K-Absorption der Elemente W (74) bis U (92) und die K-Abschirmzahl*. Es wurden Werte für die K-Absorption der Elemente 74, 76 bis 83, 90 u. 92 mitgeteilt. Die Absorption ist wahrscheinlich dem Material des Spaltes zuzuschreiben, nicht dem Durchgang der Strahlen durch den von den Spaltbacken gebildeten Spaltkeil. Es wird versucht, SOMMERFELDS Abschirmzahl

für die *K*-Schale aus empir. Daten zu bestimmen in der Annahme, daß die Abschirmzahl eine lineare Funktion der Atomzahl ist. Da diese Annahme zu negativen Werten für die „relative“ Abschirmzahl führt, wird geschlossen, daß die Formel SOMMERFELDS nicht die Krümmung der Linien in MOSELEYS Diagramm erklären kann. (Physical Rev. **30** [1927]. 741—46. Michigan, Univ.) ENSZLIN.

Axel Jönsson, *Weiteres über Intensitätsverhältnisse in der L-Röntgenreihe*. (Vgl. C. 1927. I. 2507. 2631.) Die Intensitätsmessungen an den *L*-Linien ($\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, l, \eta, \beta_2, \gamma_1$) von Mo, Rh, Pd u. Ag müssen wegen der Absorption der Antikathode korrigiert werden. Die so gefundenen Intensitäten werden mit den theoret. Voraussetzungen verglichen, die in grober Annäherung die allgemeine Abstufung richtig wiedergeben. Die Verbreiterung der Linien β_2 u. γ_1 bei Rh u. Mo dürfte durch Aufspaltung in Satelliten verursacht sein. (Ztschr. Physik **46**. 383—91. Upsala.) R. K. MÜLLER.

R. A. Rogers, *Die M-Serien-Röntgenabsorptionsspektren des Osmiums, Iridiums und Platins*. Mit Hilfe einer metall. Röntgenröhre u. eines SIEGBAHN-Vakuumspektrometers wurden die Absorptionsspektren des Os, Ir u. Pt von 3,5 Å bis 7 Å untersucht. Die Spektrogramme zeigen für Os 5 Unterbrechungen, für Ir 4 u. für Pt ebenfalls 4. Die M_β für Ir u. M_α für Pt entsprechenden Diskontinuitäten wurden nicht beobachtet. (Physical Rev. **30** [1927]. 747—54.) ENSZLIN.

E. A. Baker, *Änderung der Intensitätsverhältnisse optisch angeregter Spektrallinien mit der Intensität des anregenden Lichts*. Das von WOOD (vgl. C. 1928. I. 1144) gefundene Prinzip der Änderung der Intensitätsverhältnisse opt. angeregter Spektrallinien mit der Intensität des anregenden Lichts ist auch im Edinburgher Observatorium gefunden worden (vgl. Proceed. Roy. Soc. Edinburgh **47**. 47. Fußnote [1927]) u. wird in seiner Anwendung auf die photograph. Platte untersucht. (Nature **120** [1927]. 917 bis 918. Edinburgh, Observatory.) E. JOSEPHY.

E. Hulthén, *Über nicht kombinierende Teilsysteme in den Bandenspektren*. Vf. gibt für verschiedene Bandentypen ein neues Darst.-Schema, in dem er die Rotationszustände der Elektronenterme als vertikale Punktreihe aufträgt u. die emittierten Frequenzen durch die Punkte verbindende Pfeile bezeichnet. Es werden so in den Bandenspektren der zweiatomigen Moll. immer 2 Teilsysteme gefunden, die nur sehr schwach miteinander kombinieren u. als symm. u. antisymm. Systeme bezeichnet werden. (Ztschr. Physik **46**. 349—53. Kopenhagen, Inst. f. teoret. Fys.) R. K. MÜLLER.

Hans Kerschbaum, *Über Messungen der Leuchtdauer an den Starkeffekt-komponenten des Wasserstoffs und der negativen Stickstoffbande 4278 Å*. Aus den Schwärzungskurven wird die Leuchtdauer der Starkeffekt-komponenten der Linien H_β u. H_γ verglichen u. für alle Komponenten untereinander gleich befunden. Der durch eine Spiegelanordnung in der Flugrichtung anvisierte Strahl der negativen N_2 -Bande 4278 Å (3914 Å) wird mit 25 000 V Spannung untersucht. Die Geschwindigkeit wird für die Bande zu 3,2, für die Funkenlinien zu $3,7 \cdot 10^7$ cm/sec bestimmt, daraus errechnet sich die Leuchtdauer zu 2,54 bzw. $1,35 \cdot 10^{-8}$ sec. (Ann. Physik [4] **84** [1927]. 930—38. München, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

Jane M. Dewey, *Die Intensitäten des Starkeffekts des Heliums*. II. (I. vgl. C. 1927. I. 2166.) Die Intensitäten der neuen Linien, die in einem elektr. Feld erscheinen, können aus den Störungsquanten berechnet werden. Auf das He angewandt, kann dasselbe als gestörtes H-Atom betrachtet werden. Angabe von Berechnungen für eine Reihe von He-Linien, deren Intensitäten früher angegeben wurden (C. 1927. I. 2166). Messung der Intensitäten der Gruppen $2S - nM$ u. $2s - mn$ für $n = 4, 5$ u. 6 u. $M = S, P, D$ usw. (Physical Rev. **30** [1927]. 770—80.) ENSZLIN.

A. H. Poetker, *Die Infrarotstrahlung des Stickstoffs*. (Vgl. C. 1928. I. 159.) Die Unters. des infraroten Teils der ersten positiven Gruppe der *N*-Banden mit Thermokreuz u. Prisma ergab eine Ausdehnung derselben bis $1,5 \mu$. Die allgemeine Hauptstrahlung entsprechend der 0., +1. u. +2. Ordnung wurde in Einzelbanden zerlegt. Ihre beobachteten Maxima fallen in die aus den Schwingungsrichtungen dieser Gruppen berechneten Lagen. Die Aufnahmen wurden zwecks höherer Genauigkeit zwischen 7500 u. 9000 Å mit einer Dispersion von 9 Å pro mm auf Neocyaninplatten ausgeführt. Die gemessenen Linien u. Banden sind in Tabellen aufgeführt. Die neuen Werte führten zu einer endgültigen Best. der Schwingungszahlen, wie sie vorläufig von BIRGE gegeben waren, nach der die niedrigste Größenordnung nicht berücksichtigt u. die anderen Schwingungszahlen um 1 vermindert werden müssen. Die Wellenlängen des Sauerstofftriplets λ 9265 betragen: 9265,67, 9262,61 u. 9260,31. (Physical Rev. **30** [1927]. 812—24.) ENSZLIN.

John D. Shea, *Die Struktur der Swan-Bande*. Tabellar. Angabe der Häufigkeit der Linien u. quantentheoret. Auswertung der Ergebnisse. (Physical Rev. **30** [1927]. 825—43.) ENSZLIN.

J. H. Abbink und H. B. Dorgelo, *Das Spektrum von Krypton und Xenon im äußersten Ultraviolett*. (Vgl. C. 1927. I. 2272.) Vff. untersuchten Kr u. X mit Hilfe eines Vakuumgitterspektrographen im äußersten Ultraviolett u. zwar im Wellenlängengebiet 1500 bis 500 Å.-E. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. Außer den Resonanzlinien wurden noch einige Linien der „ersten“ Spektren des Kr u. X gefunden u. noch viele andere Kr- u. X-Linien. Verschiedene von TAYLOR (C. 1927. I. 2038) den Kr-Spektren zugeordneten Linien müssen nach Ansicht der Vff. dem X zugeschrieben werden. Aus den Aufnahmen werden die Ionisierungsspannungen der Gasen abgeleitet: für Kr 13,9 V; X 12,0 V. (Physica **7** [1927]. 343—53. Eindhoven, PHILIPS' Glühlampenfabriken.) K. WOLF.

Robert S. Mulliken, *Elektronenzustände und Struktur des Bandenspektrums in zweiatomigen Molekülen*. VI. Theorie der Intensitätsbeziehungen für Fall b der Doublettzustände. Besprechung der CH-Banden λ 3900, 4300. (V. vgl. C. 1927. II. 2263.) (Physical Rev. **30** [1927]. 785—811.) ENSZLIN.

S. Piña de Rubies, *Neue Manganlinien im Bogenspektrum und dessen Berichtigung zwischen 2500 und 2300 Å*. Die von Vf. u. DORRONSORO (C. 1927. II. 2492) gefundenen Mn-Linien zwischen 2500 u. 2300 Å wichen von denen von FUCHS (C. 1915. I. 779) teilweise ab. Diese Differenz beruht darauf, daß sie 22 neue Linien erhielten, während 20 Linien, die FUCHS dem Mn zuschrieb, dem Fe u. Ni zugehören. Das Mn-Spektrum in dem genannten Gebiet wird berichtigt. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **25** [1927]. 494—502. Madrid, Lab. Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

R. J. Lang, *Über die Spektren des Galliums, Germaniums und Indiums*. Die Funkenspektren von Ga, Ge u. In im Ultraviolett wurden mit einem Vakuumspektrographen aufgenommen. Die Serien Ga III u. Ge IV wurden nachgemessen u. einige neue Linien entdeckt. Die Serienspektren Ga II, Ge III u. In II wurden in Multipletts zerlegt ($4^3P - 5^3S$, $4^3P - 4^3D$, $4^3P - 4^3P'$ u. $4^1S - 4^1P$). (Physical Rev. **30** [1927]. 762—69.) ENSZLIN.

Gustav F. Hüttig und Hans Kükenthal, *Studien zur Chemie des Wasserstoffs*. VII. Die Dichten, Brechungsexponenten und Lichtabsorptionen konzentrierter wäßriger Chlorwasserstofflösungen. (VI. vgl. C. 1927. I. 2060.) In Verfolg der früheren Verss. mit Li-Halogeniden werden in genau angegebener Weise HCl-Lsgg. verschiedener Konz. u. größter Reinheit hergestellt u. für diese die D., das scheinbare Mol.-Vol., der Brechungsexponent u. die scheinbare Mol.-Refr. bestimmt, wobei nirgends Maxima oder Minima auftreten. Die Größe der Lichtabsorption wird durch den Extinktionskoeffizienten u. seinen log bestimmt, in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Für Wellenlängen über 2900 Å ist die Absorption sehr gering u. wächst dann stark bei Wellenlängen unter 2300 Å. Unterss. an wss. HBr-Lsgg., wobei besonders D. u. Lichtbrechung gemessen wurden, lassen nicht auf Hydratbildg. schließen. Neuerliche Verss. an LiCl-Lsgg. ergaben selektive Absorption. Zur Feststellung von Kontraktionen bei LiBr-Lsgg. wurde der Wert α (eine Funktion von Konz. u. D.) für verschiedene N (Anzahl Moll. H₂O auf 1 Mol. LiBr) u. $\alpha/\lg N$ bestimmt, wobei sich bei $\lg N = 0,76$ (N etwa = 5,8) ein Maximum für α zeigte. Eine früher durch Irrtümer entstellte Tabelle (HÜTTIG, KELLER, C. 1926. I. 590) für LiCl wird richtiggestellt. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 14—18. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.) BERL.

Otto Schönrock, *Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene gelöster Substanzen*. Im Anschluß an eine Arbeit von PFLEIDERER (C. 1927. I. 239) weist Vf. darauf hin, daß die VERDEtsche Mischungsregel zur Best. der magnet. Drehung einer gel. Substanz vielfach in einer unrichtigen Formel angewandt wird. Die im Lehrbuch von KOHLRAUSCH richtig angegebenen Formeln werden unter Benutzung der VERDEtschen Konstanten abgeleitet u. einige falsch berechnete Beispiele der Literatur berichtigt. (Ztschr. Physik **46**. 314—26. Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanst.) R. K. MÜLLER.

Fritz Weigert und Manfred Nicolai, *Zur Photochemie des Chlors*. Vff. berichten von Verss. zum Nachw. einer isochromat. Fluoreszenz in vollständig trockenem u. reinem Chlor. Als Anzeigeelement wurde ein BUNSEN-ROSCOE'sches Aktinometer verwendet, das in einem engen Strahlenkegel mit der Hg-Lampe belichtet wurde. In den Strahlengang konnte an verschiedenen Stellen ein Chlorfilter eingeschaltet werden, u. es wurde erwartet, daß die HCl-Bldg. durch die Streustrahlung vergrößert wurde,

wenn das Chlorfilter nahe vor dem Bestrahlungsgefäß stand. Statt dessen wurde der entgegengesetzte Effekt beobachtet: die durch das Aktinometer angezeigte Intensität war um so größer, je näher sich das Filter der Lichtquelle befand. Kontrollvers. mit einem dem Chlorfilter entsprechenden Luftrohr ergaben bei den verschiedenen Stellungen des Rohrs die gleichen Indexverschiebungen. Ebenso konnte durch Vers. mit Chromatfiltern bestätigt werden, daß die Absorption des Chlors in der Nähe der Lichtquelle kleiner ist als in größerer Entfernung, daß also für Chlor (bei genügender Lichtstärke) das *Lambertsche Gesetz* nicht gültig ist. Dies hat zur Folge, daß in der angegebenen Anordnung das Auftreten der Fluorescenzstrahlung nicht bewiesen werden kann. Vff. weisen darauf hin, daß gerade das Auftreten des *Buddeeffekts*, das am deutlichsten für das Auftreten einer Strahlung bei trockenem Halogen zu sprechen scheint, wohl auch eine andere Deutung zuläßt: die vorliegenden Vers.-Ergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, daß innerhalb der Gasphase nur vollkommen elast. Stöße vorkommen u. daß erst beim Auftreten auf die Gefäßwand das absorbierte Energiequant in therm. Energie umgewandelt wird. (Ztschr. physikal. Chem. **131**. 267—77. Leipzig.) LESZ.

Emil Baur, *Versuche zur Reduktion der Kohlensäure im Licht*. Vff. versucht vergeblich, eine photochem. Red. der Kohlensäure nachzuweisen. Bei der Wahl der Vers. ging Vff. von der Auffassung der photochem. Sensibilisation als mol. Elektrolyse aus. Zunächst wurde bei der üblichen Anordnung zur elektrolyt. Darst. der *Perkohlensäure* Anode u. Kathode ohne Diaphragma gegenübergestellt: an der Kathode war kein Formaldehyd nachzuweisen. Ebenso mißlang die Red. von NaHCO_3 durch Na-Amalgam, Mg oder Dewardalegierung. Bei der Belichtung wss. Lsgg. von *Harnstoff*, *Cyanamid* u. *KCN* zusammen mit gebräuchlichen Sensibilisatoren, ebenso bei der Belichtung von FeCO_3 , $\text{U}(\text{CO}_3)_2$ u. *Permutiten* fielen alle Prüfungen auf Oxalsäure, Ameisensäure, CO oder Formaldehyd negativ aus. Auch die Anfärbung von *Magnesia alba* mit Eosin, Rhodamin, Nigrosin, Phosphin, Chinin u. Chlorophyll, u. ebenso die Herst. von Farblacken führte zu keinem Ergebnis. Vers. mit gebundenen Carbonationen (an β -Resorcylsäure, *Phloroglucincarbonsäure*, *Gallussäure* u. deren Salzen) ergaben ebenso wie Vers., bei denen die zu reduzierende Carboxylgruppe selber Bestandteil des lichtempfindlichen Farbstoffs war (an *Gallocyanin*, *Pseudopurpurin* u. einem Azofarbstoff aus Anilin u. β -Resorcylsäure) negative Ergebnisse. — Bei der *Auskrystallisation* von β -Resorcylsäure mit *Rhodamin* aus wss. Lsg. wurden völlig homogen durchfärbte Krystalle in Form rhomb. Tafeln erhalten. (Ztschr. physikal. Chem. **131**. 143—52. Zürich, Physik.-chem. Lab. d. Eidgen. T. H.) LESZYNSKI.

Edward Milton Little, *Ionisationsausbeute des ultravioletten Lichts in Cäsiumdampf*. Korrektur einer Tabelle aus *Physical Rev.* **30**. 104 (C. 1927. II. 1793). (Physical Rev. **30** [1927]. 963—64.) ENSZLIN.

J. Eggert, *Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäureester*. (Vgl. C. 1927. II. 788.) Folgende Rkk. werden studiert: 1. Maleinsäure + Brom + $h\nu$ = Fumarsäure + Brom, 2. Maleinsäure + Brom + $h\nu$ = Dibrombernsteinsäure, 3. Fumarsäure + Brom + $h\nu$ = Dibrombernsteinsäure, u. zwar mit bezug auf die Quantenausbeute φ = Anzahl umgelagerter Moll./Anzahl absorbierter Quanten, bzw. α = Anzahl addierter Brommoll./Anzahl absorbierter Quanten, unter möglichst weitgehender Änderung aller Versuchsbedingungen. Statt der freien Säuren wurden meist die Ester verwendet, die sich mit CCl_4 als indifferentem Verdünnungsm. unbegrenzt mischen lassen. Variiert wurden die Esterkonz. $[E]$, die Strahlungsintensität I , die Temp. t , die Bromkonz. $[\text{Br}_2]$ u. die Lichtwellenlänge ($bl = 436 \mu\mu$, $gr = 547 \mu\mu$, $uv = 365 \mu\mu$). Beim *Maleinsäureäthylester* ist φ unabhängig von $[E]$, I u. $[\text{Br}_2]$, dagegen abhängig von t ; im Blau sind die Absolutwerte größer als im Grün, u. zwar gilt $\varphi_{bl}/\varphi_{gr} = 1,9$. Ferner ist bei dem genannten Ester u. ebenso beim *Fumarsäureäthylester* α unabhängig von $[E]$ u. I , dagegen abhängig von t u. proportional $[\text{Br}_2]$; $\alpha_{bl}/\alpha_{gr} = 2$. Die *Methylester* verhalten sich bei hohen Konz. wie die Äthylester; bei niedrigen Konz. dagegen nehmen φ u. α ab mit sinkendem $[E]$ u. wachsendem I . Für die *Methylester* ist $\varphi_{bl}/\varphi_{gr} = 2,3$ u. $\alpha_{bl}/\alpha_{gr} = 1,9$. Bei der *freien Maleinsäure* in wss. Lsg. zeigt φ dieselbe Abhängigkeit von den in Rede stehenden Bedingungen wie bei den *Methylestern*; nur ist $\varphi_{uv}:\varphi_{bl}:\varphi_{gr} = 5:4:1$. — Bei 21° , $[\text{Br}_2] = 0,1$ -n. u. Verwendung von blauem Licht ist für die Äthylester $\varphi = 295$, $\alpha = 8$, für die *Methylester* $\varphi = 430$, $\alpha = 11$ u. für *Maleinsäure* $\varphi = 430$. Diese Versuchsergebnisse werden auf Grund folgender Annahme gedeutet: Infolge der quantenhaften Lichtabsorption wird Br_2 in Atome aufgespalten. Trifft ein Br-Atom auf Maleinester, so bildet diese Begegnung so oft den Anstoß zu einem Übergang der maleinoiden Form in die fumaroide, bis das

Br-Atom einmal unter Bldg. eines relativ beständigen Radikals E Br von einem Ester-mol. festgehalten wird. (Dies Radikal kann dann durch Aufnahme eines zweiten Br oder durch Vereinigung mit einem gleichen Radikal in eine gesätt. Verb. übergehen.) Die Reaktionskette enthält beim Äthylester etwa 150 Einzelvorgänge bei 21°. Ein bei der vorübergehenden Begegnung von Br u. E gleichzeitig auftretendes Br₂-Mol. wird zu Dibrombernsteinsäure gebunden. Beim Fumarester kann nur diese letzte Rk. vor sich gehen, da die Rückverwandlung in Maleinester endotherm ist. Für die Annahme der photochem. Bldg. von Br-Atomen spricht auch die Beobachtung, daß im Gasraum belichtetes Brom auf die im Dunkeln befindliche wss. Methylsterlsg. einwirken kann. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 542—45. Berlin-Friedenau.) STAMM.

F. Wachholtz, *Die Umwandlung von Malein- in Fumarsäure durch Bromatome*. Um festzustellen, ob die photochem. Einw. von Brom auf die Ester der Maleinsäure u. der Fumarsäure durch die Annahme primärer Bldg. von Br-Atomen gemäß der Gleichung $Br_2 + h\nu = 2 Br$ erklärt werden kann (vgl. vorst. Ref.), wurde die Einw. chem. erzeugter Br-Atome auf die Umwandlungsrk. geprüft. Tatsächlich führt Red. von $HBrO_3$, $HOBr$ oder Br_2 in schwefelsaurer Lsg. durch Na_2SO_3 , Na_2S , J_2 , $K_4[Fe(CN)_6]$, Zn , $SnCl_2$ u. besonders $FeSO_4$ bei Ggw. von Maleinsäure zu wechselnd guten Ausbeuten an Fumarsäure. Die durch Licht induzierte u. die chem. induzierte Umwandlung Maleinsäure + Br \rightarrow Fumarsäure + Br werden quantitativ miteinander verglichen. Das Verh. des Systems H_2SO_4 (1 m)-Maleinsäure (10% ig.)- Br_2 (0,1 m) im Licht stimmt prinzipiell völlig überein mit dem an Maleinsäuredimethylester von EGGERT (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen Befund; die Quantenausbeute für die Lichtwellenlänge $\lambda = 436 m\mu$ bei 21° ist $\varphi = \text{Fumarsäuremoll.}/h\nu = 430$. Die Red. von Br_2 durch $FeSO_4$ nach der Gleichung $Br_2 + Fe^{2+} = Br + Fe^{3+} + Br'$ in Ggw. von Maleinsäure liefert eine Ausbeute $\vartheta = \text{Fumarsäuremoll.}/Br\text{-Atome} = 10\,000$. Dabei ist ϑ prakt. unabhängig von der Konz. der Reaktionsteilnehmer, solange die Fe^{2+} -Konz. $< 10^{-5}$ ist. Aus einem Vergleich der Größen φ u. ϑ ergibt sich die Ausbeute der Rk. $Br_2 + h\nu = 2 Br$ zu $1/50$ für wss. Lsg. u. $\lambda = 436 m\mu$; diese geringe Ausbeute ist zu erklären durch die nach der Br-Atom-bldg. meist eintretende Rekombination der Atome. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 545—47. Berlin.) STAMM.

Peter Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. 3. Aufl. Berlin: J. Springer 1928. (VII, 357 S.) 8°. = Struktur d. Materie in Einzeldarstellgn. 6. M. 24.—; Lw. M. 25.20.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Richard v. Dallwitz-Wegner, *Über Kontaktelektrizität, Thermoelektrizität und Kohäsionsdruck*. Vf. zeigt, daß es einen auf feste Körper u. Fl. lastenden Kohäsionsdruck K at geben muß, wenn die Moll. der Stoffe sich gegenseitig anziehen, daß er von der Temp. der Stoffe abhängig ist u. seinen Ursprung in Vorgängen in der Oberflächenschicht der Körper hat. Er läßt sich aus der Gleichung $K = 84,1 \gamma/M (t + 1/\delta)$ berechnen, worin γ die Dichte, M das Mol.-Gew., t die Temp. u. δ der kub. Ausdehnungskoeffizient ist. K hat Werte zwischen 31 444 (Hg) u. 12 982,321 at (Diamant) u. geht der Härte der Stoffe parallel. Wenn sich verschiedenartige Körper mit ihren Oberflächen berühren, so wird K an den Berührungsf lächen entsprechend modifiziert unter physikal. Erscheinungen, von denen die in Thermo-, Gas- u. gewöhnlichen Elementen miteinander verwandt sind. Ist DK_0 die Differenz von K für 2 Stoffe bei 0°, DK_t bei t °, ferner ΔK die Differenz der K zwischen einer höheren u. niedrigeren Temp. für einen Stoff, so gilt: $V = 10^{-5} [\sqrt{DK_0} - \sqrt{DK_t} + 2(\sqrt{\Delta K} - \sqrt{\Delta K'})]$ für die Spannung eines Thermoelements an 2 Stoffen. Die schlechte Übereinstimmung der so berechneten Werte mit den gefundenen dürfte an der Unsicherheit der letzteren liegen. Obige Erscheinungen scheinen geeignet zu sein, gewisse kolloide Erscheinungen durch neue physikal. Gesichtspunkte zu erhellen. (Ztschr. Elektrochem. 34. 42—49. Heidelberg.) BERLITZER.

K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken, *Refraktometrische Aussagen über den Zustand starker Elektrolyte in konzentrierten Lösungen*. Bei der Aufstellung der Theorie interionischer Kräfte durch BJERRUM, DEBYE, HÜCKEL u. andere hatte man die Annahme völliger Dissoziation der starken Elektrolyte zugrunde gelegt. Man kann infolge der Wrkg. interion. Kräfte in sehr verd. Lsgg. den undissoziierten Anteil zu etwa 1% annehmen, doch ist auch bei stärker konz. Lsgg. die Annahme einer auch

nur prakt. vollständigen Dissoziation wohl nicht berechtigt. Das Zusammentreten von Atomen von Moll. ist von einer Änderung der Refr. begleitet u. da letztere bei Konzentrierung der Lsgg. eintritt, kann man sie durch Entstehung von Kombinationen entgegengesetzt geladener Ionen erklären, die in unmittelbarer Berührung miteinander stehen. Vff. haben für zahlreiche Neutralsalze den Zusammenhang zwischen Konz. u. Änderung der Refr. als einfach linear festgestellt. Bei völliger Dissoziation setzt sich die Refr. der Lsgg. additiv aus den Refr. des W. u. der freien, gel. Ionen zusammen. So lassen sich die berechneten Werte für die Refr. der einzelnen Ionen angeben. Die Vers.-Ergebnisse werden eingehend diskutiert u. die Winkel der verschiedenen Geraden eines Schaubildes (Abszisse Konz., Ordinate Refr.) zur Abszissenachse besonders im Hinblick auf Ladung u. Deformierbarkeit der Ionen zu erklären gesucht. Die Mol.-Refr. von H_2SO_4 verschiedener Konz. wird in einer besonderen Vers.-Reihe festgelegt, der Verlauf der Kurve besprochen u. der Einfluß des Rückgangs der Dissoziation des Elektrolyten diskutiert. Der undissoziierte Anteil läßt sich so nicht quantitativ bestimmen. Für eine 5-n. Lsg. von $LiCl$ wird er unter bestimmten Voraussetzungen zu 0,05 geschätzt, in gleicher Größenordnung mit einem von NERNST durch Betrachtung der Verd.-Wärme für eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von $NaCl$ gefundenen Wert. Es läßt sich also durch opt. u. thermochem. Verff. in Lsgg. starker Elektrolyte der undissoziierte Anteil immerhin nachweisen. Alle Elektrolyte sind wieder unter einem einheitlichen Standpunkt zu betrachten, es läßt sich keine scharfe Grenze zwischen vollständig u. unvollständig dissoziierbaren ziehen, auch die BJERRUMSche Annahme von Ionenassoziation wie auch die Unterscheidung einer elektrostat. u. chem. Wrkg. der Ionen durch HANTZSCH führt zu keiner strengen Trennung. (Ztschr. Elektrochem. 34. 1—10. München, Akad. d. Wiss.)

BERLITZER.

Alfred Coehn und Robert Schnurmann, Freie Raumladungen in Elektrolyten. Verwendet man in den von COEHN u. NEUMANN (C. 1924. I. 1898) beschriebenen Verss. an Stelle des glatt abgeteilten Glasrohres zur Führung der Punktelektrode ein zu einer Spitze ausgezogenes Rohr, dann erhält man, z. B. bei Anwendung als Anode in 0,001—0,01-n. H_2SO_4 , eine „Rückstrahlung“ der Gasblasen. Diese Erscheinung wird dahin erklärt, daß die in dem hohen Feld der Punktelektrode stark beschleunigten Ionen die Gasblasen mitreißen. Das Auftreten freier Raumladungen in der Lsg. hängt ab von der Anzahl der in der Fl. enthaltenen Ionen, von der Differenz der Ionenbeweglichkeiten u. von der Größe der Änderung des Potentialabfalls in der Lsg. Als „krit. Konz.“ bezeichnen Vff. die Maximalkonz., bei der noch Rückstrahlung in Lsgg. bei 20° mit 440 V in Erscheinung tritt; sie ist von der Differenz der Ionenbeweglichkeiten stark abhängig, wie am Beispiel der Alkalihydroxyde gezeigt wird. Die obere Konz.-Grenze für das Auftreten der Rückstrahlung kann durch Erhöhung der Spannung oder durch Erhöhung der Temp. erreicht werden, wobei die Temp.-Empfindlichkeit ziemlich scharf ist. Es werden Messungen an H_2SO_4 verschiedener Konz. beschrieben. Eine photograph. Registrierung der Geschwindigkeit der Gasblasen u. damit der Ionen gab nur ungenaue Werte, während es besser gelang, den Unterdruck (Saugwrkg.), den die an der Punktelektrode beschleunigten Ionen bewirken, manometr. zu messen. (Ztschr. Physik 46. 354—73. Göttingen, Inst. f. phys. Chem.)

R. K. MÜLLER.

E. Liebreich, Zur Frage der Wertigkeit des Chroms bei seiner Abscheidung aus wäßrigen Lösungen der Chromsäure. Vff. nimmt Bezug auf die Arbeiten von SCHTSCHERBAKOW u. ESSIN (C. 1927. II. 1128) u. widerlegt auf Grund der von diesen gegebenen Tabellen, daß sich das Cr elektrolyt. immer in der 3-wertigen Form abscheidet, dies trifft nur bei Lsgg. mit abnorm hohem H_2SO_4 -Geh. zu. Bei Zugabe eines 3-wertigen Cr -Salzes (Sulfat, Alaun) scheint die Abscheidung schwankend aus dem 2- oder 3-wertigen Ion oder aus beiden zu erfolgen, bei Zugabe nicht zu großer Mengen reiner H_2SO_4 jedoch nur aus dem 2-wertigen Ion. Dies beweist auch der Verlauf der Reduktionskurve, die einen Verbrauch von H_2 zur Red. von Cr^{+++} zu niedrigeren Oxyden angibt. (Ztschr. Elektrochem. 34. 41—42.)

BERLITZER.

E. Liebreich und W. Wiederholt, Zur Frage der kathodischen Überspannung. Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1925. I. 1567) wurden die Strompotentialkurven von Cu , Ag , Au , Pt u. Pd sowie $Kohle$ u. $Graphit$ in 0,02-n. H_2SO_4 u. HCl , von Cu u. Ag auch in 0,02-n. $NaOH$ bestimmt. Alle untersuchten Metalle zeigten eine kathod. Aktivierungsperiode kurz vor der sichtbaren H_2 -Entw., gekennzeichnet durch einen verlangsamen Anstieg der Kurve. $Kohle$ zeigte diese Aktivierungsperiode nicht,

Graphit nur in ganz geringem Maße. Aus den Beobachtungen folgt, daß der Zusammenhang zwischen Aktivierung u. *Überspannung* an der Kathode bei Metallen darin besteht, daß die sich während der Aktivierungsperiode bildenden Hydroxyde oder bas. Salze eine dünne Deckschicht bilden u. die Entw. des H₂ mechan. oder durch Verbrauch des H zu Red.-Arbeit verzögern. Die *Überspannung* ist somit bei den Metallen im wesentlichen auf die Bldg. von Deckschichten zurückzuführen. Die Ursache der Aktivierung ist vermutlich in einer Okklusion bzw. Adsorption des ersten entladenen H₂ zu suchen, in deren Folge das Metall mit den in der engsten Umgebung der Kathode im Überschuß vorhandenen OH-Ionen Verbb. eingeht. Bei Kohle scheint die Ursache der *Überspannung* die Bldg. von KW-stoffen u. die Okklusion dieser Gase u. des H₂ zu sein. Die kathod. *Überspannung* steht in enger Beziehung zu der Fähigkeit der Metalle, sich mit einer mehr oder weniger gut abdichtenden u. unter Umständen passivierenden Deckhaut zu überziehen, woraus sich ihre Bedeutung für die Korrosionsforschung ergibt, denn es zeigte sich an der photogr. Vergrößerung eines 11 Tage lang als Kathode benutzten Ag-Drahtes eine starke Korrosion, die durch chem. Wrkg. entstanden sein dürfte. (Ztschr. Elektrochem. 34. 28—41. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.) BERLITZER.

P. Walden und **H. Ulich**, *Die ersten Dissoziationskonstanten von s-Diphenylguanidin und p-Phenylendiamin*. Da wegen der geringen Löslichkeit des techn. wichtigen *symm. Diphenylguanidins* u. der schweren Benetzbarkeit andere Methoden versagten, wurde die 1. Dissoziationskonstante nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Die Vers.-Anordnung wird genau beschrieben, u. gestattet, die Konstante auch in sehr verd. u. ionenarmen Lsgg. zu ermitteln. Der Einfluß der möglichen Fehlerquellen (CO₂-Geh. der Lsg., elektrostat. Anziehung der Ionen u. die Aktivitätskoeffizienten) kann vernachlässigt werden. Die Konstante war $(8,19 \pm 0,65) \cdot 10^{-5}$. Sie wurde ebenso bei *p-Phenylendiamin* zu $(1,30 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$ bestimmt. (Ztschr. Elektrochem. 34. 25—28. Rostock, Univ.) BERLITZER.

M. Centnerszwer, *Katalytische Erscheinungen bei der Auflösung des Aluminiums*. (Vgl. C. 1927. I. 2965.) Es wird festgestellt, daß diejenigen Metalle, die die H₂-*Überspannung* erniedrigen, in Berührung mit Al dessen Auflösung in HCl beschleunigen. Es wird das Verh. der folgenden Kontaktstoffe untersucht: Pt, Au, Hg, Ni, Fe, Sb, Te, PbS, Cr, Ag, Cu, Bi, Pb, Tl, MnO₂, C (Elektrodenkohle), As, Sn, Cd, Se, Zn, Mn u. Mg. Die Metalle wirken in derselben Weise in galvan. Kombinationen vom Typus: Al-Säure-(Fremdmetall + H₂). Bei der Unters. derartiger Kombinationen werden für den quantitativen Vergleich brauchbare Resultate gewonnen. Die „Aktivierung“ des Al besteht in der Weglösung der passiven Oberflächenschicht. In H₂SO₄ ist Al so stark „passiv“, daß es nicht einmal durch Pt aktiviert werden kann; zur allmählichen Aktivierung genügt aber die Ggw. einer geringen Menge von Cl-Ionen. Die Ggw. von Br-Ionen wirkt in derselben Weise, allerdings bedeutend schwächer. Die Unters. der Wrkg. von Metall-Ndd. auf die Lösungsgeschwindigkeit des Al führt zu dem Ergebnis, daß die Aktivität des Al in H₂SO₄ so gering ist, daß sogar eine Erniedrigung der H₂-*Überspannung* auf 0 Volt die Rk. nicht bewirken kann. Die Wrkg. des Hg ist von der der anderen Metalle grundsätzlich verschieden. Amalgamiertes Al löst sich in 1-n. HCl mit einer 25-mal größeren Geschwindigkeit auf als nicht amalgamiertes Metall. Da die Zelle: Al-HCl-Hg stromlos bleibt, darf als ausgeschlossen gelten, daß die beschleunigende Wrkg. des Hg auf der Ausbildg. von Lokalelementen beruht. Vf. sieht im Hg einen *Katalysator* für die Einstellung des inneren Gleichgewichts. (Ztschr. physikal. Chem. 131. 214—25. Riga, Physikal.-chem. Lab. d. Lettland. Univ.) LESZYNSKI.

G. Devoto, *Das theoretische Potential der Erdalkalimetalle*. Da die Potentiale der Erdalkalimetalle in wss. Lsg. noch nicht eindeutig festgestellt wurden, werden sie auf thermodynam. Grundlage errechnet u. hierzu der 2. Wärmesatz $A = U - T\Delta S$ u. das NERNSTsche Theorem $\lim_{T=0} S = 0$ benutzt. Für Ca wurden die Werte für U u. für S mit Zuhilfenahme der 2 Gleichungen $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Ca}(\text{OH})_2$ u. $\text{C}(\text{Graphit}) + \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{Ca} = \text{CaCO}_3$ u. hieraus das Potential zu 2,888 u. 2,906 V \pm 0,02 V errechnet. Für Ba u. Sr wurden die Werte von 2,956 (Ba) u. 2,945 (Sr) V mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,05$ V aus den Fluoriden berechnet, hierfür wurde als Wert für Fluor 2,80 V eingesetzt. Aus der Gleichung $\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$ ließ sich das Potential des Mg zu 2,353 V \pm 0,05 V bestimmen. Durch diese Messungen werden die bisher aufgestellten Spannungsreihen stark verändert. Die Werte für Ba u. Sr stimmen mit den von CAMBI u. DEVOTO (C. 1928. I. 884)

durch direkte Messung gefundenen ziemlich überein. (Ztschr. Elektrochem. 34. 19—22. Mailand, Univ.) BERLITZER.

G. Borelius, *Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Metalle als Probleme der freien Weglänge*. Vf. leitet die elektr. u. die Wärmeleitfähigkeit in Metallen von der freien Weglänge ab u. zerlegt sowohl den elektr. wie den Wärmewiderstand in zwei additive Anteile, den Widerstand des Einkrystals u. einen Zusatzwiderstand, der von Fremdatomen, Störungen im Gitter u. mechan. Bearbeitung abhängt: $\rho = \alpha S_t + \alpha S_k$ u. $wT = \beta S'_t + \beta S'_k$. Es läßt sich aus dieser Annahme zusammen mit den Erfahrungen von GRÜNEISEN u. GOENS (C. 1927. II. 1933) das „Gesetz der isothermen Geraden“ ableiten, das $S_k = S'_k$ u. ferner bei gegebener Temp. $S'_t > S_t$ ergibt. Die bei tiefen Temp. häufigsten Energieumsetzungen beeinflussen die für die Elektrizitätsleitung maßgebenden Elektronenbewegungen nicht, wodurch sich der Gegensatz zwischen der elektr. Supraleitfähigkeit u. der n. therm. Leitfähigkeit bei tiefsten Temp. erklären läßt. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 907—14. Stockholm.) R. K. MÜLLER.

J.-M. Schmidt, *Die elektrische Leitfähigkeit von Berylliumchlorid und -bromid in einigen wasserfreien organischen Lösungsmitteln*. (Vgl. C. 1927. I. 977.) Es wird die Leitfähigkeit von BeCl_2 in Methylalkohol, A., Amylalkohol u. Pyridin u. von BeBr_2 in Äthylbromid gemessen. Alkylalkohol verwandelt sich bei Zusatz von BeCl_2 sofort in eine schwarze, teerige M. Reines BeBr_2 wurde durch Einw. eines H_2 - Br_2 -Stroms auf BeCl_2 (im elektr. Ofen hergestellt) bei 1000—1100° u. mehrfache Sublimation gewonnen. Löslichkeit (ca. 20°) von BeCl_2 (g/l): Methylalkohol 256,7; A. 151,1; Amylalkohol 153,6; Pyridin 133,3. Die Löslichkeit von BeBr_2 in Äthylbromid ist sehr gering (ca. 1 g/l) u. wird durch Ggw. von NaBr nicht verändert, obwohl die spezif. Leitfähigkeit der an beiden Salzen gesätt. Lsg. beträchtlich größer ist als die Summe der spezif. Leitfähigkeiten der einzelnen gesätt. Lsgg. Die $\mu_v - \sqrt{v}$ -Kurve von BeCl_2 in Methylalkohol, Amylalkohol u. Pyridin setzt sich aus 2 geradlinigen, zu einander fast rechtwinkligen, durch ein kurzes gekrümmtes Stück getrennten Teilen zusammen; bei A. geht sie bei $v \approx 100$ durch ein Maximum. Für BeCl_2 in Methylalkohol zeigt die $\mu_v - \log v$ -Kurve ebenfalls Andeutung eines Maximums bei $v \approx 275$. Bei den Methylalkohol- u. A.-Lsgg. gilt die Regel von WALDEN: $\varepsilon \sqrt{v_{\text{Min}}} = \text{const.}$ Vf. schließt, daß die beiden geradlinigen Kurvenstücke 2 verschiedenen Elektrolyten, einfachen BeCl_2 -Moll. u. mit Lösungsmittelmoll. vereinigten polymeren BeCl_2 -Moll., entsprechen. (Bull. Soc. chim. Franco [4] 43. 49—62. Ecole de Phys. et de Chim. industrielles de la Ville de Paris.) KRÜGER.

R. Bach, *Die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen*. An durchsichtigen Hochofenkristallen von ZnO, sowie an Kristallagglomeraten, die in starker Hitze aus ZnO-Staub erhalten worden waren, wurden mit einer genau beschriebenen Apparatur Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Der Widerstand, durchschnittlich 0,1 Ohm/qcm, wächst proportional der Kristalllänge, in nächster Nähe der 2 Kontaktenden zeigen sich Potentialsprünge. Bei Messung des Widerstandes zwischen —200 u. +300° wurde bei ca. —105° ein Minimum gefunden, bis —200° ein plötzliches Ansteigen. Die Leitfähigkeit ist durchaus eine metall. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 9 [1927]. 426—30.) BERLITZER.

Georg Baborovský und Alois Wagner, *Elektrolytische Wasserüberführung in wässrigen Bromwasserstofflösungen*. (Vgl. C. 1927. II. 1335.) Vff. bestimmen die elektrolyt. Wasserüberführung in n. HBr-Lsgg. Für die wahre Überführungszahl des Kations wird der Mittelwert 0,878 erhalten, für die totale Wasserüberführung (elektrolyt. + elektroosmot.) der Wert 0,50. Das W. wird wieder während der Elektrolyse zur Kathode transportiert. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Unters. (l. c.) ergibt sich bei Vernachlässigung der Elektroosmose die Hydratation des Br-Ions zu 3,08 Moll. unter der Voraussetzung, daß das H-Ion 1 Mol. H_2O bindet, während die Voraussetzung, daß das Br-Ion mit 3 Moll. H_2O wandert, die Hydratation des H-Ions zu 0,99 Moll. H_2O ergibt. (Ztschr. physikal. Chem. 131. 129—33. Brünn, Physik.-chem. Inst. d. böhm. T. H.) LESZYNSKI.

John Warren Williams und Earl F. Ogg, *Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische*. V. Die elektrischen Momente bestimmter organischer Moleküle in Schwefelkohlenstoff- und Hexanlösung. (IV. vgl. C. 1928. I. 15.) Mittels der früher beschriebenen Resonanzmethode bestimmten die Vff. die DE. der CS_2 -Lsgg. von Benzoesäure, Phenol, Zimtsäure, Jod, Naphthalin, Anthracen, Bzl., Hexan, Nitro- u. Chlorbenzol u. der Hexanlsgg. von Benzoesäure, Naphthalin, Bzl., Nitro- u. Chlorbenzol. Auch

wurden D.-Bestst. durchgeführt. Die Ergebnisse wurden zur Berechnung der elektr. Momente der Mehrzahl der gel. Moll. benutzt. Es ergab sich, daß die mol. Polarisierung u. daher das elektr. Moment eines gel. Mol. unabhängig vom benutzten, nicht-polaren Lösungsm. ist. Auch wurde gezeigt, daß die Lösungsm. Bzl., CS₂ u. Hexan nichtpolaren Charakter besitzen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 94—101. Madison, Wisconsin, Univ.)

KINDSCHER.

J. Malsch, *Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken nach einer neuen Methode*. Vf. entwickelt im Anschluß an eine frühere Arbeit (Ann. Physik [4] 83 [1927]. 305) eine neue Methode, um noch bei sehr hohen Feldstärken die DEE. auch an Fl. von guter Leitfähigkeit zu messen. Die Apparatur unterscheidet sich von der früheren durch Verwendung von galvan. Koppelung, Platten- oder besser Zylinderkondensatoren u. eines Widerstandes von ca. 20 000 Ω statt der Feinregulierung im Baretterkreis. Messungen an W., Glycerin u. Ä. zeigten mit wachsender Spannung bis zu mindestens ca. 300 000 V Maximalspannung keine Änderung der DE. mit der Feldstärke, ein Ergebnis, das sich mit der Theorie von DEBYE nicht in Einklang bringen läßt. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 841—79. Köln, Univ., Inst. f. theor. Phys.)

R. K. MÜLLER.

A. P. Carman und **C. C. Schmidt**, *Eine Versuchsanordnung für eine elektrometrische Methode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten von Elektrolyten*. Die von CARMAN (C. 1925. I. 551) beschriebene Methode wurde zur Vermeidung von Fehlern durch Änderung der Temp., Schwimmer u. Polarisation umgeändert. Die Methode eignet sich besonders zur Messung der DE. von W. u. Elektrolyten, auch bei großen Leitfähigkeiten. (Physical Rev. 30 [1927]. 922—24.)

ENSZLIN.

Clarence C. Schmidt, *Die Dielektrizitätskonstanten von vier Elektrolyten nach der Carman-Elektrometrimethode*. Nach der elektrometr. Methode von CARMAN werden die DEE. von wss. Lsg. von NaCl, KCl, BaCl₂ u. CuSO₄ bestimmt u. die Kurven der DE. in Abhängigkeit von der Konz. angegeben. Die Kurven zeigen zunächst eine Abnahme der DE. mit steigender Konz., gehen durch ein Minimum, um dann anzusteigen u. einen Endwert zu erhalten, welcher höher als W. ist. BaCl₂ u. CuSO₄ zeigen ein zweites Minimum im aufsteigenden Kurvenast. Die Ergebnisse werden dann vom Standpunkt der Dipoltheorie von DEBYE aus diskutiert. (Physical Rev. 30 [1927]. 925—30.)

ENSZLIN.

Franz Wever, *Natur der magnetischen Umwandlung des Eisens. Erweiterung an R. Ruer* (C. 1927. II. 2046). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 327—28.)

BLOCH.

Palmer H. Craig, *Der Halleffekt in Wismut mit niedrigen magnetischen Feldern*. Richtigstellung einer Tabelle aus Physical Rev. 27. 772 (C. 1926. II. 990). (Physical Rev. 30 [1927]. 964—65.)

ENSZLIN.

W. Peddie, *Magnetische Eigenschaften und Temperatur in Krystallen*. Die seitherigen theoret. Überlegungen über die magnet. Eigg. von Krystallen basieren alle auf der Annahme von gitterartig geordneten Molekularmagneten. Vf. untersucht nun den Einfluß, den die Wärmebewegung dieser Molekularmagnete auf die magnet. Eigg. von Krystallen u. Krystalliten ausüben u. weist darauf hin, daß man die magnet. Eigg. sehr wohl zur Konst.-Best. heranziehen kann. (Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 47 [1927]. 165—76.)

GOTTFRIED.

James Allan Jamieson Bennett und **Ernest Walter John Mardles**, *Ionisation und chemische Veränderungen bei der langsamen Verbrennung*. (Vgl. BENNETT, C. 1927. II. 1336.) Best. der Temp. der spontanen Zündung der Gemische von *m*-Xylol, *n*-Butylalkohol, Undecan, Benzylalkohol, Amyläther bzw. Cymol mit Luft zeigt, daß ein System, das fl. Tropfen enthält, empfindlicher ist als das entsprechende Dampfgemisch; in ersterem treten auch die chem. Umwandlungen unterhalb der Zündungstemp. früher ein u. sind ausgesprochener als bei letzterem. In einigen Gemischen (CO + Luft, CO + H₂ + Luft, Hexan bzw. Ä. + Luft) erfolgt bei höheren Temp. geringe Ionisation, jedoch nie unterhalb der Temp. beginnender Oxydation (Bldg. von Aldehyden). Dies spricht gegen die Hydroxylierungstheorie der Verbrennung, bei der eine Spaltung des O₂ in Atome stattfinden müßte, u. für einen Mechanismus; bei dem das O₂-Mol. als Ganzes aufgenommen wird: R·CH₃ + O₂ → R·CH₂·O·O·H; >C:C< + O₂ = >C—C<.



die spontane Zündungstemp. von *m*-Xylol u. *n*-Butylalkohol; Ggw. von Fe(CO)₅, Bleitetraäthyl, *m*-Toluidin, *m*-Xylidin, *m*-Kresol bzw. CS₂ in Undecannebel setzt

die Temp. der beginnenden Verbrennung (Erscheinen von Aldehyden) herauf u. verringert meist die Ionisation während der langsamen Verbrennung. Die Wrkg. dieser u. anderer Antiklopfmittel scheint eine Verhinderung der Peroxydbldg. während der Periode der langsamen Verbrennung zu sein. Bei höheren Temp. steigern $\text{Fe}(\text{CO})_5$ u. Bleitetraäthyl die aus *n*-Hexan gebildete Menge CO_2 u. W.; die mit u. ohne Zusatz von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhaltenen Ionisationskurven für eine sehr hexanreiche Mischung bzw. für Undecanebel schneiden sich bei einer bestimmten Temp. Die Ionisation von H_2 , $\text{H}_2 + \text{Luft}$, Hexan + Luft, Acethylen + Luft, Leuchtgas + Luft wird durch $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Bleitetraäthyl u. Nickelcarbonyl bis 600° nicht merklich geändert. Läßt man jedoch in ein durch das Verbrennungsrohr strömendes H_2 -CO-Gemisch wenige Sek. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eintreten, so nimmt die Ionisation vorübergehend sehr hohe Werte an. (Journ. chem. Soc., London 1927. 3155—61. Imp. Coll. of Science and Techn., Air Ministry Lab.)

KRÜGER.

K. Bennewitz, *Über die spezifische Wärme der Elektrolyte*. Aus dem Virialtheorem wird für die Molwärme eines sich selbst überlassenen Systems therm. einatomiger Massenpunkte unter der Voraussetzung, daß für dieses System ein $1/r^2$ -Gesetz (Gravitation, COULOMBSche Kräfte) gültig ist, der Wert $-3R/2$ abgeleitet. Das negative Vorzeichen rührt von innerer Arbeitsleistung her. Als Systeme von negativer spezif. Wärme mit COULOMBSchen Kräften lassen sich Elektrolyte betrachten, wenn im allgemeinen nicht mehr als 2 Ionen gleichzeitig aufeinander einwirken, welche Forderung bis 1-Normalität als oberer Grenze der Konz. erfüllt sein dürfte. Die spezif. Wärme c_1 einer Lsg. wird an Hand der Mischungsregel aus der empir. spezif. Wärme des Lösungsm. u. der theoret. der einatomigen Ionen berechnet: $c_1 = 1 - p(M_2 + 3R)/100M_2$, worin M_2 das Mol.-Gew. des Salzes, p der %-Gehalt ist. Diese Gleichung entspricht der lange bekannten Tatsache, daß (bei kleineren Konz.) die spezif. Wärme des Elektrolyten kleiner ist als die des darin enthaltenen Lösungsm. Für den quantitativen Anschluß an die Messung ist noch die Hydratation zu berücksichtigen; die hiernach modifizierte Formel wendet Vf. auf Messungen an einigen 1×1 -wertigen Verb. (LiCl , LiBr , LiOH , NaCl , NaBr , NaOH , KCl , KBr , KOH , RbBr , CsCl , CsBr , HCl) in $1/2$ -n. Lsgg. an. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 540—42. Jena, Chem. Inst., Univ.) STAMM.

W. Bothe, *Thermodynamische Gleichgewichte und Wechselwirkungen in der neuen Gastheorie*. Für ein abgeschlossenes System, das Lichtquanten, freie Elektronen u. Moll. verschiedener Arten u. Quantenzustände im thermodynam. Gleichgewicht enthält, werden unter Anwendung der Statistiken von BOLTZMANN, BOSE-EINSTEIN u. FERMI die Gleichgewichtsbedingungen u. ein Massenwirkungsgesetz abgeleitet, dessen Anwendungen diskutiert werden. (Ztschr. Physik 46. 327—34. Charlottenburg.)

R. K. MÜLLER.

V. Fischer, *Beiträge zur Thermodynamik der Gemische*. (Vgl. C. 1927. I. 1269.) Es werden für binäre Gemische Beziehungen für die verschiedenen Konz., Gleichgewichtsbedingungen u. Gleichungen für Wärmeeinhalte u. Entropien in ganz allgemeiner Form abgeleitet. Für Au-Cu-Gemische werden die Gleichgewichtskonz. u. die Schmelzkurve berechnet u. mit der Erfahrung verglichen. Die Methode wird auch auf ternäre Gemische ausgedehnt. (Ztschr. Physik 46. 427—43. Frankfurt a. M.)

R. K. MÜLLER.

Maurice Lecat, *Neue binäre Azeotrope*. VIII. Mitt. (VII. vgl. C. 1927. II. 1677.) Forts. der früheren Unterss. an 154 Systemen. Eine größere Anzahl der konstant sd. Systeme besteht bei gewöhnlicher Temp. aus 2 fl. oder aus 1 fl. u. einer festen Phase; bei den meisten Systemen dieser Art sind Glykol oder Acetamid eine der beiden Komponenten; Vf. hat in seinen früheren Arbeiten schon mehrfach auf die starke Assoziation dieser Verb. hingewiesen. Wegen starker Kp.-Erniedrigungen sind zu erwähnen: Acetamid (221,2°): 43,8% + α -Methylnaphthalin (245,1°): Kp. 209,8°; 24% + Äthylbenzoat (212,6°): Kp. 200,85°; 32% + Safrol (235,9°): Kp. 209,0°; ca. 24% + Isoanethol (215,8°): Kp. 199,8°; 32% + Bornylacetat (227,6°): Kp. 205,0°; 27% + symm. Triäthylbenzol (215,5°): 198,0°; 8,5% Propionamid (222,1°) + *p*-Dibrombenzol (220,25°): Kp. 205,0°. Das bei 199,35° sd. System 18% Acetamid + *p*-Dibrombenzol weist mit 20,9° die größte bisher beobachtete Kp.-Erniedrigung auf. Die eben aufgezählten Systeme entmischen sich sämtlich bei gewöhnlicher Temp. Das System 2,6% Acetamid (221,2°) + Tetrachloräthyl (121,1°) [Kp. 120,45°] fällt durch die rund 100° betragende Differenz zwischen den Kpp. der Bestandteile auf. Beispiele für den ziemlich seltenen Azeotropismus zwischen chem. nahe verwandten Verb. sind 52,5% Isoamylbenzoat (262,05°) + Zimtsäuremethylester (261,95°): Kp. 260,55°; 28% +

Phenylchloroform (220,9°) + *p*-*Dibrombenzol* (220,25°): Kp. 219,6°. Von 10 negativ-azeotropen Systemen haben 9 ein *Phenol* als eine Komponente. 87% *Phenol* (182,2°) + *Cyclohexanol* (160,7°): Kp. 183,0°; das System 48% *p*-*Chlorphenol* (219,75°) + *p*-*Methylacetophenon* (226,3°) [Kp. 235,4°] weist mit 9,1° die größte bisher bei negativen Azeotropen beobachtete Kp.-Erhöhung auf. — Die Temp.-Änderungen beim Mischen der Komponenten bestehen bei positiven Azeotropen in einer Abkühlung; diese ist am stärksten bei 50% *Nitromethan* (101,15°) + *Dimethyläthylcarbinol* (102,1°) [Kp. 92,0°] mit 13°; keine Temp.-Änderung erfolgt bei schwach azeotrop. oder euzotrop. Systemen; Temp.-Erhöhung bei negativen Azeotropen. — Zur *Reinigung von Citronellal* (Kp. 207,8°) mischt man mit *Glykol*, isoliert das 53% *Glykol* enthaltende, bei 188,5° sd. Azeotrope u. zerlegt dieses mit W. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 13—18.)

OSTERTAG.

Maurice Lecat, *Neue binäre Azeotrope*. IX. Mitt. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Unters. von ca. dreihundert weiteren Systemen. Hervorzuheben sind: 54% *Chlor-essigsäure* (Kp. 189,35°) + *o*-*Kresol* (Kp. 191,1°): Kp. 187,5°; 21% *Methanol* (64,72°) + *Propylbromid* (71,0°): Kp. 54,5°; 83% *Propylalkohol* (97,25°) + *Chlorbenzol* (132,0°): Kp. 96,3°; 72% *Isobutylcarbinol* (131,3°) + *Chloroessigester* (143,6°): Kp. 129,2°; *Benzol* (80,2°) + 14,3% *Nitromethan* (101,15°): Kp. 79,2°; + ca. 15% *Äthylnitrat* (87,68°): Kp. 80,08°; 17% *Acetamid* (221,2°) + *Tribromhydrin* (220°): Kp. 200°; 60% *Nitrobenzol* (210,75°) + *p*-*Jodtoluol* (212°): Kp. 207°; 99,5% *n*-*Butylalkohol* (117,75°) + *Propyljodid* (102,4°): Kp. 99,5°; 17% *tert*-*Butylalkohol* (82,55°) + *Isobutylchlorid* (68,85°): Kp. 65,5°; 95% *Bromoform* (149,8°) + *Camphen* (159,6°): Kp. ca. 148,5°; 25,2% *Phenol* (182,2°) + *p*-*Dichlorbenzol* (174,35°): Kp. 171,0°. *Wasser* bildet bei 92,4° bzw. 99,9° übergende eutekt. Gemische mit *n*-*Butylalkohol* u. mit *Benzylalkohol*. Einige *Phenole* enthaltende Systeme zeigen negative Azeotropie; ferner werden etwa 175 Systeme aufgezählt, die keine Azeotropie aufweisen. (Ann. Soc. scient. Bruxelles. Serie B. 47 [1927]. I. Teil. 149—58.)

OSTERTAG.

Maurice Lecat, *Der Azeotropismus in binären Systemen, die ein Amid enthalten*. Vf. stellt aus seinen bisherigen Veröffentlichungen über binäre Azeotrope (vgl. z. B. vorst. Ref.) die Daten über Azeotrope aus *Acetamid* u. *Propionamid* einerseits u. Alkoholen, Aminen, Ketonen, Nitroverb., Estern, Halogenkohlenwasserstoffen, KW-stoffen u. Äthern andererseits zusammen. Setzt man die Kp.-Differenz der Komponenten = Δ , so lassen sich die Kp.-Erniedrigungen δ annähernd berechnen; die Formeln sind $\delta = 15,7 - 0,455 \Delta + 0,00485 \Delta^2 - 0,00002 \Delta^3$ für Systeme aus *Acetamid* u. *Alkoholen*; $\delta = 21 - 0,41 \Delta + 0,0009 \Delta^2 + 0,00001 \Delta^3$ für *Acetamid* + *Halogen-KW-stoffe*; bei Systemen mit Verb., die höher sd. als *Acetamid*, ist dessen Konz. $C = 18,2 - 0,168 \Delta$. Bei Systemen aus *Acetamid* u. *KW-stoffen* ist $\delta = 19,5 - 0,392 \Delta + 0,0021 \Delta^2 - 0,0000013 \Delta^3$; bei *Äthern* ist $\delta = 19,5 - 0,5 \Delta + 0,002 \Delta^2 + 0,000024 \Delta^3$. *Propionamid* zeigt in allen untersuchten Fällen geringere Kp.-Erniedrigungen; die Beziehungen lassen sich nicht befriedigend formulieren. (Ann. Soc. scient. Bruxelles. Serie B. 47 [1927]. II. Teil. 87—97.)

OSTERTAG.

G. Bredig und R. Bayer, *Die Dampfdrucke des binären Systems Methylalkohol-Wasser*. Vf. haben Dampfdruck u. Zus. der Gemische von Methylalkohol, Kp.₇₆₀ 64,71 ± 0,02°, u. W. zwischen 40 u. 200° bestimmt. Unterhalb 1 at bis zu 1 at wurden die Isothermen nach der dynam. Methode bestimmt. Höhere Drucke wurden mit 2 Röhrenfedermanometern gemessen. Zur Ermittlung der Dampfzus. wurde die D. der aus einem Teil des Dampfes durch vollständige Kondensation erhaltenen Fl. bestimmt. Die Ergebnisse sind in mehreren Tabellen u. Kurven zusammengestellt. Zwischen 20 u. 100 Mol.-% CH_3OH lassen sich die Isothermen nach der Gleichung $d \ln p_1/d \ln x = d \ln p_2/d \ln (1-x)$ berechnen. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 1—14. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

E. JOSEPHY.

G. Bredig und R. Bayer, *Dampfdrucke des ternären Systems Methylalkohol-Methylacetat-Äthylacetat*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden Dampfdruckmessungen an den drei binären Systemen: *Methylalkohol* (Kp.₇₆₀ 64,71 ± 0,02°) - *Methylacetat* (Kp.₇₆₀ 56,96 ± 0,04°), *Methylalkohol-Äthylacetat* (Kp.₇₆₀ 77,06 ± 0,03°) u. *Methylacetat-Äthylacetat* u. an dem ternären System *Methylalkohol-Methylacetat-Äthylacetat* ausgeführt. Die Isothermen der 3 binären Systeme lassen sich nach der HERZFELDSchen Dampf-

druckformel: $P_{\text{ges.}} = p_1 + p_2 = P_1 x c^{-\frac{\lambda}{RT}(1-x)^2} + P_2 (1-x) c^{-\frac{\lambda}{RT}x^2}$ berechnen. Das binäre System $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ besitzt ein Dampfdruckmaximum, u. zwar liegt es für 40° bei 18 Gewichts-% CH_3OH , für 50° bei etwa 18,5 Gewichts-% CH_3OH .

Die zugehörigen Maximaldrücke sind 447 bzw. 664 mm. Das System $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ hat bei ca. 43 Gewichts-% einen Maximaldruck (300 mm). Die Unters. des ternären Systems bot ziemliche Schwierigkeiten. Aus dem ternären Gemisch kann immer nur eine Komponente, Äthylacetat oder Methylalkohol, rein durch Dest. zurückgewonnen werden, außerdem wird durch Dest. nur ein azeotropes Gemisch von 18 Gewichts-% CH_3OH u. 82 Gewichts-% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ erhalten. (Ztschr. physikal. Chem. **130** [1927]. 15—28. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) E. JOSEPHY.

Charles Fabry, *Éléments de thermodynamique*. Paris: A. Colin 1928. (208 S.) Br.: 9 fr.; re.: fr. 10.25.

William Robinson, *Applied thermodynamics*. New York: Pitman 1927. (574 S.) 8°. (Engineering degree ser.) Lw. \$ 5.50.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

P. Grigorjew, *Die Theorie der Herstellung von Silicagel mittels wasserlöslicher Metallsalze*. (Vgl. C. 1928. I. 480.) Die Herst. von Silicagel nach H. N. HOLMES u. J. A. ANDERSON (C. 1925. I. 2461) beruht auf der *Wechselwrg. wasserlöslicher Salze* von Schwermetallen mit verd. Lsgg. von Wasserglas, das meist aus Trisilicat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, besteht. Fixe Alkalisalze sind für die Herst. von akt. Silicagel ohne Bedeutung; sie fallen erst in großem Überschuß aus dem Wasserglassirup das Gel (in weißen Flocken, besonders in der Wärme) nieder. Die Rk. verd. Wasserglasslgg. mit Ammoniumsalzen, welche brauchbare gallertartige Ndd. liefert, kann eher prakt. Anwendung finden. Während die Alkalisalze einerseits, die Salze der übrigen Leicht- u. Schwermetalle andererseits, im allgemeinen auf Wasserglas gleichartig einwirken, stehen die wasserlöslichen Salze der Erdalkalimetalle in dieser Hinsicht abseits: sie fallen selbst in sehr verd. Zustand fast augenblicklich SiO_2 aus Wasserglasslgg. Vermutlich verläuft ihre Wechselwrg. mit den Metasilicaten des Wasserglasses gemäß einer stöchiometr. Gleichung: $\text{Me}''\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{MeO} \cdot n\text{SiO}_2$. Frisch gefällte Metasilicate des Mg, Ca, Sr u. Ba werden äußerst leicht hydrolyt. gespalten, besonders durch heißes W. Werden sie auf dem Filter mit W. gewaschen, so schwinden sie zusehends, u. gleichzeitig treten im Washwasser ein wenig SiO_2 u. das entsprechende Hydroxyd auf. Nach dem Stehen oder Trocknen verlieren sie diese Eig.; um dann daraus ein Kieselsäuregel herzustellen, müssen sie mit verd. HCl behandelt werden. — Die Einw. der wasserlöslichen Salze sämtlicher übrigen Metalle (bis auf Fe) auf Wasserglasslgg. ist völlig gleichartig; je nach dem bas. Charakter des Kations werden sie — unter Bldg. freier Säure — hydrolyt. gespalten; letztere bestimmt den Verlauf der Einw. auf das Wasserglas, z. B.: $\text{AlCl}_3 + 3\text{H} \cdot \text{OH} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$; die HCl wird durch die Basis des Trisilicats gebunden. Diese Rk. dauert fort, bis die Rk.-Fähigkeit des Trisilicats erschöpft ist; $\text{Al}(\text{OH})_3$ bleibt frei oder bindet sich an SiO_2 . Gesamtverlauf der Rk.: $2\text{AlCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \rightarrow 6\text{NaCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(3\text{SiO}_2) + 12\text{H} \cdot \text{OH} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 9\text{H}_2\text{SiO}_3$. Für die Praxis der Silicagelfabrikation kann die Beobachtung Interesse haben, daß eine gegebene Menge Metallsalz um etwa 25% mehr Trisilicat im Wasserglas binden kann, als der Theorie entspricht (vgl. obige Gleichung). — Die Ausnahmestellung des Eisens (Fe^{III}) — wird Wasserglas zu FeCl_3 gegossen, so ist nicht die leiseste Opaleszenz zu beobachten (JORDIS) — hängt vielleicht damit zusammen, daß es ein Silicagel von hervorragender Aktivität liefert. (Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 91—95. Moskau, Inst. f. Silicatforschung.) BLOCH.

A. Boutaric und M. Dupin, *Über die Flockungen durch das Gemisch von zwei kolloiden Lösungen mit entgegengesetzt geladenen Teilchen*. (Vgl. BOUTARIC u. PERREAU, C. 1927. II. 1450.) Werden gleiche Voll. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol konstanter Konz. u. As_2S_3 -Sol steigender Konz. oder von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol steigender Konz. u. As_2S_3 -Sol konstanter Konz. gemischt, so tritt zunächst keine Flockung ein, dann erfolgt in einem gewissen Konz.-Bereich Flockung; bei höheren Konz. bleibt sie wieder aus. Der Einfluß der Teilchengröße des As_2S_3 -Sols, der Ggw. von H_2S , der Dialysedauer des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sols, der Konz. des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - bzw. As_2S_3 -Sols wird untersucht. Ggw. geringer Mengen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. As_2S_3 erhöht die Empfindlichkeit von As_2S_3 -Sol gegen KCl, BaCl_2 u. AlCl_3 bzw. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol gegen KCl, KNO_3 u. K_2SO_4 . Zusatz von etwas NH_3 verschiebt die Grenzen der Flockung von As_2S_3 -Sol durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nach höheren Konz.; Zusatz von etwas NH_4Cl erweitert den Flockungsbereich von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol durch As_2S_3 . Kleine Mengen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vermindern die kataphoret. Geschwindigkeit der As_2S_3 -Teil-

chen; kleine Mengen As_2S_3 setzen die kataphoret. Geschwindigkeit der $Fe(OH)_3$ -Teilchen nur sehr unbedeutend herab. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 44—48. Dijon, Univ.) KRÜGER.

William Ogilvy Kermack und **William Turner Horace Williamson**, *Stabilität von Suspensionen. II. Die Sedimentation von Kaolinsuspensionen bei Anwesenheit von kolloider Kieselsäure.* (I. vgl. C. 1925. II. 710.) Vff. stellen Reihenvers. an über den Einfluß, den anorgan. Salze auf die Koagulation von Kaolinsuspensionen ausüben, wenn dieselben mit einer Lsg. von kolloider SiO_2 versetzt wurden. Die Vers. wurden mit Suspensionen angestellt, die 0,44 g Kaolin in 100 ccm enthielten. Der Kieselsäurezusatz betrug 0,05% kolloides SiO_2 . Es wurde der Einfluß von ein-, zwei- u. dreiwertigen Ionen untersucht u. die Ergebnisse schemat. aufgezeichnet. Als einwertige Ionen wurden Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ u. Cs^+ in Form ihrer Chloride verwandt. Ebenso wurden Vers. mit Ca^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} u. Ca^{+++} angestellt. Die Vers. führten zu folgendem Ergebnis: Die stärkste ausflockende Wrkg. für saure Tonsuspensionen besitzt das Cäsiumion, die geringste das Na. Die Erklärung dieser Erscheinung wird im Sinne der GEDROIZ-WIEGNERschen Theorie über Basenaustausch u. Stabilität von Tonsuspensionen gegeben, nach der dem Ionenradius u. der hiervon abhängigen Hydratation des Ions eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt. In einigen Fällen übt die kolloide Kieselsäure einen stabilisierenden Einfluß aus, in anderen rief sie dadurch schnellere Koagulation hervor, daß sie die Oberfläche der Teilchen mit einer unlöslichen Haut überzieht. (Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 47 [1927]. 202—21.) GOTTFRIED.

Henry Bowen Oakley, *Der Einfluß von Alkalien auf die Koagulation von Kieselsäure- und Tonsuspensionen durch Alkalichloride.* Werden Suspensionen von gereinigtem Ton ($SiO_2 : Al_2O_3 = ca. 4$) mit steigenden Mengen von $NaCl$ - $NaOH$ -Gemischen mit gleicher Gesamt-Na-Konz. (1-n.) aber verschiedenem Verhältnis $NaCl : NaOH$ gemischt, so geht für Gemische mit $NaCl : NaOH \cong 25 : 1$ die in Suspension bleibende Tonmenge durch ein ausgesprochenes Maximum u. Minimum, wobei die Ausdehnung des letzteren mit steigendem Verhältnis $NaCl : NaOH$ wächst. Die gleiche Erscheinung zeigt sich in beschränktem Umfang auch bei Kaolin ($NaCl : NaOH$ nicht $< 250 : 1$), sowie bei Ton u. $LiOH$, KOH oder auch $Ca(OH)_2$, in viel geringeren Konz., wenn $CaCl_2 : Ca(OH)_2 = 1 : 1$ bis $3 : 1$ ist. Das Flockungsvermögen u. die 1. Koagulationszone nehmen in der Reihenfolge $Li < Na < K < Ca$ zu, wobei Ca ca. 10-mal wirksamer ist als Na. Die minimalen Mengen $NaCl$ oder $CaCl_2$, die zur Flockung einer Ton- oder Kaolinsuspension erforderlich sind, wachsen bei Zusatz kleiner Mengen $NaOH$ bzw. $Ca(OH)_2$ rasch u. gehen bei $pH = 9$ bzw. 7 durch ein Maximum. $NaCl$ erniedrigt die pH von Tonsuspensionen stark. Die Flockung einer SiO_2 -Suspension durch $NaCl$ - $NaOH$ -Gemische erfolgt bei $pH > 10$ ähnlich wie bei Kaolin, bei niedrigerer pH steigt jedoch die Flockungskonz. schnell. Kleine Mengen $AlCl_3$ -Lsg. flocken das SiO_2 , größere Mengen geben eine stabile elektropositive Suspension; Zusatz der dem $AlCl_3$ äquivalenten Menge $NaOH$ bewirkt schnelle Flockung, wobei die pH beim Flockungsoptimum von der $AlCl_3$ -Konz. abhängt, weiterer $NaOH$ -Zusatz führt zu einer stabilen negativen Suspension. Eine Suspension von SiO_2 , auf der $Al(OH)_3$ niedergeschlagen worden ist, verhält sich bei der Flockung durch $NaCl$ - $NaOH$ -Gemische ähnlich wie Kaolin. $NaOH$ flockt SiO_2 - u. Tonsuspensionen bei geringerer Konz. als Na_2CO_3 u. dieses bei geringerer Konz. als $NaHCO_3$. — Vf. erklärt die Minima u. Maxima in den Kurven der Flockung von Ton durch $NaOH$ - $NaCl$ -Gemische durch das Zusammenwirken folgender Faktoren: 1. Stabilisation durch Bldg. einer Na-Verb. des Tons; 2. koagulierende Wrkg. der Elektrolytkonz. (Journ. chem. Soc., London 1927. 3054—65. Khartoum, Wellcome Tropical Res. Labb.) KRÜGER.

Jiro Mikumo, *Studien an Seifenlösungen. IV. Zusammensetzung von Seifenfilmen.* Die Befunde von LAING (C. 1925. II. 2134) werden für Lsgg. an reinem *K-Oleat* (0,008—0,06-n.) bestätigt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 188—89. Marumiya, Soap. Man. Works.) HELLER.

Jiro Mikumo, *Studien an Seifenlösungen. V. Zusammensetzung von Filmen gemischter Seifenlösungen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Beim Schütteln verdünnter Seifenlsgg. mit MERCK'S Tierkohle wird insbesondere im System *K-Laurat/K-Erucat* das letzte Salz bzgl. die Erucaensäure in höherer Konz. in der Kohle als in der Lsg. gefunden. Bei der Adsorption in A. ist die adsorbierte Substanz neutrale Seife. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 215.) HELLER.

Masao Nonaka, *Seifenstudien*. VII. Die Viscosität und die Hydratation der Seifenlösung. Die Viscositäten von *Na-Oleat*, *-Palmitat* u. *-Stearat* wurden mit dem OSTWALD-AUERBACHSchen Druckviscosimeter in verschiedenen Konz. bei 25—30° bestimmt, nach der HAGEN-POISEUILLESchen Regel berechnet u. in Form der *n-l*-Kurven dargestellt. Alle Kurven zeigen Strukturviscosität bei niedrigen Drucken. Nach HATSCHKE berechnet sich die Konz. in der Mizelle zu ca. 30% *Na-Oleat* bei 25°, ca. 1,7% *Na-Palmitat* bei 26° u. zu ca. 2,0% *Na-Stearat* bei 30°. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 219.) HELLER.

Constantin Belcot, *Über die Oberflächenspannung an der Grenzschicht zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten*. II. Mitt. Beim Einfließen einer bestimmten Menge Öl in alkal. Lsgg. entsteht eine viel größere Anzahl von Tropfen als beim Einfließen in dest. W. Diese Erscheinung beruht nach DONNAN, der sie zuerst beschrieben hat (C. 1900. I. 243), darauf, daß die in den betreffenden Ölen enthaltenen Säuren mit der alkal. Lsg. Seifen bilden, wodurch die Oberflächenspannung erniedrigt wird. ROMANN u. BELCOT (Bull. Soc. chim. France [4] 35. 685 [1924]) fanden, daß die OH-Ionen das Sinken der Oberflächenspannung bewirken; wenn man mit alkal. Lsgg. von derselben OH'-Konz. bei wechselnder Gesamtkonz. arbeitet, bleibt die Oberflächenspannung dieselbe, u. man erhält prakt. die gleiche Tropfenzahl. Es ist andererseits möglich, mit dieser dynam. Methode dank ihrer großen Empfindlichkeit Oberflächenspannungen u. auch OH'-Konz. zu messen. In der vorliegenden Mitt. diskutiert Vf. dann im wesentlichen die Methode der Berechnung von Lsgg. gleicher Ionenverdünnung v/γ (v = Verdünnung in Litern, γ = elektrolyt. Dissoziationsgrad). Diese Berechnung wird für NH_4OH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2\text{OH}$ u. NaOH u. für die Temp. 25° ausgeführt nach Leitfähigkeitsmessungen von BREDIG u. von OSTWALD u. unter Benutzung des Temp.-Koeffizienten von KOHLRAUSCH, sofern dies notwendig erscheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 355 bis 360. Bukarest, Chem.-techn. Inst. der Univ.) STAMM.

Horace Charles Hepburn, *Die Elektroendosmose wässriger Lösungen durch Glasdiaphragmen*. Wenn die durch gegebene HCl-Konz. verursachte Erniedrigung des elektrokinet. Potentials in Betracht gezogen wird, geben die beiden Versuchsreihen von FAIRBROTHER u. VARLEY (C. 1927. II. 2162) sehr ähnliche Resultate, liefern also kein Anzeichen für eine Änderung der effektiven Porengröße des Diaphragmas durch fortschreitende Quellung der Glasoberfläche. Dagegen haben diese Vff. wahrscheinlich bei der Reinigung des Diaphragmas die letzten Spuren adsorbierter Elektrolyte nicht entfernt. (Journ. chem. Soc., London 1927. 3163—64. London, Univ.) KRÜ.

Angus Fitz Charles Henderson Ward und Eric Keightley Rideal, *Die Adsorptionswärme von Sauerstoff an Kohle*. Von 4 Sorten akt. Kohle: (1. MERCKSCHE Blutkohle, gereinigt u. aktiviert; 2. GRIFFINSche Zuckerkohle, wieder erhitzt u. gewaschen; 3. Supranorit; 4. durch Verkohlen von Zucker mit K_2CO_3 erhalten u. aktivierte Kohle) wird Methylenblauadsorption, Aschegeh., wahre D., scheinbare D., Geschwindigkeit der Autoxydation bei 40°, Teilchengröße, O_2 -Adsorption u. Adsorptionswärme des O_2 bestimmt. Kohle 1 besteht aus sehr ungleichförmigen Teilchen (mittlerer Durchmesser 8,1 μ), Kohle 2 u. 4 aus fast kub. oder sphär. Teilchen (5,8 μ), Kohle 3 zu $1/3$ aus dünnen Stäbchen (4,9 μ). Wird die pro g Kohle adsorbierte Menge O_2 gegen den O_2 -Druck aufgetragen, so entstehen fast geradlinige Kurven; unmittelbar hinter dem Nullpunkt findet sich ein kleines, gegen die Druckachse konkaves Stück. Die Adsorptionswärme fällt mit steigender Menge von adsorbiertem O_2 erst sehr rasch u. wird dann konstant. Die anfänglichen hohen Adsorptionswärmen entsprechen den aktiveren Teilen der Kohloberfläche; diese sind für Kohle 1, 2 u. 4 der Geschwindigkeit der Autoxydation proportional. Für diese Kohlen ist auch das Verhältnis zwischen der Zahl von Amylalkoholmoll. pro g Kohle, die zur Vergiftung erforderlich sind (vgl. RIDEAL u. WRIGHT, C. 1925. II. 903) u. der Zahl der O_2 -Moll. mit hoher Adsorptionswärme konstant. Kohle 3 mit sehr hohem Aschegeh. ist instabil u. zeigt nach dem Adsorptionsvers. eine geringere scheinbare D. u. eine bedeutend größere autoxydable Fläche als vorher; die anfängliche Adsorptionswärme ist sehr hoch. (Journ. chem. Soc., London 1927. 3117—28. Cambridge, Lab. of Physical Chem.) KRÜGER.

F. E. Bartell und H. J. Osterhof, *Die Adhäsionsarbeit zwischen festen und flüssigen Phasen*. Vff. beschreiben eine Methode zur Messung der Adhäsionsspannung u. der Adhäsionsarbeit zwischen festen u. fl. Phasen u. geben die Ergebnisse der Messungen bei der Adhäsion von W., *Bzl.*, *Toluol*, *n-Hexan*, CCl_4 , CS_2 , *Essigsäure-n-*

butylester u. α -Bromnaphthalin an Kohle u. Kieselsäure wieder. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 715—23. Ann Arbor [Mich.], Univ.) E. JOSEPHY.

A. Janek und Br. Jirgensons, *Viscosität von Agar- und Gelatinelösungen in Gegenwart von Alkoholen und Salzen.* (Vgl. C. 1927. II. 1680.) Ein Zusatz von einem Alkohol erhöht die Zähigkeit von Agarlsgg.; durch Versetzen dieser alkoholhaltigen Lsg. mit einem Salz (KCl, KBr, K_2SO_4) wird die Zähigkeit wiederum etwas herabgesetzt. In Abwesenheit von Alkohol wird die Zähigkeit von Agarlsgg. durch Salze gleichfalls vermindert. Ähnlich verhalten sich auch Gelatinelsgg., aber die Viscosität alkoholhaltiger Gelatinelsgg. wird nur durch KBr, nicht durch K_2SO_4 oder K-Tartrat erniedrigt; durch die beiden letzteren Salze wird sie erhöht. (Nach der deutsch. Zusammenfassung referiert.) (Latvijas Farmaceutu Zurnals 1927. No. 3. 9 Seiten Sep.) BIKERMAN.

A. L. Kimball und D. E. Lovell, *Innere Reibung fester Körper.* An verschiedenen festen Körpern wurde festgestellt, daß die innere Reibung unterhalb der Elastizitätsgrenze nicht den Gesetzen fl. Stoffe gehorcht. Es wurde eine Abhängigkeit von der Amplitude der Zugspannung während der Zugdauer beobachtet. (Physical Rev. 30 [1927]. 948—59.) ENSZLIN.

G. Bakker, *Kapillarität und Oberflächenspannung.* Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1928. (XV, 458 S.) 4^o. = Handbuch d. Experimentalphysik. Bd. 6. M. 42.—; geb. M. 44.—.

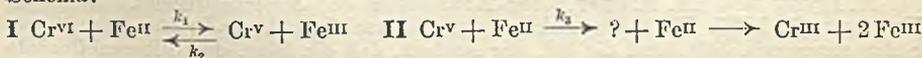
B. Anorganische Chemie.

P. N. Raikow, *Eine neue Theorie über die Struktur des Wasserstoffdioxyds und über den Mechanismus der Reaktionen bei seinen chemischen Umwandlungen.* Das Wasserstoffdioxyd stellt strukturell keinen einheitlichen Körper vor, sondern ein allotropes Gemisch aus zwei isomeren Wasserstoffdioxyden, von denen das eine die symm. (I), das zweite die unsymm. Strukturformel (II) besitzt, die unter sich desmotrop sind. Die unsymm. Modifikation (II) spaltet leicht ein Sauerstoffatom im freien Zustand ab u. kann oxydierend wirken; sie besitzt alle Eig. eines Peroxyds, ist deshalb ein echtes Wasserstoffperoxyd.

Die symm. Modifikation (I) dagegen kann nur reduzierend wirken u. besitzt keine Peroxydeigg. Da sie aber durch Desmotropierung die Peroxydeigg. bekommt, ist sie ein Pseudoperoxyd, weshalb sie *Wasserstoffpseudoperoxyd* genannt wird. Für das allotrope Gemisch aus dem Peroxyd II u. dem Pseudoperoxyd I, welches das gewöhnliche Wasserstoffperoxyd bildet, wird der Name *Wasserstoffdioxyd* vorgeschlagen, das auch durch die empir. Formel H_2O_2 ausgedrückt werden kann. Aus dem Verh. des Wasserstoffdioxyds, wenn es oxydierend u. reduzierend wirkt, läßt sich schließen, daß es hauptsächlich aus Wasserstoffpseudoperoxyd u. aus einer ganz unbedeutenden Menge Wasserstoffperoxyd besteht. — Zum Schluß wird untersucht, wie die entwickelte Theorie mit dem Verh. des Wasserstoffdioxyds im Einklang steht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 297—304. Sofia, Univ.) BLOCH.

A. V. Hill, *Notiz über die Darstellung von sauerstofffreiem Stickstoff oder Wasserstoff.* Vf. hat mit dem von KAUTSKY u. THIELE (C. 1926. II. 367) angegebenen Verf. sehr gute Ergebnisse erzielt. (Journ. scient. Instruments 5. 23—24.) BÖTTGER.

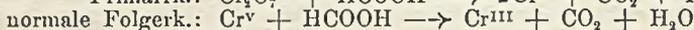
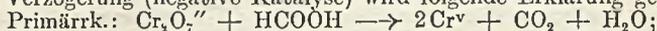
Carl Wagner und Wilhelm Preiss, *Über die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz.* Auf Grund einer eingehenden Diskussion der bisherigen Unterss. ist eine Verb. des fünfwertigen Cr als primäres Prod. bei der Rk. zwischen Chromsäure u. Ferrosalz anzunehmen. Es wurde die Induktion der Rk. zwischen Chromsäure u. Jodid durch Ferrosalz in Abhängigkeit von den Konz. der einzelnen Rk.-Teilnehmer untersucht. Die Resultate in Lsgg. mit Ferrisalzzusatz stehen im Einklang mit dem auf Grund der bisherigen Unterss. aufgestellten Rk.-Schema:



Die in Lsgg. ohne Ferrisalzzusatz auftretenden Abweichungen können durch die Disproportionierung von fünfwertigem Cr zu Verb. mit sechs- u. dreiwertigem Cr als Nebenrk. bedingt sein. — Durch die Einw. von in Eg. gel. *Pyridiniumoxotetra-chlorochromat*, $CrOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$, auf KJ-Lsgg. bei verschiedenen H-Ionenkonz.

(Jodausscheidung) wurde ein weiterer Beweis für die Annahme der Fünfwertigkeit des Cr in dieser Verb. geliefert. In wss. Lsg. verläuft die Disproportionierung zu sechswertigem u. dreiwertigem Cr außerordentlich rasch. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 265—78.) BLOCH.

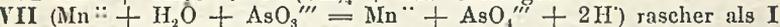
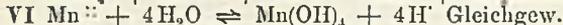
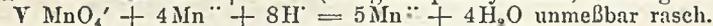
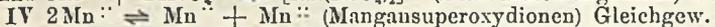
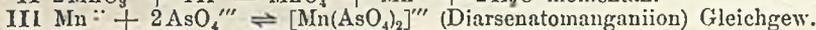
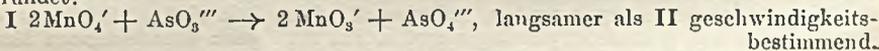
Carl Wagner, *Über den Nachweis von Zwischenprodukten bei Oxydationen durch Chromsäure*. Bei der Oxydation von Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure, sowie von Rhodanwasserstoffsäure durch Chromsäure entstehen reaktionsfähige Zwischenprod., die durch die Bldg. von freiem Jod beim Einfließen des Rk.-Gemisches in KJ-haltige Bariumacetat- bzw. Natriumbicarbonatlg. nachgewiesen werden können. — Das bei der Rk. zwischen Milchsäure u. Chromsäure auftretende Zwischenprod. hat in essigsaurer Lsg. ($[H^+] \sim 10^{-6}$) eine gewisse Beständigkeit. Da die gleichen Erschein. beobachtet werden, wenn eine Lsg. von *Pyridiniumoxotetrachlorochromanat* (vgl. vorst. Ref.) in Eg. zu einer Bariumacetatlg. + Milchsäure gegeben wird, ist anzunehmen, daß hier ein Komplex aus fünfwertigem Cr u. Milchsäure vorliegt. Der unmittelbare Nachweis des Zwischenprod. gelingt, weil die Disproportionierung dieser Verb. zu solchen von sechswertigem u. dreiwertigem Cr durch die Komplexbldg. mit Milchsäure verzögert wird. — Die Analogie der Erscheinungen führt zu der Annahme, daß auch bei der Oxydation von Oxalsäure u. Weinsäure durch Chromsäure die nachgewiesenen Zwischenprod. als komplexe Verb. des fünfwertigen Cr aufzufassen sind. — Bei der Rk. zwischen Chromsäure u. Rhodanwasserstoffsäure entsteht intermediär freies Rhodan. — Für die bei der Rk. zwischen Chromsäure u. Ameisensäure bzw. Milchsäure durch Mangansalze auftretende Verzögerung (negativo Katalyse) wird folgende Erklärung gegeben:



Folgerk. in Ggw. von MnSO_4 (auf dem Umweg über höhere Oxydationsstufen des Mn): $3\text{Cr}^v \rightarrow 2\text{Cr}^{\text{VI}} + \text{Cr}^{\text{III}}$.

Während normalerweise auf einen Primärprozeß drei Molekeln Ameisensäure oxydiert werden, wird in Ggw. von MnSO_4 die Disproportionierung des Komplexes des fünfwertigen Cr zur sechs- u. dreiwertigen Oxydationsstufe beschleunigt, so daß im Grenzfall durch einen Primärprozeß nur eine Molekel Ameisensäure oxydiert wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 279—91. München, Univ.) BLOCH.

Josef Holluta, *Über die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat in schwefelsaurer Lösung*. (Vgl. C. 1922. III. 821.) Die Unters. ORYNGS (C. 1927. II. 1114) werden besprochen u. dabei einzelne bestehende Unklarheiten aufgeklärt. Folgendes neue Schema der Permanganatred. durch Arsenit in schwach saurer Lsg. wird aufgestellt u. an der Hand früherer Arbeiten über den Mechanismus der Permanganatred. begründet:



(Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 361—68. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) BLOCH.

Augusto Feldmann, *Oxydation des Natriumamalgams mittels Sauerstoff*. Vf. ließ Sauerstoff in einem Autoklaven bei 10 at Druck auf Na-Amalgam einwirken. Unter Temperaturerhöhung ging die Rk. nach der Formel $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ vor sich. Der Vers., hieraus H_2O_2 darzustellen jedoch gelang nicht. (Giorn. Chim. ind. appl. 9 [1927]. 455—56.) GOTTFRIED.

E. Brody und Th. Millner, *Zur Konstitution des Silbersubfluorids*. Entgegen HETTICH (C. 1927. II. 2742), welcher das Silbersubfluorid, Ag_2F , für eine Silber-einlagerungsverb. hält, sind die Vf. der Ansicht, daß die Eigg. des Silbersubfluorids eher auf eine Konst. hindeuten, wonach diese Verb. durch Einlagerung von negativen F-Ionen in ein gedehntes Silbergitter zustande kommt. Dafür sprechen nicht nur seine physikal. u. chem. Eigg. (metall. Aussehen, beträchtliche elektr. Leitfähigkeit, leichte Fluorabgabe [bei 600° absol. Fluortension etwa 0,1 mm, bei 800° absol. etwa 10 mm!]), sondern auch die von den Vf. ausführlich behandelten energet. Verhältnisse, welche ergeben, daß die Fluoreinlagerungsverb. beträchtlich geringeren Wärmeinhalt

hat als die Silbereinlagerungsverb. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 349—55. Ujpest, Forschungslab. TUNGSRAM.) BLOCH.

Walter Wahl, *Über optisch-aktive Kupferverbindungen.* (Vgl. C. 1927. I. 1663.)

Diäthylendiamindiaquocuprisulfat, $\left[\text{Cu} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \end{array} (\text{H}_2\text{O})_2 \right] \text{SO}_4$, muß eine oktaedr. Anordnung der koordinativ gebundenen Gruppen sowie 2 Ringebenen besitzen. Vf. gelingt es tatsächlich, das Salz in 2 opt.-akt. Antipoden zu spalten. — Eine berechnete Menge der konz. wss. Lsg. wurde in kleinen Mengen zu frisch gefälltem d-Ba-Tartrat zugegeben u. ein Teil (I) des Filtrats mit absol. A. gefällt, der andere Teil (II) im Vakuum über H_2SO_4 zur Krystallisation gebracht. I (schweres violettes Pulver) zeigt in 1%ig. wss. Lsg. $[\alpha] = +9,2^\circ$, sein Rückstand nach Schütteln mit 50 ccm 75% wss. A. $\alpha = -0,054^\circ$ u. nach nochmaliger Behandlung mit 25 ccm. 50%ig. A. $\alpha = -0,193^\circ$, $[\alpha] = -19,3^\circ$. Für den zuerst auskrystallisierten Anteil von II ist $[\alpha] = -12,4^\circ$, nach Extraktion mit 20 ccm 66%ig. A. $-43,6^\circ$. Aus dem *l*-Kupferdiaquodiäthylendiamin-*d*-Tartrat läßt sich durch doppelten Umsatz mit Alkalijodiden ein schön krystallisierendes opt.-akt. *l*-Kupferdiaquodiäthylendiaminjodid herstellen; zl. in W., jedoch schwerer als das Tartrat, unl. in absol. A.; flächenreiche, meist kurze Säulen mit starkem Pleochroismus rotviolett-tiefblau. Die Tartratfraktion (a) mit $[\alpha] = -12,4^\circ$ liefert ein Jodid mit $[\alpha] = -12,4^\circ$, diejenige mit $[\alpha] = -43,6^\circ$ ein Jodid (nicht ganz frei von anorgan. Salzen) mit $[\alpha] = -33,7^\circ$. Der Unterschied in der molekularen Drehung der Tartratfraktion (a) u. der entsprechenden Jodidfraktion entspricht sehr nahe der durch Entfernung des rechtsdrehenden Weinsäureions zu erwartenden Steigerung der Linksdrehung. Vf. schätzt die molekulare Drehung des *l*-Kupferdiaquodiäthylendiaminions auf mindestens -190° . — Das der Cu-Verb. entsprechende *Diäthylendiamindiaquonickelsulfat* gibt ein ebenfalls in Fraktionen verschiedener Aktivität spaltbares Tartrat; die Rechtskomponente vereinigt sich jedoch hier mit der *d*-Weinsäure zu einer schwerer l. Fraktion, u. die Drehung ist stärker als bei dem Cu-Salz; Molekulardrehung der am stärksten drehenden Tartratfraktion 420° . (Commentationes Physico-Mathematicae. 1927. IV. No. 14. 5 Seiten Sep. Helsingfors.) KRÜGER.

E. Moles und E. Sellés, *Beitrag zur Kenntnis der Wismutnitate.* Bei der Einw. von HNO_3 (D. 1,2) auf metall. Bi-Pulver, Eindampfen der Lsg. u. Entwässerung der Prodd. durch Erhitzen, Vakuum oder einen trockenen Luft- oder CO_2 -Strom werden dreierlei Bi-Nitrate erhalten: 1. gewöhnliches Nitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 2. bas. Nitrat $\text{BiONO}_3 \cdot 2, 1, \frac{1}{2}$ oder $0 \text{H}_2\text{O}$ u. 3. Subnitrat $\text{BiONO}_3 \cdot \text{BiOOH}$. Die Subnitrate der verschiedenen Arzneibücher sind meist Mischungen der Verb. 2 u. 3. Vff. sehen die Bi-Nitrate als Salze der Orthosalpetersäure H_3NO_4 an u. erteilen ihnen folgende Formeln: 1. $\left[\text{Bi} \begin{array}{c} (\text{NO}_3 \text{H}_3)_2 \\ | \\ (\text{H}_3\text{O})_2 \end{array} \right] \text{NO}_4$; 2. $\text{Bi} \equiv \text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bzw. $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$); 3. $[\text{Bi} \equiv \text{NO}_4 \cdot \text{BiOOH}]$. 1. ist ein echtes Nitratosalz oder saures Salz der Orthosalpetersäure, 2. ist neutrales Orthonitrat, etwa entsprechend dem Tricalciumphosphat, 3. wäre dann ein bas. Orthonitrat. Diese Terminologie schlagen Vff. auch für andere Nitrate vor. Die Bldg. des Orthonitrats erfolgt am besten, wenn man bei Lsgg. von Bi-Metall in HNO_3 (1:2) eine Temp.-Erhöhung möglichst vermeidet, die entstehende gelbe Lsg. scheidet im Wasserbad bei $60-70^\circ$ einen perlmutterfarbigen tafelförmigen Nd. von $\text{BiNO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab, wobei die Lsg. sich blaugrün färbt. Dieser Vorgang wurde früher fälschlich als Abscheidung eines Bi-Arseniats gedeutet. Bei weiterem Erhitzen der Lsg. wird Salz 1 gebildet. Aus $\text{BiNO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich durch Überleiten eines trockenen Gasstroms das Anhydrid gewinnen, Salz 1 verliert im Vakuum über H_2SO_4 außer W. auch H_3NO_4 ; in diesem Salz hat Bi nach der Formel der Vff. seine n. Koordinationszahl 4. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 453—83. Madrid.) R. K. MÜ.

O. Ruff und J. Fischer, *Über Iridiumfluoride.* Beim Erhitzen von Ir-Pulver in reinem F_2 bei $360-400^\circ$ entsteht IrF_6 neben wenig IrF_5 . Bei steigender Temp. wird mehr IrF_5 erhalten. IrF_6 ist intensiv gelb (grünlich) gefärbt; F. ca. 30° . Dampfspannung bei dieser Temp. ca. 320 mm Hg, bei ca. 50° eine Atm. An der Luft erleidet es Zers. unter Bldg. von F_2 , O_2 (u. IrF_5). In Glasgefäßen bei Zimmertemp. bildet IrF_6 allmählich IrF_5 u. O_2 ; in Quarzgefäßen tritt Zers. erst bei etwa 400° ein. IrF_6 ist fest, viel weniger flüchtig als IrF_5 , weiß, zers. sich in Glasgefäßen unter Bldg. von Oxiden u. Oxyfluoriden. Die zu erhitzenen Teile der zur Darst. der Ir-Fluoride dienenden Apparatur waren aus CaF_2 hergestellt (Verf. von RUFF u. RIEBETH, Dissert. RIEBETH, Breslau 1926). Die quantitative Analyse des IrF_6 durch Umsetzung mit Na_2CO_3 im Pt-Tiegel

ergab: Ir: F = 1: 6,08. Für IrF_5 wurde gefunden Ir: F = 1: 5,02. — IrF_6 löst sich in W. mit rotvioletter Farbe unter Entw. von O_3 u. O_2 . Aus den Lsgg. der Fluoride in W. fallen NH_4OH oder NaOH ein violettes, in Säuren ll., in W. wl. Hydroxyd. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 560—61. Breslau, Techn. Hochsch.) STAMM.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Labunzow, *Zur Mineralogie von Nord-Karelien*. Beschreibung einiger in Pegmatitadern aufgefundener Mineralien, die zur Gewinnung von U u. seltenen Erden dienen können, so von *Uraninit*, von einem „kohligten“, brennbaren U-Mineral, von *Orthit*, *Cyrtolith*, *Xenotim* u. *Monazit*. (Bull. Acad. Sciences Leningrad [russ.] [6] 1927. 609—20.) BIKERMAN.

M. J. Buerger, *Die plastische Deformation der Erzminerale. Vorläufige Untersuchung: Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Pyrrhotit und Pyrit*. I. Die Deformationserscheinungen am Bleiglanz werden untersucht u. festgestellt, daß derselbe parallel zu den Würfel Flächen Translationen zeigt. Zusammenhang mit dem Atombau des Bleiglanzes. (Amer. Mineralogist 13. 1—17.) ENSZLIN.

Edgar T. Wherry, *Der Stand des Keeleyits*. Das Mineral *Keeleyit* ist nach dem neueren Unterr. nicht als selbständige Mineralspezies anzusprechen, sondern muß als eine Zn-haltige Abart des *Zinkenits* betrachtet werden. (Amer. Mineralogist 13. 29—30.) ENSZLIN.

Earl V. Shannon, *Miargyrit und Tetradrit vom Flint Distrikt, Idaho*. (Amer. Mineralogist 13. 18—21.) ENSZLIN.

Ernest E. Fairbanks, *Die Bedeutung des Pollucits*. Der *Pollucit* ($2\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ist das einzige abbauwürdige Cs-Mineral. Vf. ist der Ansicht, daß das Mineral in Pegmatitgängen viel häufiger ist als gewöhnlich angenommen wird. Es ist durch magmat. Differentiation entstanden u. hat sich gebildet, nachdem das meiste Li, welches große Verwandtschaft zum K zeigt, vom *Lepidolith* aufgenommen war. Der *Pollucit* entzieht sich nur leicht der Beobachtung, da er dem Quarz sehr ähnlich in Härte u. D. ist. Er kann durch seinen öligeren Glanz u. durch seine Lichtbrechung (isotrop mit einem Index von 1,525) erkannt werden. Andere Cs-haltige Mineralien sind *Lepidolith* u. *Amblygonit*. (Amer. Mineralogist 13. 21—25.) ENSZLIN.

Hans Himmel, *Notiz über ein Vorkommen von gediegenem Quecksilber bei Lautersheim (Pfalz)*. In einem sandigen Konglomerat des oberen Oligocän bei Lautersheim (Pfalz) wurde metall. Hg in Form feiner Tröpfchen gefunden, welches wahrscheinlich aus Hg-Erzen in der Umgegend entstanden ist. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1927. 409—10. Heidelberg.) ENSZLIN.

George Vaux jr., *Die Gruben an den French Creek Fälen, Chester County, Pennsylvania*. Beschreibung der dortigen Mineralvorkommen. (Amer. Mineralogist 13. 25—29.) ENSZLIN.

Felix Machatschki, *Über den Basalt von Weitendorf (Steiermark), seine exogenen Einschlüsse und Kluftfüllungen*. (Vgl. C. 1928. I. 482.) Beschreibung der Einschlüsse sedimentärer Gesteine u. der Spaltfüllungen u. Hohlraumauskleidungen im Basalt von Weitendorf. (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1927. 413—22. Graz, Mineral. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

B. Kupletzki, *Über einen Arfvedsonitporphyr aus der Bergschlucht Anakman in der Chibin-Tundra*. Das Grundgestein des Porphyrs besteht zu ca. 47% aus *Anorthoklas*, 24% aus *Albit*, 23% aus *Nephelin*. Die centimeterlangen Einschlüsse gehören nach chem. u. opt. Eigg. zu *Arfvedsoniten*. (Bull. Acad. Sciences Leningrad [russ.] [6]. 1927. 579—92. St. Petersburg, Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

D. Espurz, *Zur Beziehung zwischen den Druckänderungen und der Dichte der Luft*. Über den Zusammenhang zwischen der D. u. Zus. der Luft in verschiedenen Höhen mit den „Kältewellen“. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 490—93. Oviedo, Univ., Physik. Lab.) R. K. MÜLLER.

D. Organische Chemie.

Harry Ark, *Eine Untersuchung der Oxydation einiger aliphatischer und aromatischer Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe der Dichromatreaktion*. Vf. fügt die Lsg. von 0,1 g der zu untersuchenden Substanzen in 15 ccm W. oder Essigsäure zu einem Überschuß (10 ccm) einer 2-n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. u. setzt 33 ccm konz. H_2SO_4 zu. Hierbei erfolgt sofort

Oxydation zu CO_2 u. W.; wenn die Substanz eine $\text{CH}_2\text{-CH}$ -Gruppe enthält, entsteht außerdem Essigsäure. Das Rk.-Gemisch wird in W. gegossen u. der Überschuß an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit $\frac{1}{2}$ -n. FeSO_4 titriert. Die erhaltenen „Bichromatwerte“ (= Verbrauch an n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ für die vollständige Oxydation von 0,1 g Substanz) stimmen bei aliphat. Alkoholen, ein- u. zweibas. Säuren, Benzoesäure u. aromat. Oxysäuren verhältnismäßig gut mit der Theorie überein. Die Rk. versagte bei Bernsteinsäure (wird schwer angegriffen), Succinamid, Acetamid, Harnstoff, α -Aminoisobuttersäure (worden nicht angegriffen), Aldehyden (geben ungenaue Resultate), Halogenverbb. (liefern freies Halogen, welches die Titration stört) u. Verbb. mit der Iminogruppe ($>\text{NH}$ wird oxydiert). (Journ. chem. Soc., London 1928. 46—47. Kairo, Ägypt. Univ.) OSTERTAG.

Ben H. Nicolet und Donald R. Stevens, *Die Alkoholyse und Hydrolyse einiger Alkylhalide in neutraler Lösung*. Vff. studierten die Geschwindigkeit der Rk. von *n*-Propylbromid u. -jodid u. Isopropylbromid u. -jodid mit A., der kleine wechselnde Mengen W. enthielt. Die Rk. der Alkoholyse führt zur Ätherbdg. Es zeigte sich aber, daß die Isolierung u. quantitative Best. in den genannten Fällen außerordentlich schwierig ist. Wurde aber eine größere Menge Isoamyljodid mehrere Tage mit absol. A. in Ggw. von CaCO_3 gekocht, so konnten verschiedene g Äthylisoamyläther isoliert werden. Die Rk. fand unter den gleichen Bedingungen statt wie alle übrigen Verss. Die Rkk. der Alkylhalide mit A. unterscheiden sich von der Mehrzahl der früher erhaltenen Ergebnisse darin, daß die sek. Halide in jedem Falle eine größere Rk.-Geschwindigkeit zeigen als die entsprechenden primären Halide. Die Rkk. werden durch die entsprechenden Hg-Halide stark katalyt. beeinflusst. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 135—39. Chicago [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

Ben H. Nicolet und William McDaniel Potts, *Die Reaktion des Isopropyljodids mit Quecksilberchlorid*. Vff. studierten diese Rk. bei 25° in Ä. u. fanden, daß sie mit einer Geschwindigkeit verläuft, die proportional den Konz. beider Verbb. u. auch der Konz. des gebildeten Hg-Jodids ist. Bei den Berechnungen der Geschwindigkeit konnte die umgekehrte Rk. vernachlässigt werden. Isopropyljodid wurde gewählt, da sich ergab, daß *n*-Propyljodid etwa 50-mal langsamer reagiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 212—16. Chicago [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

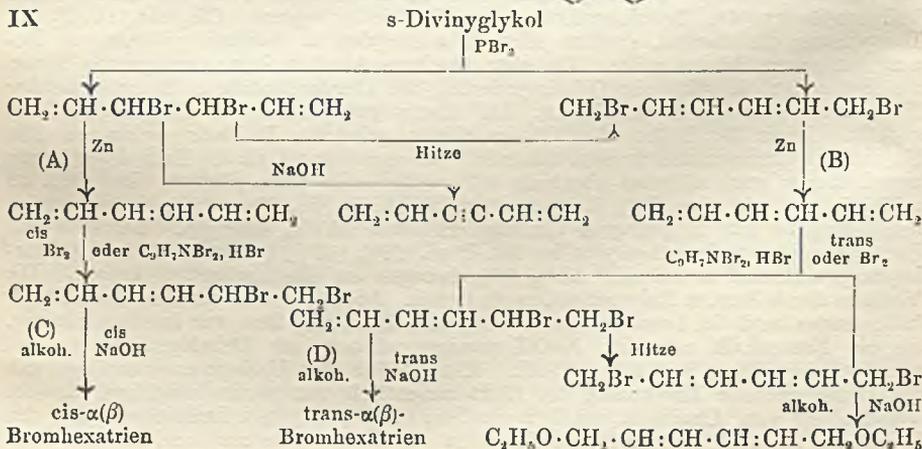
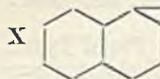
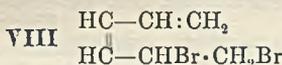
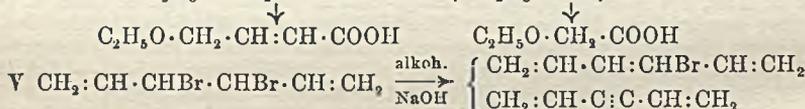
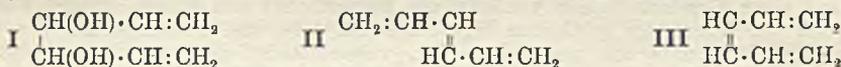
E. L. Hill, *Die Identifizierung der Alkyl- und Arylhalide*. (Vgl. C. 1926. I. 1676.) Die früher beschriebene Methode zur Identifizierung von Alkyl- u. Arylhaliden, die auf der Darst. des GRIGNARD-Reagens u. Behandeln desselben mit dem entsprechenden Hg-Halid beruht, wurde auf sek. Alkyl- u. Arylhalide angewendet. — *Sek-Butyl-HgBr*, F. 39° korr. — *Cyclohexyl-HgBr*, F. 153° korr. — *Benzyl-HgBr*, F. 119° korr. — *Phenyl-HgBr*, F. 276° korr. — *m-Tolyl-HgBr*, F. 184° korr. — *n-Nonyl-HgBr*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{HgBr}$, F. 109° korr. — *n-Lauryl-HgBr*, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{HgBr}$, F. 108° korr. — *Isopropyl-HgBr*, F. $93,5^\circ$ korr. — β -*Phenyläthyl-HgBr*, F. 169° korr. — *o-Tolyl-HgBr*, F. 168° korr. — *p-Tolyl-HgBr*, F. 231° korr. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 167—68. Carthage [Ill.] Coll.) KINDSCHER.

Arthur J. Hill und Floyd Tyson, *Studien über die Herstellung höherer Acetylene*. I. (Vorläufige Mitt.). *Enthalogenierung des 1,1-Dichlorheptans in der Dampfphase*. Vff. studierten die Dehalogenierung des 1,1-Dichlorheptans, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCl}_2$, in Dampfform, die theoret. größere Mengen α -Acetylen u. daneben diolefin u. Isoacetylenisomere bilden sollte. Da aber trockene Alkalien keine umlagernde Wrkg. ausüben sollen, so sollte die Dehalogenierung des Dichlorheptans in Dampfform über Natronkalk ein Rk.-Prod. liefern, das überwiegend 1-Heptin, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$, enthält. Diese Rk. ließen die Vff. im elektr. geheizten Fe-Rohr verlaufen. Mit Natronkalk erwiesen sich Temp. unter 360° als ungenügend, da die Enthalogenierung unvollständig war, während oberhalb 430° weitgehende Zers. eintrat. Der Geh. an n-Heptin war nie über 30% der ungesätt. Verbb. im Rk.-Prod. Die Isomerisation des α -Heptins trat in geringem Umfange zwischen 360 u. 420° ein. Bei 420° war der Geh. an normalem Acetylen im Rk.-Prod. 28% (10% bezogen auf das Dichlorheptan), während er bei 360° 25% (6% bezogen auf Dichlorheptan) betrug. Die Verluste durch Zers. u. Polymerisation sind groß. Änderungen in der Zus. des Natronkalks waren bzgl. der Isomerisation ohne großen Einfluß. Dies war insofern günstig, als ein Natronkalk mit 25% NaOH weniger wirksam als Dehalogenierungsmittel war als ein solcher mit 50% Alkali. Hinsichtlich der Umlagerungsvorgänge gab die Dampfmethode Ergebnisse, die nicht wesentlich von denen abwichen, die bei Verwendung von Alkalilsgg. erhalten werden. Die pyrogenet. Dehalogenierung des Dichlorids bei 470° über Al-Silicat führte in der Hauptsache zur vollständigen Zers.

u. der Geh. der Rk.-Prodd. an α -Acetylen betrug weniger als 2%. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 172—77. New Haven, Connecticut.)

KINDSCHER.

Ernest Harold Farmer, Banarsi Das Laroia, Theodore Maclean Switz und Jocelyn Field Thorpe, *Eigenschaften konjugierter Verbindungen. III. Die Beziehung der Hexatrienchemie zur reaktiven Form konjugierter Kohlenwasserstoffe.* (II. vgl. C. 1927. II. 680.) Das *symm. Divinylglykol* (I) (vgl. GRINER, Ann. Chim. Phys. 26. 368 [1892]) stellte sich bei Nachprüfung als ein Gemisch der Meso- u. rac. Formen heraus. Die modifizierte Umsetzung mit PBr_3 nach GRINER gab eine Fl. (A) u. einen festen Körper (B). B ist von VAN ROMBURGH zur Herst. des Hexatriens benutzt worden, A scheint sich unter dem Einfluß von HBr in B umzulagern. Mit Zn entstand aus A ein neuer KW-stoff, welcher seinerseits ein öliges Dibromid (C) lieferte. Vermutlich handelt es sich bei diesen beiden KW-stoffen um cis-trans-Isomerie II u. III. Das Bromid B reagierte mit Na-Äthylat quantitativ zu Diäthoxyhexadien, von wo aus VII. zum Diäthoxyhexan, Dijodhexan, Dicyanhexan u. Suberinsäure gelangen konnten; die Substituenten stehen somit in den 1,6-Stellungen. Die Lage der Doppelbindungen konnte durch Ozonisieren festgelegt werden, das Ozonid gab mit W. γ -Äthoxycrotonaldehyd, Äthoxyacetaldehyd u. die entsprechenden Säuren (IV). Es folgt, daß ein 3,4-Glykol ein 1,6-Dibromid liefert, der hiervon abgeleitete KW-stoff addiert Br endständig. Diese Rk. wurde weiterhin durch das Verh. des ursprünglichen Dibromids des neuen Hexatriens bestätigt: dieses verlor so leicht HBr, daß das Diacetat, die Diäthoxyverb. u. das Glykol nicht zu erhalten waren; es entstand ein KW-stoff C_6H_6 u. ein Bromhexatrien (V). Die Frage, ob A nur aus einer stereoisomeren Form besteht, bleibt somit unentschieden. Wurde VAN ROMBURGHs Hexatrien mit Chinolindibromidhydrobromid bromiert, so entstand neben B ein fl. Dibromid (D), welches, bei Zimmer-temp. beständig, sich bei der Dest. in die 1,6-Form (B) umlagerte. Für D kommt somit



nur die Konst. VI in Betracht. Wie schon erwähnt, entstand mit alkoh. KOH ein Bromhexatrien, das vermutlich Formel VII entspricht. Die beiden 1,2-Dibromide unterscheiden sich somit nur durch die räumliche Lagerung (VI u. VIII). Die gesamten Verhältnisse lassen sich durch das Schema IX veranschaulichen. Die Halogenatome einiger dieser additiven Dibromide sind äußerst labil: so gab 1,6-Diphenylhexatrien bei Behandlung mit Diäthylamin oder Pyridin den entsprechenden KW-stoff, während die Dibromide A u. B aus mit Eg. angesäuertem KJ Jod frei machten. Im Gegensatz hierzu gab das feste Hexatriendibromid B mit Pyridin ein beständiges Pyridiniumsalz vom Typus $\text{PyBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\cdot\text{PyBr}$ u. analoge Verbb. mit Diäthylamin u. Anilin.

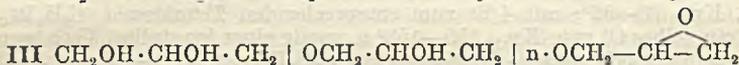
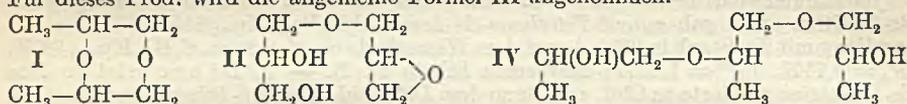
Versuche. Das nach GRINER (l. c.) aus Acrolein hergestellte Glykol gab katalyt. mit Pd u. H_2 reduziert *s*-Diäthyläthylenglykol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, in zwei stereoisomeren Formen, Kp.₁₂ 87—88°, u. aus PAe. F. 88°. Die Bromierung mit PBr_3 lieferte das Dibromid B, α,ζ -Dibrom- $\Delta\beta,\delta$ -hexadien, vom F. 85°, u. das Dibromid A, γ,δ -Dibrom- $\Delta\alpha,\varepsilon$ -hexadien, vom Kp.₁₁ 94—96°; als Nebenprod. entstand Tribromhexen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$, Kp.₁₁ 135—140°. — 1. Dibromid A. A reagiert mit alkoh. NaOH zu $\Delta\alpha,\varepsilon$ -Hexadien- γ,δ -in, C_6H_6 , Kp. 80—95°, u. γ -Bromhexatrien, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$, Kp.₂₀ 52—55°. (Beide Verbb. polymerisieren sich überaus leicht u. erschweren hierdurch die Identifizierung.) Die Br-Addition an A gab $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrabrom- $\Delta\varepsilon$ -hexen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_4$, Kp.₁₁ 155—158°, die Behandlung mit Zn-Staub in 98% A. auf dem Wasserbade *cis*-Hexatrien, C_6H_8 , Kp.₇₀₀ 78,5°, $d_4^{20} = 0,7175$, $n_D^{20} = 1,4577$; Erwärmen führte zu B. — 2. Dibromid C. Das *cis*-Hexatrien reagierte in Chlf. mit Br zu dem Dibromid C, *cis*- α,β -Dibrom- $\Delta\gamma,\varepsilon$ -hexadien, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$, Kp.₁₁ 90—96°; mit 4 Br zum entsprechenden Tetrabromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_4$, hauptsächlich ein gelbes Öl vom Kp.₁₁ 155—158° u. wenig einer kristallinen. Verb. von F. 91°. Aus C mit NaOC_2H_5 *cis*- $\alpha(\beta)$ -Bromhexatrien, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$, Kp.₂₀ 52—55°. — 3. Dibromid B. Die beiden Formen des entsprechenden Tetrabromids ($\alpha,\beta,\varepsilon,\zeta$ -Tetrabrom- $\Delta\gamma$ -hexen) zeigten die FF. 111° u. 46° (vgl. GRINER, l. c.). Mit Pyridin in äth. Lsg. gab B ein Dipyridiniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$, aus A.-Ä., F. 212°; mit K-Acetat in Eg. 24 Stdn. auf dem Wasserbad α,ζ -Diacetoxy- $\Delta\beta,\delta$ -hexadien, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Kp.₁₄ 155—160°; mit N-Äthylat α,ζ -Diäthoxy- $\Delta\beta,\delta$ -hexadien, Kp.₂₀ 116°. Letztere Verb. gab mit Pd-H katalyt. reduziert neben α -Äthoxyhexan, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, Kp.₁₄ 42°, α,ζ -Diäthoxyhexan, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Kp.₁₄ 86°. Die Umsetzung der Diäthoxyverb. mit HJ führte zu α,ζ -Dijodhexan, welches mit KCN das α,ζ -Dicyanhexan u. weiter Suberinsäure lieferte. Die Behandlung der Diäthoxyverb. mit Ozon lieferte neben anderen Prodd. (s. o.) γ -Äthoxycrotonaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp.₂₁ 80°. — 4. Dibromid D. Der *trans*-KW-stoff gab mit Chinolindibromidhydrobromid in Eg. behandelt neben B das Dibromid D, *trans*- α,β -Dibrom- $\Delta\gamma,\varepsilon$ -hexadien; kleine Mengen ließen sich bei 1—2 mm dest., bei 22 mm entstand bei der Dest. B. Wie oben bei C *trans*- $\alpha(\beta)$ -Bromhexatrien, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$, Kp.₂₂ 53°, polymerisiert sich innerhalb 2 Stdn.

5. Derivate des α,ζ -Diphenylhexatriens. Das nach THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1296 [1899]) aus Zimtaldehyd gewonnene *s*-Distyryläthylenglykol (*Hydrocinnamoin*) lag in zwei Formen vor, Krystalle vom F. 153—154° u. ein viscoses Öl. Letzteres gab dest. X, desgleichen mit Acetanhydrid dehydriert oder nach SCHOTTEN-BAUMANN benzoiliert. Mit PBr_3 bromiert entstand Dibrom- α,ζ -diphenylhexadien, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2$, aus PAe., F. 124—125°. Hieraus mit Zn-Staub in Chlf. α,ζ -Diphenylhexatrien, F. 196° (vgl. SMEDLEY, Journ. chem. Soc., London 93. 376 [1903]). Bromierung des KW-stoffs führte zu dem ursprünglichen Dibromid, bzw. zu den Tetra- u. Hexabromiden, $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Br}_4$, F. 165°, u. $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Br}_6$, F. 228—230°. Mit Pyridin oder Diäthylamin entstand der KW-stoff zurück. — 6. Derivate des α,ζ -Dimethylhexatriens ($\Delta\beta,\delta,\zeta$ -Octatriens). Aus Crotonaldehyd durch Red. *s*-Dipropenyläthylenglykol, Kp.₉ 120 bis 122°. Hieraus mit PBr_3 das Dibromid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$, Kp.₁₄ 92—100° (vermutlich ein Gemisch Isomerer) u. weiter durch Red. mit Zn-Staub α,ζ -Dimethylhexatrien, C_8H_{12} , Kp. 125—130°, $d_4^{18} = 0,8394$, $n_D^{18} = 1,45193$, polymerisiert sich außerordentlich leicht. — 7. β,ε -Dimethyl- α,ζ -diäthylhexatrien (δ,η -Dimethyl- $\Delta\gamma,\varepsilon,\eta$ -deca-trien). Nach DÖBNER u. WEISSBORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1144 [1902]) hergestelltes α -Methyl- β -äthylacrolein wurde wie oben reduziert u. das δ,η -Dimethyl- $\Delta\gamma,\eta$ -decadien- ε,ζ -diol, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Kp.₂₃ 163—165°, mit PBr_3 bromiert. Es entstand ε,ζ -Dibrom- δ,η -dimethyl- $\Delta\gamma,\eta$ -decadien, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_2$, aus PAe., F. 99—100°. Die Red. mit Zn-Staub gab kein einwandfreies Prod., isoliert wurde eine Fraktion vom Kp.₂₀ 65 bis 70°, deren Analyse nicht auf $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ stimmte. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2937—58. Imp. Coll. London.)

TAUBE.

P. A. Levene und **A. Walti**, *Über Kondensationsprodukte von Propylenoxyd und Glycid*. Beim Erhitzen von Propylenoxyd auf 165—167° während 4 Wochen wird ein geringer Teil zum Diäther des Propylenglykols (I) kondensiert; derselbe Diäther wird bei der Dest. von Propylenglykol in Ggw. von H_2SO_4 erhalten u. ebenso bei der Dest. von Di-(oxypropyl)-äther. Unter denselben Bedingungen entstehen daneben auch höhere (tri- u. tetramolekulare) Kondensationsprodd. Der Di-(oxypropyl)-äther entsteht beim Erhitzen von Propylenoxyd mit wenig Alkali, wobei anscheinend ein Teil des Oxyds zum Glykol hydrolysiert wird, da derselbe Äther auch bei der Kondensation von Propylenoxyd mit Propylenglykol in Abwesenheit von Katalysatoren oder in Ggw. einer Spur H_2SO_4 gebildet wird. Eine Polymerisation des Propylenoxyds konnte bisher nicht erreicht werden. — Beim Erhitzen von wasserfreiem Glycid

($\overset{O}{\text{C}}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH})$) auf 100° entsteht das dimere Kondensationsprod. II, das bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 Diglycerin gibt. Beim längeren Erhitzen des Glycids auf 125° wird ein visköses, nicht destillierbares Kondensationsprod. aus 6 Moll. Glycid gebildet, das nach der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 keine destillierbaren Substanzen gibt u. bei der Behandlung mit konz. NH_3 nur eine kleine Menge Amino-N aufnimmt. Für dieses Prod. wird die allgemeine Formel III angenommen.



Versuche. Darst. von Propylenglykoldiäther, $C_6H_{12}O_6$; 1. bei der Dest. von Propylenglykol in Ggw. von H_2SO_4 wurde ein Destillat in 2 Schichten erhalten, von denen aus der oberen, grünlich gefärbten eine Fraktion des Diäthers mit dem Kp.₇₁ 117 bis 125° erhalten wurde; 2. bei der Dest. von Di-(oxypropyl)-äther in Ggw. von konz. H_2SO_4 , Kp. 110—119°; 3. beim Erhitzen von nicht ganz anhydr. Propylenoxyd auf 165—167° in 4 Wochen, wobei etwa $\frac{1}{3}$ der Substanz in Rk. tritt; Kp. der (unreinen) Verb. 122—135°. Die wss. Lsg. des Diäthers gibt beständig eine Aldehydrk. — Bei der Darst. nach 3. entstehen außerdem ebenso wie bei der Einw. von KOH auf (opt.-akt.) Propylenoxyd der Propylenglykoldiäther ($C_6H_{12}O_6$; Kp._{2,4} 128—130°; $[\alpha]_{D^{20}}$ in W. = —43,0°) u. der Propylenglykoldiäther ($C_{12}H_{26}O_5$; Kp._{2,4} 130—140°; $[\alpha]_{D^{20}}$ in W. = —49,19°). Ein größerer Teil der Kondensationsprodd. war nicht destillierbar. — Bei der Einw. von opt.-akt. Propylenglykol auf opt.-akt. Propylenoxyd ($[\alpha]_{D^{20}}$ = +10,3°) bei 117—118° für 8 Tage wurden neben den unveränderten Substanzen der Di-(oxypropyl)-äther ($C_6H_{12}O_6$, Kp.₃₀ 129—132°; $[\alpha]_{D^{20}}$ = —36,4°) erhalten, bei der Einw. von opt.-akt. Propylenglykol ($[\alpha]_{D^{20}}$ = —14°) auf inakt. Propylenoxyd in Ggw. von H_2SO_4 ein Di-(oxypropyl)-äther vom Kp.₇₆₅ 220—235° (unkorr.) u. einer $[\alpha]_{D^{20}}$ in W. = —19,76°. In einem Kondensationsvers. mit inakt. Komponenten wurde noch eine Verb. $C_6H_{20}O_4$ (IV) (Kp._{1,6} 120—131°) isoliert, die durch Rk. von 1 Mol. Propylenoxyd mit 1 Mol. Di-(oxypropyl)-äther entsteht. — Beim Erhitzen von Glycid für 42 Stdn. auf 100° wurde ein dimeres Glycid vom Kp._{1,6} 135° erhalten, das nach Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 das Diglycerin, $C_6H_{14}O_6$, vom Kp._{1,7-2} 199—202°, gab. Bei der Behandlung mit konz. NH_3 entsteht eine Verb., die nicht ganz 1 Atom N pro Mol. besitzt. (Journ. biol. Chemistry 75. 325—36. New York, The ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) LOHM.

J. Stanton Pierce, *Alkylaminoäthanoole und -propanole*. Die Äthanoole wurden nach den Verf. von OTTO (Journ. prakt. Chem. [2] 44. 15 [1890]) sowie von ADAMS u. SEGRÉ (C. 1923. III. 55), die Propanole nach der Methode von PIERCE u. ADAMS (C. 1923. III. 56) dargestellt. Die Kondensation von Alkylaminen mit β -Chloräthylformiat u. γ -Chlorpropylformiat erfolgte leicht, wie bei den Arylaminen. Die Rk. von β -Chloräthylallylcarbamate u. γ -Chlorpropylallylcarbamate mit alkoh. KOH verlief viel stürmischer als bei den entsprechenden arom. Verbb. Es entstand ein Nd. von KCl u. K_2CO_3 , was auf die Abspaltung von HCl u. CO_2 hindeutet. 3-Allyl-2-oxazolidon wurde durch Kochen einer alkoh. Lsg. des β -Chloräthylallylcarbamates am Rückflußkühler mit 1,75 Mol. KOH u. Vakuumdest. des Prod. erhalten. Verss. zur Darst. reiner 3-Alkyltetrahydro-1,3,2-oxazone aus γ -Chlorpropylallylcarbamaten u. alkoh. KOH gaben keine Prodd. mit konstantem Kp. Wurden die genannten Alkylcarbamate in alkoh. Lsg. mit 4 Moll. KOH gekocht, so entstanden Amino-

alkohole. Die erwarteten ringförmigen N-Verbb. werden also durch einen Überschub an alkoh. KOH zersetzt.

Versuche. β -Chloräthylallylcarbam, $C_6H_{10}O_2NCl$. Diese u. die folgenden Verbb. wurden nach dem Verf. von PIERCE u. ADAMS dargestellt. Als Kondensationsmittel diente Na_2CO_3 . Ausbeute 92%. $Kp_{1,3}$ 103,5—104,5°; $d_{20}^4 = 1,1811$; $n_D^{27} = 1,4668$. — γ -Chlorpropylallylcarbam, $C_8H_{12}O_2NCl$. Ausbeute 91%. Kp_1 110—111°; $d_{20}^4 = 1,1390$; $n_D^{20} = 1,4681$. — γ -Chlorpropylmethylcarbam, $C_6H_{10}O_2NCl$. Ausbeute 84%. Kp_1 104,5—106°; $d_{20}^4 = 1,1821$; $n_D^{27} = 1,4548$. — γ -Chlorpropyl-n-amylicarbam, $C_8H_{18}O_2NCl$. Ausbeute 88%. Kp_2 135—137°; $d_{20}^4 = 1,0629$; $n_D^{20} = 1,4560$. — 3-Allyl-2-oxazolidon, $C_6H_9O_2N$. Ausbeute 21%. $Kp_{0,7}$ 123—125°; $d_{20}^4 = 1,113$; $n_D^{27} = 1,4691$. — β -Allylaminoäthanol, $C_5H_{11}ON$. Ausbeute 48%. $Kp_{1,5}$ 77 bis 80°; $d_{20}^4 = 0,9398$; $n_D^{27} = 1,4692$. — γ -Allylaminopropanol, $C_6H_{13}ON$. Ausbeute 48%. $Kp_{0,8}$ 88—90°; $d_{20}^4 = 0,9319$; $n_D^{27} = 1,4629$. — γ -Methylaminopropanol, $C_4H_{11}ON$. Ausbeute 31%. $Kp_{2,5}$ 74—77°; $d_{20}^4 = 0,9315$; $n_D^{27} = 1,4418$. — γ -n-Amylaminopropanol, $C_8H_{19}ON$. Ausbeute 47%. $Kp_{1,8}$ 103—105°; $d_{20}^4 = 0,8858$; $n_D^{21} = 1,4493$. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 241—44. Georgetown, Kentucky, Coll.) KIND.

John N. Street und Homer Adkins, Die Wirkung gewisser β -Substituenten im Alkohol auf die Affinität und Reaktivität bei der Acetalbildung. (Vgl. C. 1928. I. 46.) Vff. bestimmten die Gleichgewichtspunkte der Rk.: $CH_3CHO + 2 RCH_2CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH(OCH_2CH_2R)_2 + H_2O$ an den Beispielen β -Aminoäthanol, β -Phenyläthanol, Äthylenjodhydrin, β -Äthoxyäthanol, β -Methoxyäthanol, Allylalkohol, Äthylbromhydrin, Äthylchlorhydrin, Hydracrylsäureäthylester u. β -Nitroäthanol. Der Gleichgewichtspunkt wurde nach der früher beschriebenen Methode zum Teil von beiden Seiten aus bestimmt. Im Falle des Aminoäthanol mußte die Rk. mit einem Salz des Amins durchgeführt werden, da die Aminogruppe mit dem Acetaldehyd reagiert. Bei Vers., β, β' -Dioxyäthylacetal, $CH_3CH(OCH_2CH_2OH)_2$, mittels der Rk. von Acetaldehyd mit Äthylenglykol zu gewinnen, wurde selbst mit 2 Moll. Glykol für 1 Mol.

Acetaldehyd Äthylacetat, $CH_3CH \begin{matrix} \text{OCH}_2 \\ | \\ \text{OCH}_2 \end{matrix}$ erhalten. Bei den Verss. ergab sich folgendes: Die Reihenfolge der Halogene als β -Substituenten des Äthanol hinsichtlich eines Abfallens der Affinität für die Acetalrk. ist die gewöhnliche (J, Br u. Cl). Die Substitution von Äthyl, Phenyl oder Methyl in β -Stellung des Äthanol läßt die Affinität für die Acetalbdg. anwachsen. Die Äthoxygruppe vergrößert die Affinität, während die Methoxygruppe wenig oder keinen Einfluß ausübt. Die Methylengruppe (Allylalkohol) verringert die Affinität. Die Carbäthoxygruppe verringert sie sehr stark. Im allgemeinen kann aber gesagt werden, daß Substitution in β -Stellung beim Äthanol einen relativ geringen Einfluß auf die Affinität der Acetalbdg. hat. Die Wrkg. ist nur ein Teil derjenigen der α -Substitution u. läuft z. B. im Falle der Phenyl- u. Methylsubstitution in entgegengesetzter Richtung. Es war nicht möglich, quantitative Werte über die relative Reaktivität der studierten Alkohole zu gewinnen. Bei den Halogenhydrinen u. dem Hydracrylsäureäthylester wird die Menge des anwesenden Katalysators durch Hydrolyse modifiziert. Die reinsten Proben der Hydrine enthalten oder zeigen bald eine Halogenwasserstoffkonz., die das Mehrfache der Menge ist, die zur katalyt. Beeinflussung der Acetalrk. erforderlich ist. Das Methoxyäthanol u. das Äthylchlorhydrin zeigten zu ca. 40% Rk. des Acetaldehyds in 30 Min., während n-Propyl- u. Phenyläthylalkohol etwas weniger als 30% im gleichen Zeitraum gaben. Die Rkk. kamen nach verschiedenen Stdn. bis 85—90%. Äthoxyäthanol wirkte etwas langsamer, während Allylalkohol in den ersten 30 Min. weniger als 20% Rk. zeigte. — Acetal des Äthylchlorhydrins (Kp_{30} 109—110°), des Äthylbromhydrins (Kp_{20} 129—130°), des β -Methoxyäthanol (Kp_{20-30} 100°), des β -Äthoxyäthanol (Kp_{10-15} 83—85°) u. des β -Phenyläthanol (Kp_{15} 201°). (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 162—67. Madison, Wisconsin, Univ.) KINDSCHER.

Homer Adkins und A. E. Broderick, Die Geschwindigkeit der Synthese und Hydrolyse bestimmter Acetale. (Vgl. C. 1925. II. 1277.) Vff. bestimmten die Rk.-Geschwindigkeit zwischen Acetaldehyd u. Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- u. n-Butylalkohol mit großer Sorgfalt u. unter Verwendung reiner Verbb. Die Kurve, welche das Verschwinden des Aldehyds darstellt, ist in jedem Falle etwas verschieden für jeden Alkohol, so daß die quantitativen Unterschiede zwischen der Rk.-Fähigkeit von der Methode des Vergleichs etwas abhängig zu sein scheinen. Es ergeben sich aber keine sehr großen Unterschiede in der Rk.-Fähigkeit der 4 Alkohole bei der

Acetalbdg. Vff. berechneten die Rk.-Geschwindigkeitskonstante unter der Annahme, daß die untersuchte Rk. eine bimol. reversible Rk. ist, bei der 1 Mol. Hemiacetal mit 1 Mol. Alkohol unter Bldg. von 1 Mol. Acetal u. W. reagiert. Die so errechneten Werte fallen regelmäßig in der Periode 2—100 Min., in einigen Fällen auf $\frac{1}{10}$ des Anfangswertes. Die Werte der Rk.-Geschwindigkeitskonstante wurden auch unter der Annahme berechnet, daß das bei der Acetalrk. gebildete W. bei der Hydrolyse des Hemiacetals beträchtlich verbraucht wird. Die so erhaltenen Werte sind in den ersten Minuten der Rk. gut übereinstimmend u. liefern den Beweis für die Annahme. Die Werte der Rk.-Geschwindigkeitskonstante der hydrolyt. Rk. wachsen etwas mit fortschreitender Rk., sind aber während der Periode 24—100 Min. ziemlich übereinstimmend. Ist der bei der hydrolyt. Rk. benutzte Katalysator derselbe wie bei der Synthese, so ist die Rk.-Geschwindigkeit viel geringer. Das Fallen der Geschwindigkeitskonstante mit fortschreitender Synthese, das Anwachsen mit fortschreitender Hydrolyse u. die verringerte Geschwindigkeit der Hydrolyse im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Synthese, im ersten Stadium beider, schreiben die Vff. der vergiftenden Wrkg. des W. zu. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 178—85. Madison, Wisconsin, Univ.)

KINDSCHER.

Harry E. Carswell und Homer Adkins, *Die Beziehung der Struktur der Ketone zu ihrer Reaktivität und Affinität bei der Acetalbildung*. Ketone reagieren mit Orthoestern folgendermaßen: $R_2C=O + HC(OR')_3 \rightleftharpoons R_2C(OR')_2 + HCO_2R'$. Die Rk. ist reversibel u. kann daher zur Auswertung der Beziehung der Struktur eines Ketons zur Festigkeit der C-O-Bindung im Acetal benutzt werden. Es wurde der Umfang der Rk. mit Orthoameisensäureester bei 8 Ketonen studiert. Die Rk. schritt in Toluol- oder Xylollsgg., die HCl enthielten, nicht vorwärts, hingegen glatt in alkoh., HCl enthaltenden Lsgg., jedoch scheint auch hier eine gewisse Menge A. notwendig zu sein. So reagierte 0,1 Mol. *Phenylpropylketon* nicht mit 0,12 Mol. *Orthoameisensäureester* bei Ggw. von 4 ccm A., hingegen leicht mit 14 ccm A., wobei die Menge an HCl konstant war. Die Verss. wurden in folgender Weise durchgeführt: $\frac{1}{10}$ Mol. *Aceton* wurde im Kolben mit 0,1268 Mol. *Orthoameisensäureester* u. 11,65 ccm absol. A. versetzt u. im Thermostaten auf 25° gebracht. Hierauf wurde 1 ccm A., der 0,0136 g HCl enthielt, zugefügt. Nach 48—60 Stdn. wurden 5 ccm des Rk.-Gemisches entnommen u. hinsichtlich ihres *Äthylformiat*geh. analysiert. Zum Studium der umgekehrten Rk. wurde $\frac{1}{10}$ Mol. des *Diäthylacetals* des *Acetons* in einem Kolben mit 0,1 Mol. *Äthylformiat* u. soviel A. versetzt, daß das Gesamtvol. das gleiche wie bei dem vorhergehenden Vers. war. Hatte das Rk.-Gemisch im Thermostaten 25° erreicht, so wurde 1 ccm absol. A. zugefügt, der 0,0136 g HCl enthielt. Nach 48—60 Stdn. wurden 5 ccm der Probe analysiert. Bei der Best. des *Äthylformiat*s bedienten sich die Vff. der Beobachtung GEUTHERS (C. 1868. 632), daß die Zers. des Esters in CO u. A. durch Na-Äthylat katalyt. beeinflußt wird. Das gebildete CO wurde in einem besonderen App. bestimmt. Genaue Unterss. ergaben, daß annähernd 3 Moll. des Esters 2 Moll. CO lieferten. Dieses Verhältnis ändert sich etwas im Zusammenhang mit der Menge u. der Art des Ketons im Rk.-Gemisch, was vermutlich mit einer Kondensation des *Äthylformiat*s mit dem Keton nach Art einer CLAISEN-Rk. zusammenhängt. Studiert wurde die Rk. des *Orthoameisensäureesters* mit *Dimethyl-, Methyläthyl-, Diäthyl-, Methyl-n-hexyl-, Methylphenyl-, Phenyl-n-propyl-, Diphenyl- u. Methyl-tert.-butylketon*. Es ergab sich, daß der Ersatz einer oder beider Methylgruppen im Aceton durch höhere Alkylradikale mit gerader Kette eine leichte Verringerung der Umwandlung in das Acetal herbeiführt. Eine Hexylgruppe hat eine ziemlich ausgeprägte Wrkg. Der Ersatz einer Methyl- durch eine Phenylgruppe im Aceton vermindert die Umwandlung um über 20%, eine 2. Phenylgruppe um weitere 30%. *Methyl-tert.-butylketon* gibt noch wesentlich weniger Acetal als das *Diphenylketon*. — *Acetonäthylacetal* wurde ebenso wie die folgenden Verbb. nach CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40. 3908 [1907]) dargestellt, nur wurde 0,0136 g HCl als Katalysator verwendet. Kp_{15} 24—25,5°; $d_{25}^{25} = 0,8714$. — *Acetophenondiäthylacetal*, Kp_{12} 110—112°; $d_{25}^{25} = 1,0012$. — *Diäthylketondiäthylacetal*, Kp_{15} 51 bis 53°; $d_{25}^{25} = 0,8810$. — *Methyläthylketondiäthylacetal*, Kp_{16} 40—41°; $d_{25}^{25} = 0,8787$. — *Methyl-n-hexylketondiäthylacetal*, Kp_{16} 101—103°; $d_{25}^{25} = 0,8798$. — *Phenyl-n-propylketondiäthylacetal*, Kp_{15} 118—120°; $d_{25}^{25} = 0,9406$. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 235—41. Madison, Wisconsin, Univ.)

KINDSCHER.

L. Mc Master und F. F. Ahmann, *Die Wirkung des Thionylchlorids auf organische Säuren*. Reine Säuren in Mengen von 15—25 g wurden mit 2- oder 3-fachen

Mengen ihres Gew. reinen *Thionylchlorids* behandelt. In einigen Fällen trat die Rk. unmittelbar ein, aber gewöhnlich mußte die Mischung unter Rühren bis zum Kp. des *Thionylchlorids* am Rückflußkühler erwärmt werden, um die Rk. zu vervollständigen. In den meisten Fällen löste sich die Säure im *Thionylchlorid*; sofern ein Lösungsm. notwendig war, wurden inerte Stoffe wie Bzl., Ä., PAe., Pyridin usw. verwendet. Die Nebenprodd. der Rk. sind gasförmig. Gewöhnlich ersetzt das *Thionylchlorid* die OH-Gruppe durch Chlor unter Bldg. eines Säurechlorids, in einigen Fällen wurden bei zweibas. Säuren Anhydride gebildet. In solchen Fällen, in denen die Säuren nicht reagierten, wurden Katalysatoren wie Pyridin, $AlCl_3$ u. Jod benutzt. — *Chloressigsäure* lieferte in 24 Stdn. 55% *Chloressigsäurechlorid*. — Bei *Trichloressigsäure*, *Aminoessigsäure* u. *Oxalsäure* versagte die Rk. — *Malonsäure* lieferte in 2 Stdn. 60% *Malonylchlorid* (Kp.₁₅ 55°), *Bernsteinsäure* in 6 Stdn. 78% *Bernsteinsäureanhydrid* u. *Glutarsäure* in 6 Stdn. 78% *Glutarsäureanhydrid*. — *Äpfelsäure* bildet das *Dichlorid*, *Weinsäure* wird nicht angegriffen. Weiter wurden erhalten: *Maleinsäureanhydrid* (90%), *o-Nitrobenzoylchlorid* (90%), *m-Nitrobenzoylchlorid* (86%), *p-Nitrobenzoylchlorid* (73%), *m-Aminobenzoylchlorid* (83%) u. *p-Aminobenzoylchlorid* (88%). *Fumarsäure* u. *o-Aminobenzoesäure* reagierten nicht im gewünschten Sinne. *Salicylsäure* ergab als Na-Salz 36% *Salicylsäurechlorid* (F. 18°, Kp.₁₁ 90°), während die Säurechloride bei *m-Oxybenzoesäure*, *o-* u. *m-Kresotinsäure* nicht erhalten werden konnten. — *Phthalsäure* lieferte 95% *Phthalsäureanhydrid*, *Isophthalsäure* 62% *Isophthalsäurechlorid* (Kp.₁₅ 200°), *Terephthalsäurechlorid* wurde nicht erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 145—49. St. Louis [Miss.], Univ.)

KINDSCHER.

Karl Sandved, *Die ternären Systeme Kupferacetat-Essigsäure-Wasser und Bleiacetat-Essigsäure-Wasser bei 25°*. Von den beiden Systemen entspricht das erste der Regel, nach der 1. die Löslichkeit des Acetates durch Zusatz von Eg. herabgesetzt wird u. 2. bei einer bestimmten Eg.-Konz. saure Acetate in der festen Phase auftreten. Das zweite System zeigt ein vollkommen abweichendes Bild. 1. *Kupferacetat*. Beständig sind a) $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$; b) $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot HC_2H_3O_2 \cdot H_2O$ u. c) $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot HC_2H_3O_2$. Das Gleichgewicht für a) u. b) liegt bei 0,79% Kupferacetat u. 74,06% Eg., für b) u. c) bei 0,17% u. 95,40%. Die Löslichkeit von Kupferacetat in W. bei 25° beträgt 6,79%. 2. *Bleiacetat*. Die Löslichkeit des Bleiacetates wächst mit steigender Eg.-Konz. zunächst langsam, von 20% Eg. aufwärts sehr schnell. Der Maximalgeh. an Eg. liegt bei 28,99%, welches folglich der höchste Geh. an Eg. in Ggw. von Bleiacetat-Trihydrat als feste Phase bei 25° ist, bedingt durch die große Löslichkeit des letzteren. Durch Lösen von Trihydrat in Eg. konnte ein Punkt mit 67,90% $Pb(C_2H_3O_2)_2$ u. 22,01% $HC_2H_3O_2$ erreicht werden. Die extremen Teile des Diagramms (s. im Original) wurden mit anhydr. Bleiacetat ausgeführt, sind aber wegen des langsamen Lösens u. hartnäckiger Trübungen nicht ganz einwandfrei. Das anormale Verh. des Pb-Acetats u. im besonderen die hohe Löslichkeit in Eg. führt Vf. auf molekulare Umwandlungen zurück. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2967—74. London, Imp. Coll.)

TAUBE.

Herbert Ben Watson, *Die Umsetzung von Brom mit Essigsäureanhydrid*. III. *Stilllegung der Reaktion*. Ein Vergleich mit der Bromierung des Acetons. (II. vgl. C. 1928. I. 29.) Br u. Aceton, gel. in CCl_4 bei 25°, reagieren in der Weise, daß nach einer kurzen, umsetzungsfreien Zeit die Rk. zunächst langsam u. dann immer schneller verläuft, offenbar katalysiert durch den entstehenden HBr. Vf. konnte nun zeigen, daß Zusatz von Chinolin die Rk. für lange Zeit vollkommen zum Stillstand bringt, indem der entstehende Bromwasserstoff als Hydrobromid gebunden wird. Dieselbe Erklärung wird auch auf die Bromierung des Acetanhydrids ausgedehnt (l. c.). Es konnte gezeigt werden, daß bei Ggw. von 1,6 Äquivalenten H_2SO_4 Chinolin unwirksam wurde u. daß die Wrkg. von Acetylnitrat (l. c.) ebenfalls in dem Beseitigen des entstehenden HBr durch Oxydation zu suchen ist. (Journ. chem. Soc., London 1927. 3065—68. Bangor, Univ. von Nord-Wales.)

TAUBE.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über die chemische Konstitution der Selacholeinsäure*. Diese vom Vf. entdeckte Säure (vgl. C. 1926. II. 1156) hatte nach Hydrierung F. 83,5°, zeigte mit synthet. *n-Tetracosansäure* (F. 84°) den Misch-F. 83,8°. Bei der Zers. des n. Ozonides mit W. entstanden Nonylsäure u. Tridecan- α,ν -dicarboxylsäure vom F. 113°. Hiernach ist die Selacholeinsäure bestimmt $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_{13} \cdot CO_2H$. Sie dürfte ident. sein mit der von E. KLENK so genannten „*Nervonsäure*“. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 229.)

HELLER.

Shin'ichirô Hakomori, *Über die Reaktionen des Chroms, Eisens und Aluminiums in Gegenwart von Weinsäure und Glycerin*. Mittels des Absorptionsspektrums, der elektr.

Leitfähigkeit, ultramkr. Beobachtung u. kolloidchem. Betrachtung wurde erforscht, warum in Ggw. von Weinsäure oder Glycerin durch Ammoniak die Hydroxyde der oben genannten Metalle nicht ausgefällt werden. Die Ursache davon bei Weinsäure wurde in der Bldg. von Komplexsalzen gefunden, wenn von der Säure mehr als 7,5 Moleküle Rochellesalz auf 1 Atom Cr zugegen sind. Diese Komplexsalze enthalten auf 1 Atom Metall 1 Mol. Weinsäure. (Die Acidität des Mittels beeinflusst die Geschwindigkeit der Rk., welche auch durch Wärme stark beschleunigt wird.) Ist jedoch weniger Weinsäure anwesend, so entsteht eine kolloidale Lsg. des betreffenden Metallhydroxyds, wie besonders aus ultramkr. u. Aussalzverss. hervorgeht. Ferrisen u. Al bilden Komplexsalze mit Weinsäure, welche 1 Atom Metall u. 1 Mol. dieser Säure enthalten, auch sie geben mit ungenügenden Mengen Weinsäure kolloide Lsgg. — Bei Glycerin ist die Komplexsalzbldg. mit Al u. Cr nicht deutlich genug, bei Eisen weist die spektroskop. Unters. eher auf eine solche hin. Das Ausbleiben der Hydroxydfällung in Ggw. von Glycerin ist deshalb anzusprechen als eine Kolloiderscheinung, welche durch hohe Viscosität der Lsg. veranlaßt wird. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 825—40.)

BLOCH.

shin'ichirō Hakomori, *Über die Reaktionen einiger Metallionen in Gegenwart von Weinsäure*. Die wieder (vgl. vorst. Ref.) mit Hilfe des Absorptionsspektrums, der elektr. Leitfähigkeit, des Drehungsvermögens, ultramkr. Beobachtung u. kolloidchem. Behandlung geführte Unters. ergab bei Nickel, Kobalt u. sechswertigem Uran in neutralen Lsgg., bei Blei in alkal. Lsg. u. bei Kupfer in saurer, neutraler u. ammoniakal. Lsg. alle Anzeichen der Bldg. eines Komplexsalzes, welches 1 Atom Metall auf 1 Mol. Weinsäure, bei fünfwert. Antimon in saurer Lsg. 2 Atome Metall auf 1 Mol. Weinsäure enthält. Bei Zink u. Mangan ist die Bldg. eines Komplexsalzes nicht vollkommen erwiesen, nur die Resultate bei der Messung der elektr. Leitfähigkeit u. des Drehungsvermögens sprechen einigermaßen dafür bei ersterem, die Absorptionsspektren bei letzterem Element, wenn beide in neutraler Lsg. vorhanden sind. Die Stabilität der Tartratkomplexe von Cu, Ni u. Co wurde verglichen mit der ihrer Ammoniakkomplexe. In Ggw. von NH_3 wird der Tartratkomplex des Co vollständig übergeführt in den Ammoniakkomplex des Co, bei Ni ist das nur teilweise der Fall, bei Cu überhaupt nicht. — Auch Sn-, Ti-, Zr- u. Be-Lsgg. wurden in den Kreis der Unters. einbezogen. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 841—60.)

BLOCH.

Ch. Gränacher und **G. Wolf**, *Zur Stereochemie der Carbonylbisaminosäuren*. Vorliegende Unterss. werden mit Rücksicht auf die ähnliche Arbeit von WESSELY u. JOHN (C. 1928. I. 42) bekannt gegeben. — GRÄNACHER u. LANDOLT (C. 1928. I. 697) hatten gefunden, daß aus COCl_2 u. Alaninester 2 isomere Carbonylbisalaninester,

$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \overset{\cdot}{\text{N}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{N}}\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, von FF. 153° (A) u. 85° (B) erhalten werden, welche sich auf Grund verschiedener Löslichkeit leicht trennen lassen. A bildet ca. $\frac{2}{3}$ des Rk.-Prod. Da der Ester 2 gleichartige asymm. C enthält u. von rac. Alaninester ausgegangen wurde, so können die beiden Prodd. nur die Racem- u. Mesof orm darstellen. Bei der sauren Hydrolyse liefert jeder Ester eine besonders 5-Methylhydantoin-3- α -propionsäure (die aus A vgl. l. c.), welche 2 isomeren Racemformen entsprechen müssen, da die Gleichartigkeit der beiden asymm. C jetzt aufgehoben ist. — Um A u. B in die zugehörigen Säuren überzuführen, wurden sie der alkal. Verseifung unterworfen. A liefert sofort ein scharf bei 193°, B ein erst etwas tiefer, nach Umkrystallisieren aber bei 190° schm. Carbonylbisalanin. Gemisch beider zeigt keine F.-Depression. Außerdem werden beide Säuren durch Diazoäthan zum Ester A zurückverestert. Sie sind folglich ident., u. Ester B muß sich bei der Verseifung umgelagert haben; der nicht ganz scharfe F. der aus B erhaltenen Säure rührt wohl von Spuren der isomeren Säure her. — Schließlich konnten Vff. noch zeigen, daß die Säure 193° die Racemform darstellt, indem es ihnen gelang, dieselbe mittels Strychnin in die opt. Antipoden zu zerlegen. Die l-Säure wurde rein isoliert, die d-Säure in der Mutterlauge nachgewiesen. Die mit der Säure 193° zusammenhängenden Verbb. (Reihe A) sind somit Racemate. Ester B leitet sich von der Mesof orm der Säure ab.

Versuche. Darst. der beiden Carbonylbisalaninäthylester vgl. l. c. Die Mesof orm (B) ist ll. in Bzl., Toluol, Ä., swl. in W. — 5-Methylhydantoin-3- α -propionsäure (Racemform II.), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus dem Mesoester analog der Racemform I. (l. c.). Nach Waschen mit Chlf. derbe Krystalle aus sehr wenig W., F. 158—160°. Pikrinsäurerk. stark positiv. — rac. Carbonylbisalanin, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$. Ester A u. B mit alkoh. KOH erhitzen, ausgefallenes K-Salz mit HBr zerlegen, Säure mehrfach aus sehr wenig W.

umkrystallisieren. Kryställchen, F. 192—193° (Zers.) (aus A), 189—190° (aus B). — *Strychninsalz des l-Carbonylbisalanins*, $C_7H_{15}O_6N_2 \cdot 2C_{21}H_{22}O_2N_2$. Sd. wss. Lsg. des vorigen mit 2 Moll. Strychnin versetzen, 12 Stdn. stehen lassen. Nadeln aus W., $[\alpha]_D = -20,6^\circ$. — *l-Carbonylbisalanin*. Voriges mit NaOH zerlegen, Filtrat im Vakuum einengen, mit HBr zerlegen, bei 0° krystallisieren lassen. Nadelchen aus sehr wenig W., F. 189—190°, $[\alpha]_D = -21,0^\circ$. Die alkal. Lsg. dreht rechts. — Mutterlauge obigen Strychninsalzes ergibt nach Einengen eine pulverige M. Daraus wie oben rechtsdrehende, nach Alkalisieren linksdrehende Lsg. (Helv. chim. Acta 11. 172—79. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

S. Berlingozzi, *Chemische Konstitution und Drehungsvermögen*. II. *Über einige Acylderivate des l-Asparagins*. (I. vgl. C. 1921. I. 569.) Vf. untersucht, inwieweit bei den *Acylderivaten des l-Asparagins* von der Konst. $H_2N \cdot OC \cdot CH_2 \cdot HC(NH \cdot CO \cdot R) \cdot COOH$ das elektrochem. Verh. das Drehungsvermögen beeinflusst. Die Acylasparagine sind gut krystallisierte, ziemlich beständige Substanzen, die sauer reagieren, Alkalien schon in der Kälte zersetzen u. durch Mineralsäuren wieder unverändert aus der alkal. Lsg. ausgefällt werden. — Für die polarimetr. Messungen von $[\alpha]_D$ werden die wss. Lsgg. der K-Salze der Acylasparagine angewandt. Wenn man die substituierten Asparagine nach abnehmenden Werten von $[M]_D$ tabellar. anordnet, so ergibt sich, daß die Werte für die Dissoz.-Konstante der den Substitutionsradikalen entsprechenden Säuren (mit Ausnahme desjenigen der Chloressigsäure) in gleicher Weise anwachsen.

Versuche. *Anisyl-l-asparagin*, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_4OCH_3) \cdot COOH$. Aus in n. NaOH gel. Asparagin u. Anisoylchlorid in äth. Lsg. Mit n. HCl farbloser Nd. Nach Reinigung von beigemengter Anissäure durch nochmaliges Lösen in Alkali u. Ausfällen mit HCl Plättchen vom F. 190—191°. *K-Salz*, $[\alpha]_D^{20} = +15,11^\circ$. — *Benzoyl-l-asparagin*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$. Aus Asparagin u. Benzoylchlorid. Darst. u. Reinigung von Benzoesäure analog der vorigen Verb. Nadelchen vom F. 189°. *K-Salz*, $[\alpha]_D^{20} = +15,35^\circ$. — *m-Nitrobenzoyl-l-asparagin*, $C_{11}H_{11}O_6N_3$. Aus Asparagin u. m-Nitrobenzoylchlorid. Krystalle vom F. 176°, wl. in W., *K-Salz* $[\alpha]_D^{20} = +12,55^\circ$. — *p-Nitrobenzoyl-l-asparagin*, $C_{11}H_{11}O_6N_3$. Nadeln vom F. 178°. *K-Salz* $[\alpha]_D^{20} = +10,96^\circ$. — *p-Toluolsulfonyl-l-asparagin*, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COOH$. Bei der ersten Fällung rein, da die als Nebenprod. entstehende p-Toluolsulfosäure wasserlöslich ist. Nadeln vom F. 175°. *K-Salz* $[\alpha]_D^{20} = +6,83^\circ$. — *Chloracetyl-l-asparagin*, $C_8H_9O_4Cl$. Darst. nach FISCHER u. KOENIGS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4587 [1904]), Nadeln vom F. 148—149°. *K-Salz* $[\alpha]_D^{20} = +4,71^\circ$. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 814—19. Rom, Univ.)

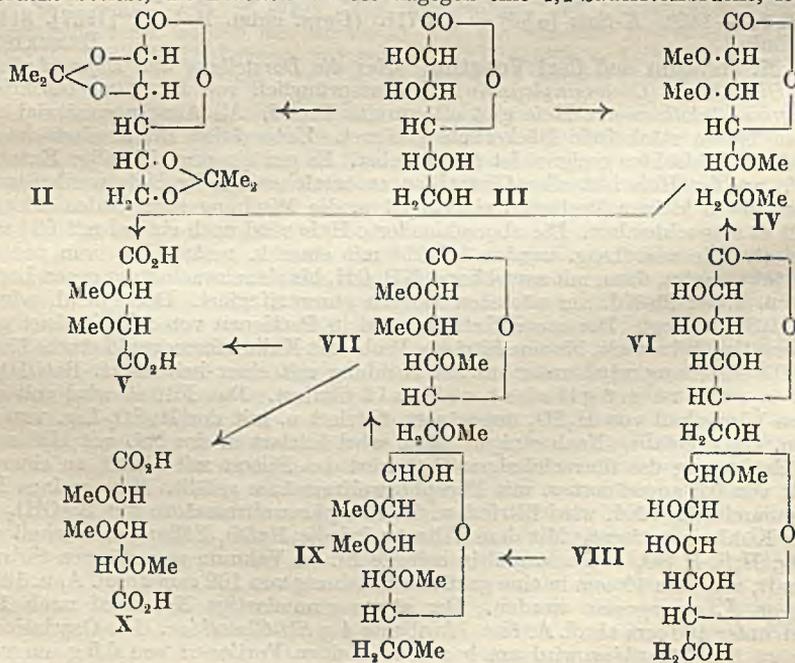
BENCKISER.

J. M. Johnson und Carl Voegtlin, *Über die Darstellung und Eigenschaften des reinen Glutathions (Glutaminylcystein)*. Die ursprünglich von HOPKINS beschriebene Darst. von *Glutathion* aus Hefe gibt oft unreine Prodd. Als Ausgangsmaterial erwies sich am besten stärkefrei Bäckereife geeignet. Untergährige Brauereife ist auch brauchbar. Schlechter geeignet ist Ochsenleber. Es genügt eine einmalige Extraktion mit W., um der Hefe fast alles *Glutathion* zu entziehen. 45 kg Hefe werden in 100 l W. von 80° in kleinen Portionen eingerührt u. die Mischung zum Sieden erhitzt, abgekühlt u. abgeschleudert. Die abgeschleuderte Hefe wird noch einmal mit 50 l sd. W. extrahiert. Die wss. Lsgg. werden bei 15° mit einer k. gesätt. Lsg. von neutralem Pb-Acetat versetzt, dann mit soviel konz. NH_4OH , bis sie schwach sauer gegen Lackmus reagieren, u. der Pb-Nd. am nächsten Morgen abzentrifugiert. Der Pb-Nd. wird mit 0,5-n. H_2SO_4 zerlegt. Der saure Extrakt wird in Portionen von 2 l mit einer gesätt. Uranacetatlg. behandelt, bis eine filtrierte Probe mit Kaliumferrocyanid starke Färbung gibt. Die Mischung wird unter starker Kühlung mit einer heißgesätt. $Ba(OH)_2$ -Lsg. gefällt u. sofort möglichst schnell filtriert. Das Filtrat wird mit einem leichten Überschuß von H_2SO_4 angesäuert, filtriert u. mit der $HgSO_4$ -Lsg. von HOPKINS u. COLE gefällt. Nach einigen Stdn. wird filtriert u. der Nd. mit H_2S zerlegt. Nach Entfernung des überschüssigen H_2S wird das Filtrat mit H_2SO_4 zu einer Normalität von 0,5 angesäuert u. mit Phosphorwolframsäure gefällt. Eine geringe Menge eines gummiartigen Nd. wird filtriert u. die Phosphorwolframsäure mit $Ba(OH)_2$ unter starker Kühlung entfernt. Mit dem Filtrat wird die $HgSO_4$ -Fällung wiederholt u. die von Hg, H_2S , H_2SO_4 u. Ba sorgfältig befreite Fl. im Vakuum zum dünnen Sirup eingedampft, von dem 10 cem in eine gekühlte Mischung von 100 cem absol. A. u. 100 cem trockenen Ä. eingegossen werden. Der etwas gummiartige Nd. wird nach 12-std. Stehen unter 100 cem absol. A. fest. Ausbeute 4 g *SH-Glutathion*. Die Oxydation desselben zu *S-S-Glutathion* wird am besten in kleinen Portionen von 0,5 g ausgeführt.

Auch hierbei soll die Lsg. nicht länger als unbedingt nötig alkal. bleiben, weil durch das Alkali Schwefel abgespalten wird. Die dadurch entstehenden Verunreinigungen können nicht wieder entfernt werden. Es werden dargestellt: Das *Cu-Salz des SH-Glutathions*, amorphes graugrünes Pulver von der Zus. $C_8H_{12}O_6N_2SCu_2$. Das Cu ist darin offenbar einwertig, denn das Salz entsteht auch durch Auflösen von Cu_2O in Lsgg. von Glutathion. Auch in dem *Goldsalz*, $C_8H_{13}O_6N_2SAu$ liegt das Metall in der Auroform vor. *Pb-Salz*, $C_8H_{12}O_6N_2SPb$. Für die Drehung des *S-S-Glutathions*, die sehr stark von der Temp. abhängig ist, wurden gefunden: $[\alpha]^{25}_D H_{20} = -93,9^\circ$ in W., $-84,7^\circ$ in 10% ig. HCl. *SH-Glutathion* zeigt $[\alpha]^{27}_D H_{20} = -10,2^\circ$ (W.; c = 10), $-1,6^\circ$ (10% ig. HCl; c = 5). (Journ. biol. Chemistry 75 [1927], 703—13. Washington, United States Public Health Service.)

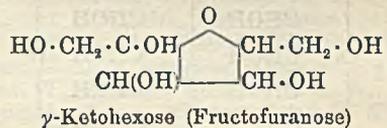
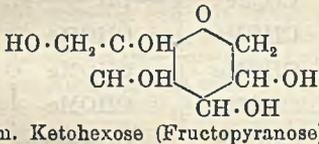
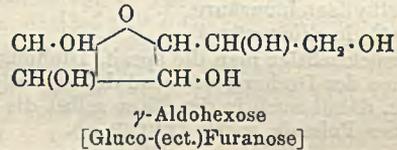
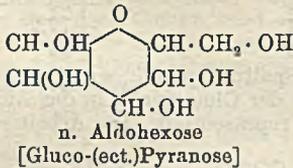
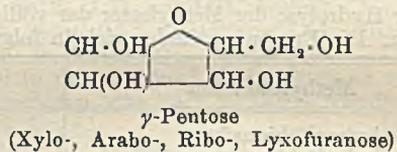
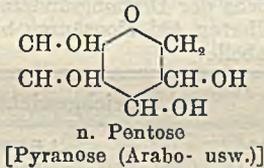
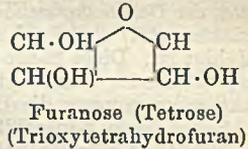
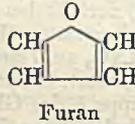
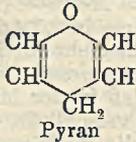
OHLE.

Edward Hague Goodyear und Walter Norman Haworth, *Die Oxydringsstruktur der normalen und γ -Derivate der Mannose. Darstellung und Oxydation von Derivaten des γ - und δ -Mannonsäurelactons mit einem Anhang über die Formulierung der normalen und γ -Zucker als Derivate des Pyrans und Furans und einem Vorschlag zu einer neuen Nomenklatur.* (Vgl. C. 1928. I. 184.) Das γ -Mannonsäurelacton (III) liefert bei der Acetonierung mit 0,1% HCl je nach den Bedingungen ein *Mono-* u. ein *Diacetonderiv.* (I u. II). Das letztere ist ident. mit der von OHLE u. BEREND (C. 1926. I. 2188) aus Diacetonmannose hergestellten Verb. I liefert bei der Methylierung das *Dimethylmonoacetonmannonsäurelacton*, das auch als Nebenprod. entsteht, wenn man das γ -Mannonsäurelacton nach LEVENE u. SIMMS (C. 1926. I. 54) in Aceton methyliert. Die Bldg. dieses Nebenprod. läßt sich vermeiden, wenn man nicht in Ggw. von Aceton methyliert. Das so ausschließlich gewonnene *Tetramethyl- γ -mannonsäurelacton* (IV) ist ident. mit dem Prod., das durch Methylierung des δ -Mannonsäurelactons (VI) erhalten wird. Im letzten Falle ist also die Methylierung mit einer Umlagerung verknüpft, die offenbar durch das während der Rk. gebildete W. hervorgerufen wird. Das *Tetramethyl- δ -mannonsäurelacton* (VII) läßt sich dagegen aus α -Methylmannosid (VIII) über seinen Tetramethyläther u. Tetramethylmannose (IX) darstellen. Die Konst. beider Lactone wurde durch Oxydation mittels HNO_3 bewiesen. IV liefert dabei inakt. *Dimethoxybernsteinsäure* (V), identifiziert als Methyl ester u. Methylamid. VII gibt neben geringen Mengen der gleichen Säure als Hauptprod. *d-Arabortrimethoxyglutarsäure* (X), identifiziert als Methylamid. Daraus folgt, daß α -Methylmannosid (VIII) eine 1,5-Sauerstoffbrücke besitzt, die *Diacetonmannose* dagegen eine 1,4-Sauerstoffbrücke, letzteres



unter der Voraussetzung, daß während der Methylierung des γ -Lactons u. bei seiner Acetonierung keine Umlagerungen erfolgt sind. Die Mannose würde sich danach in Bezug auf die Ringstruktur ihrer n. u. γ -Derivv. den übrigen bisher untersuchten Zuckern anschließen.

Anhang. Vff. schlagen vor, die ringisomeren Formen der Monosaccharide auf die heterocycl. Grundkörper Pyran u. Furan u. beziehen. Die n. Zucker wären demnach als Derivv. des Pyrans unter der Bezeichnung *Pyranosen*, die γ -Zucker als *Furanosen* zu registrieren. Die beiden ringisomeren Formen der Glucose wären also zu unterscheiden als *Glucopyranose* u. *Glucofuranose* usw. (vgl. die folgenden Formeln).



Abschließend weisen Vff. darauf hin, daß damit die Zucker in engste Beziehung einerseits zu anderen Pyronderivv. der Pflanzenwelt rücken, speziell zu den Anthocyaniniden u. Anthoxanthinen, andererseits zu den in der Natur vorkommenden Furanabkömmlingen.

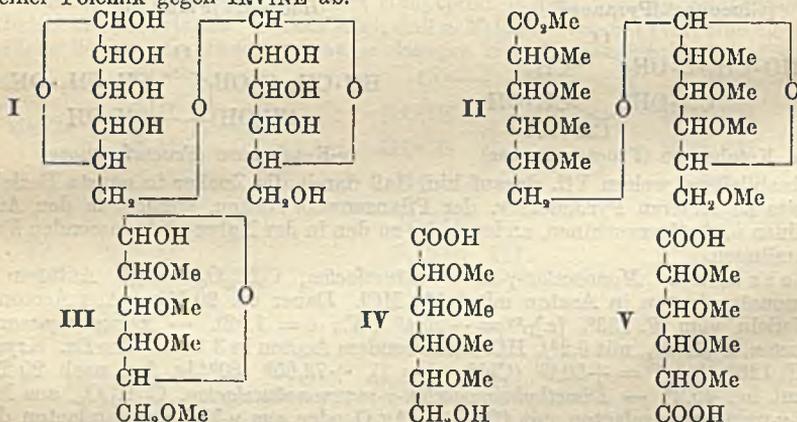
Versuche. *Monoaceton- γ -mannonsäurelacton*, $C_6H_{14}O_6$, durch Auflösen von γ -Mannonsäurelacton in Aceton mit 0,1% HCl. Dauer ca. 20 Min. Aus Aceton mit Lg. Nadeln vom F. 133°, $[\alpha]_D^{20} = +55,4^\circ$ (W.; c = 1,62). — *Diaceton- γ -mannonsäurelacton*, $C_{12}H_{18}O_6$, mit 0,2% HCl enthaltendem Aceton in 3 Stdn.; aus Lg. Krystalle vom F. 126°, $[\alpha]_D^{20} = +50,6^\circ$ (Chlf.; c = 1), +73,65° (50°/6ig. A.), nach 20 Tagen konstant bei 45,9°. — *Dimethylmonoaceton- γ -mannonsäurelacton*, $C_{11}H_{18}O_6$, aus Monoaceton- γ -mannonsäurelacton mit CH_3J u. Ag_2O oder aus γ -Mannonsäurelacton durch Methylierung in Ggw. von Aceton. Aus PAe. Nadeln, aus CCl_4 Prismen vom F. 110°, $[\alpha]_D^{20} = +64,2^\circ + 55,8^\circ$ (W., c = 1,1). — *Dimethyl- γ -mannonsäurelacton*, $C_6H_{14}O_6$, durch Hydrolyse vorst. Verb. mit 0,1%ig. wss. HCl, aus Essigester + PAe. Nadeln vom F. 109—110°, $[\alpha]_D^{20} = 61,1 \rightarrow 60,5^\circ$ (W.; c = 1,03). — *Tetramethyl- γ -mannonsäurelacton*, $C_{10}H_{18}O_6$, durch Methylierung von γ -Mannonsäurelacton in Ggw. von CH_3OH . Aus Lg. Platten oder lange Nadeln vom F. 108°, $[\alpha]_D^{18} = +65,2 \rightarrow 61,2^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +77,0 \rightarrow 71,8^\circ$ (W.; c = 1,038). *Phenylhydrazid*, $C_{16}H_{22}O_6N_2$, aus Ä., F. 167°. — *Tetracetyl- γ -mannonsäurelacton*, $C_{14}H_{18}O_{10}$, aus γ -Mannonsäurelacton mit Acetanhydrid in Pyridin 2 Tage bei 0° aus Ä. Nadeln vom F. 120°, $[\alpha]_D = +44,9^\circ$ (Chlf.; c = 1,56°). — Zur Oxydation von Tetramethyl- γ -mannonsäurelacton werden 1,5 g mit 13 ccm HNO_3 (D. 1,42) ca. 7 Stdn. auf 100° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung ergibt einen von Krystallen durchsetzten Sirup, der mit 4%ig. methylalkoh. HCl verestert wird, wobei der Methyl ester der *Dimethoxybernsteinsäure* vom F. 68° entsteht. *Methylamid*, F. 239°.

— Die Oxydation des *Tetramethyl- δ -mannonsäurelactons* wurde analog bei 90° ausgeführt. Dauer 4 Stdn. 15 Min. Das sirupöse Gemisch der Methyl ester wird mit Methylamin behandelt. Aus der Lsg. des Rk.-Prod. in Essigester scheiden sich zuerst geringe Mengen des *Methylamids der inakt. Dimethoxybernsteinsäure* ab. Aus den Mutterlauge *d-Arabortrimethoxyglutarsäuremethylamid*, Nadeln vom F. 172°, $[\alpha]_D^{18} = -59,7^\circ$ (W.; c = 0,94). (Journ. chem. soc., London 1927. 3136—46.) OHLE.

Walter Norman Haworth, John Vaughan Loach und Charles William Long, *Konstitution der Disaccharide. XVII. Maltose und Melibiose.* (XVI. vgl. C. 1928. I. 799; vgl. auch vorst. Ref.) Das gleiche Verf., das bei der endgültigen Konst.-Aufklärung der *Maltose* zum Ziele geführt hat, übertragen Vff. nunmehr auf die *Melibiose* (I). Der *Methyl ester der Octamethylmelibionsäure* (II) zerfällt bei der Hydrolyse in *2,3,4,6-Tetramethylgalaktose* (III) u. *2,3,4,5-Tetramethylgluconsäure* (IV), die nicht mehr zur Lactonbildung befähigt ist. Diese Säure wird von HNO_3 zu *Tetramethylzuckersäure* (V) oxydiert u. als krystallisierte Dimethylester identifiziert. Daraus folgt, daß in der *Melibiose* die Galaktosekomponente die Hydroxylgruppe 6 des Glucoseresstes verschließt. — Was die ster. Seite dieser Glucosidbindung anbelangt, so halten Vff. die *Melibiose* für ein *Glucose- α -galaktosid* u. zwar auf Grund eines Vergleichs der Drehungsänderungen, die bei der Hydrolyse der Methyl ester der völlig methylierten Aldobionsäuren beobachtet wurden. Die Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle:

Methylester der	$[\alpha]_D$	Gleichgewichtsdrehung
Octamethylmaltobionsäure	+121°	-54,9°
Octamethylcellobionsäure	+5°	-55°
Octamethylactobionsäure	+34°	-77,2°
Octamethylmelibionsäure	+106°	-64°

Berücksichtigt man die spezif. Drehungen der Spaltungsprodd., so folgt aus einer Abnahme der Drehung während der Hydrolyse, daß der Glucosidrest in der Aldobionsäure u. damit auch in der Biase selbst die α -Form repräsentiert. Die Arbeit schließt mit einer Polemik gegen IRVINE ab.



Versuche. Darst. der *Melibionsäure* durch Oxydation von 28 g *Melibiose* in 210 ccm W. mit 16 ccm Br bei 20° in 7 Tagen. Abscheidung als Ca-Salz durch Eintropfen der konz. wss. Lsg. in CH_3OH -haltigen Sprit, amorphes Pulver. — *Methyloctamethylmelibionat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$, Sirup vom Kp. 173—175°/0,06 mm, $n_D^{14} = 1,4640$, $[\alpha]_D^{13} = +106,4^\circ$ (W.; c = 1,63). Die Hydrolyse des Esters erfolgte mit 7%ig. wss. HCl bei 90° in 3 Stdn. Abtrennung der *2,3,4,6-Tetramethylgalaktose* durch Extraktion mit sd. Ä.; aus PAe. F. 71—72° $[\alpha]_D^{21} = +117,8^\circ$ (Gleichgew.). *Anilid*, aus Essigester F. 192 bis 193°. Aus dem in Ä. unl. Rückstand (Ba-Salz der Tetramethylgluconsäure) wurden 86,8% der Theorie an *Tetramethylgluconsäure* als Sirup gewonnen, der bei 164°/0,05 mm unter Zusammenritt von 2 Moll. zu einer Anhydroverb. destilliert. — *Tetramethylzuckersäuredimethylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_8$, durch Oxydation der nicht destillierten Tetramethylgluconsäure mit HNO_3 (D. 1,2) bei 100°, Dauer 5 Stdn., u. Veresterung in der üblichen Weise. Aus Ä. hexagonale Prismen vom F. 77—78°. *Diamid*, aus W. hexagonale

Platten vom F. 237—239°. (Journ. chem. Soc. London 1927. 3146—55. Edgbaston, Univ.) OHLE.

Eugen Pacsu, *Umlagerung der β -Glykoside und β -Acetylzucker in ihre α -Form*. Die β -Formen der acetylierten Zucker lassen sich bekanntlich durch ZnCl_2 leicht bis zu einem Gleichgewicht in die entsprechenden α -Formen überführen. Denselben Effekt erzielt man, wie Vf. zeigt, wenn man statt ZnCl_2 SnCl_4 verwendet. Dieser Katalysator aber vermag über diese Rk. hinaus bei längerer Einw. auch die in Stellung 1 befindliche Acetylgruppe durch Cl zu verdrängen. Aus β -Pentacetylglucose erhält man so zunächst α -Pentacetylglucose u. schließlich α -Chlortetracetylglucose. Weiterhin findet die gleiche Umlagerung auch bei *Tetracetaten der β -Methylglykoside* statt. Auf die entsprechenden α -Verbb. ist dagegen SnCl_4 ohne Einw. Das Verf. scheint allgemein anwendbar zu sein u. so die Gewinnung der sonst schwer zugänglichen α -Formen der Methylglykoside zu ermöglichen.

Versuche. Die Umlagerung wird zweckmäßig in sd. Chlf. (über P_2O_5 dest.) vorgenommen. Auf 1 Mol. Zuckerderiv. ein Mol. SnCl_4 . Die *Umwandlung von β - in α -Pentacetylglucose* ist in 5 Stdn. beendet. Ausbeute aus 7,8 g β -Form 6,2 g α -Form vom F. 112°. Die Umwandlung von β -Pentacetylglucose in α -Acetochlorglucose erfordert 18-std. Kochen bei einem Überschuß von SnCl_4 (1 Tl. auf 1 Tl. Acetat). Die Acetochlorglucose wurde durch Überführung in *Tetracetyl- β -methylglucosid* identifiziert. — In gleicher Weise wird β -Pentacetylmannose in ihre α -Form übergeführt. — Die Umwandlung von Tetracetyl- β -methylglucosid in das entsprechende α -Glucosid vollzieht sich wesentlich langsamer u. ist bei Zimmertemp. erst nach 20 Tagen beendet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 137—44. Budapest, Univ.) OHLE.

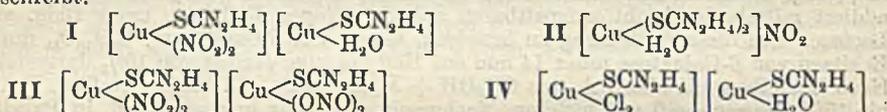
Amé Pictet und Hans Vogel, *Synthese der Lactose*. (Vgl. C. 1927. II. 2447.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1927. II. 1686. Nachzutragen ist: Die Bldg. der *Lactose* ist so zu erklären, daß bei 175° β -Glykose unverändert bleibt, dagegen β -Galaktose sich zum noch unbekanntem β -Galaktosan anhydriert. Letzteres addiert mittels des leicht aufspaltbaren anhydr. Ringes β -Glykose unter Bldg. von *Lactose*. Um diese Auffassung zu beweisen, haben Vf. β -Galaktosan, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, durch Erhitzen von β -Galaktose unter 14 mm auf 150° bis zum Verlust von 10% dargestellt. Nach Verreiben mit absol. A. aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä}$. umgefällt. U. Mk. krystallin., F. 154 bis 155°, schwach süß mit bitterem Nachgeschmack, sehr hygroskop., zl. in Pyridin, CH_3OH , wl. in sd. Eg., fast unl. in absol. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton. $[\alpha]_D^{20} = +30,49^\circ$ nach 6 Min., $+80,66^\circ$ nach 24 Stdn. in W. ($c = 2,0332$). Es handelt sich aber nicht um Mutarotid, sondern um Rückverwandlung in Galaktose. Diese erfolgt sofort durch k. sehr verd. H_2SO_4 , in 30 Min. durch sd. W., in einigen Stdn. durch k. W. Daher reduziert β -Galaktosan bei 35—40° FEHLINGSche Lsg., entfärbt schnell k. KMnO_4 , liefert Galaktosazon u. β -Pentaacetylgalaktose. Es ist also sehr verschieden vom α -Galaktosan (PICTET u. VERNET, C. 1923. I. 503), neigt auch viel weniger zur Polymerisierung. Der anhydr. Ring muß sich zwischen den OH-Gruppen 1 u. 3 oder 1 u. 4 gebildet haben. — Als nun β -Galaktosan mit β -Glykose u. etwas ZnCl_2 unter 14 mm auf 150° erhitzt u. das Prod. wie früher verarbeitet wurde, erhielt man 15% Acetat u. aus diesem Lactose mit allen ihren Eig. (Helv. chim. Acta 11. 209—15.) LINDENB.

Hans Vogel und Amé Pictet, *Über die Depolymerisierung des Inulins*. Es ist Vf. gelungen, *Inulin* in ähnlicher Weise zu depolymerisieren wie früher die Stärke (PICTET u. SALZMANN, C. 1927. I. 2406). — *Trifruktosan*, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3$. 10 g Inulin (F. 178°, $[\alpha]_D = -37,3^\circ$) mit 15 g Glycerin unter 15 mm 3 Stdn. auf 120° erhitzen, in CH_3OH lösen, Filtrat mit Ä. fällen, Nd. mit absol. A. waschen, im Vakuum bei 50° trocknen. Ausbeute 9 g. Hellgelbes, fade schmeckendes Pulver, F. 165°, Zers. bei 173°, äußerst l. in W., aber nicht hygroskop., etwas l. in CH_3OH , Pyridin, sonst unl. $[\alpha]_D^{21} = -29,66^\circ$ in W. ($c = 2,900$). Reduziert nicht FEHLINGSche Lsg., gibt kein Osazon. Wird von h. 5%/ig. H_2SO_4 völlig in Fructose übergeführt. — *Nonacetat*, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2]_3$. Mit Acetanhydrid in Pyridin (24 Stdn.). Krystallin. aus CH_3OH , F. 91°, unl. in W., Ä., PAe. $[\alpha]_D^{21} = -35,52^\circ$ in Bzl. ($c = 2,027$). Wird zu vorigem zurückverseift. — Durch die Bldg. des Trifruktosans wird die Ansicht von PRINGSHEIM (C. 1922. III. 758) über die Natur des Inulins bestätigt. — *Difruktosan*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. Wie oben, aber 6 Stdn. bei 140°. Weiter wie oben, im Vakuum über CaCl_2 trocknen. Ausbeute 51%. Hellgelb, krystallin., sehr hygroskop., fade schmeckend, F. 96°, äußerst l. in W., ll. in CH_3OH , Pyridin, wl. in sd. Eg., unl. in absol. A., Ä. $[\alpha]_D^{20} = -24,8^\circ$ in W. ($c = 1,0288$). Reduziert w. FEHLINGSche Lsg., entfärbt schnell k. KMnO_4 . Wird durch sd. W. (6 Stdn.) völlig in Fructose übergeführt. Liefert, mit Phenyl-

hydrazinacetatlg. erhitzt, außer Glykosazon kugelige gelbe Nadeln von F. 170°, wahrscheinlich ein Disaccharidosazon. — *Hexaacetat*, $C_{24}H_{32}O_{16}$, krystallin, aus CH_3OH , F. 92°, unl. in h. W., unl. in Ä. $[\alpha]_D^{20} = -29,8^\circ$ in Bzl. ($c = 0,9732$). Wird zu vorigem zurückverseift. — *Monofructosan*. CH_3OH -Ä.-Mutterlauge des Difructosans im Vakuum verdampfen. Es bleibt ein nicht krystallisierender dicker Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +12,5^\circ$ in W. ($c = 1,605$), der beim Erhitzen mit $KHSO_4$ Acrolein entwickelt u. mit Phenylhydrazin Glykosazon liefert. Offenbar liegt eine Verb. von Monofructosan mit Glycerin vor. In der Tat wurde durch Erhitzen des von PICTET u. RELLY (C. 1921. III. 944) dargestellten Fructosans (Lävulosans) mit Glycerin ein ident. Prod. erhalten. — Inulin depolymerisiert sich also zuerst zu Trifructosan, welches weiter in je 1 Mol. Di- u. Monofructosan (Lävulosan) zerfällt. — Um vielleicht Difructosan zu reproduzieren, wurde Lävulosan mit etwas $ZnCl_2$ unter 14 mm 4 Stdn. auf 120° erhitzt, Prod. aus wenig W. mit Ä.-A. gefällt. Es liegt ein *Dilävulosan*, $C_{12}H_{20}O_{10}$, vor, hellgelb, amorph, F. 138 bis 140°. Löslichkeit u. Red.-Vermögen wie beim Difructosan. Aber $[\alpha]_D^{20} = +21,5^\circ$ in W. ($c = 1,396$). Überführung in Fructose u. Glykosazon verläuft langsamer. *Hexaacetat*, $C_{22}H_{32}O_{16}$, mikrokristallin., F. 83–84°, schwach bitter, unl. in k. W., sonst l. Die beiden Verb. $C_{12}H_{20}O_{10}$ sind also völlig verschieden. (Helv. chim. Acta 11. 216–20. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

A. Contardi und A. Dansi, *Einwirkung von Kupfernitril auf Thioharnstoff*. Aus etwa äquimolekularen Mengen Thioharnstoff u. *Cu-Nitrit* (leichter Überschuß) bildet sich in wss. Lsg. bei 0° unter Entw. von 1 Mol. NO auf 1 Mol. Thioharnstoff eine Verb. von der wahrscheinlichen Konst. I. Mit konz. Thioharnstofflg. entsteht aus I die Verb. $[Cu(SCN_2H_4)_3]NO_2$, die unter Zusatz einer konz. wss. Lsg. von Na-Nitrit in die Verb. II übergeht. Der Überschuß an Thioharnstoff verhindert die Bldg. eines Salzes, das nur 1 Mol. Thioharnstoff enthält. Von dem analogen komplexen Chlorid unterscheidet sich das komplexe Nitrit durch Bldg. eines *labilen Zwischenprod.*, dem Vf. die Konst. III zuschreibt.



Versuche. Verb. $CuNO_2 + CSN_2H_4 + \frac{1}{2} H_2O$ (I). a) Aus in W. gel. $CuSO_4$, $NaNO_2$ u. Thioharnstoff, bei 0° im CO_2 -Strom. Apfelgrüner Nd. (Zwischenprod. III), der beim Schütteln nitrose Gase entwickelt (1 Mol. NO auf 1 Mol. Thioharnstoff). Beim Auswaschen mit k. W. bleibt ein gelblichweißes Prod. zurück. b) Durch Lösen der Verb. $[Cu(SCN_2H_4)_3]Cl$ in k. W. u. Zusatz von Na-Nitrit. Hellgelber Nd. c) Durch Lösen der Verb. IV in einer wss. Lsg. von Thioharnstoff unter Zusatz von Na-Nitrit. — Verb. $CuCl + CSN_2H_4 + \frac{1}{2} H_2O$ (IV). Durch Versetzen von I mit verd. HCl in der Kälte im CO_2 -Strom. Entw. von ca. 1 Mol. NO pro Mol. von I. Von der Cu-Chloridlg. getrennt, farblose Nadelchen, die in konz. HCl l. sind u. durch Verdünnen mit W. wieder ausgefällt werden. — Beim Kochen von I mit W. (CO_2 -Atmosphäre) entsteht Cu-Sulfat unter Abspaltung von etwa 1 Mol. NO pro Mol. angewandten Salzes. Die Mutterlauge enthält Thioharnstoff u. *Cyanamid*. — Wenn man das Rk.-Prod. I bei gewöhnlicher Temp. einen Monat in der Mutterlauge stehen läßt, so bildet sich *Cu-Sulfocyanat*, das durch Waschen mit verd. Säure von bas. Cu-Nitrit befreit wird. — Verb. $C_2H_{10}N_5O_3S_2Cu$, (II). Aus I in Thioharnstofflg. unter Zusatz von Na-Nitrit. Mikrokristallines Pulver. Beim Waschen mit W. Spaltung in I u. die Verb. $[Cu(SCN_2H_4)_3]NO_2$. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 802–13. Mailand.)

BENCKISER.

Richard de Capeller, *Untersuchungen in der Gruppe der künstlichen Moschussc.* I. Von den 2,4,6-Trinitro-3-methyl-1-alkylbenzolen sind das Äthylderiv. geruchlos, dagegen das Isobutyl- u. n-Hexylderiv. schwach wohlriechend. Vf. hat das *n-Butyl- u. n-Amylderiv.* dargestellt, welche wieder völlig geruchlos sind. — *m-n-Butyltoluol*. m-Xylylbromid, n-Propylbromid u. Na 2 Tage kochen, überschüssiges Na durch A. unschädlich machen. W. zusetzen usw. Kp.₁₀ ca. 84°. — 2,4,6-Trinitroderiv., $C_{11}H_{13}O_6N_3$. 23 g des vorigen bei 10–20° in 62 g HNO_3 (D. 1,49) eintropfen, bei gleicher Temp. 70 g Oleum (D. 1,93) zugeben, 6 Stdn. auf 70° erwärmen. Nadeln aus A., F. 78,5°, leichtempfindlich. — *m-n-Amyltoluol*, $C_{12}H_{19}$. Gemisch von m-Xylylbromid u. n-Butylbromid mit Bzl. verd., Na zugeben, 3 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, weiter wie oben. Kp.₇₃₅ 220,5 bis 222,5° (korr.). — 2,4,6-Trinitroderiv., $C_{12}H_{15}O_6N_3$. Wie oben bei ca. 55° (2 Stdn.). Es entsteht hauptsächlich Dinitroderiv. (Kp._{1,4} 162–170°), mit welchem die Nitrierung

wiederholt wird. Nadeln aus A. (6-mal, w. Lsg. in Kältemischung kühlen), F. 65,2—65,6°, lichtempfindlich. — Bei der Synthese von tert.-Butyltoluol nach FRIEDEL-CRAFTS entsteht bekanntlich mit AlCl_3 auffallenderweise das m-Deriv., mit FeCl_3 das p-Deriv. Vf. hat daraufhin 2 Butylgruppen zugleich eingeführt u. in der Tat mit beiden Katalysatoren dasselbe 3,4-Di-tert.-butyltoluol, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$, erhalten. Gemisch von 100 g Toluol u. 200 g tert.-Butylchlorid im Laufe eines Tages mit 5—6 g AlCl_3 oder FeCl_3 versetzen, dann in Eiswasser usw. Kp.₁₂ 111—112°, Kp.₇₃₅ 227,5—228°, bald zu hexagonalen Blättern erstarrend, F. 31,5—32°. (Helv. chim. Acta 11. 166—72. Genf, Univ.) LB.

G. B. Heisig, *Anomaler Einfluß o-p-orientierter Gruppen auf den Schmelzpunkt dihalogenerter Benzolderivate*. Die Einführung eines zusätzlichen Substituenten in den Bzl.-Kern wirkt sich gewöhnlich durch Bldg. einer Verb. mit höherem F. als die Stammsubst. aus. Die Verss. ergaben, daß die FF. der Derivv. halogenerter Bzll. mit der Zahl der Substituenten im Kern anwachsen, ausgenommen in solchen Verbb., die gebildet werden, wenn eine Gruppe eintritt, die o-p-Substitution in p-halogenierten Bzll. verursacht. So zeigte das Studium disubstituierter Halogenbenzole, daß die Amino- oder o- u. m-Halogenderivv. höher schmelzen, als die entsprechenden dihalogenierten Bzll.; während die FF. der Aminoderivv. p-halogenerter Bzll. niedriger liegen. Ähnlich wird der F. eines Deriv. eines o- oder m-dihalogenierten Bzl. gesteigert, wenn ein Halogen oder eine Methylgruppe eintritt, während der F. der p-Verb. erniedrigt wird. Andererseits wird der F. erhöht, wenn eine Nitrilgruppe ein H-Atom eines o-, m- oder p-dihalogenierten Bzl. ersetzt. Es scheint somit, daß Substituenten, welche die Bldg. m-disubstituierter Derivv. des Bzl. beim Eintritt in das Mol. bewirken, den F. aller 3 Typen Dihalogenbenzole erhöhen, während solche, die die Bldg. von o- u. p-Derivv. des Bzl. bewirken, den F. o- u. m-halogenerter Bzll. erhöhen, den F. von p-Verbb. aber erniedrigen, wenn ein trisubstituiertes Bzl.-Deriv. gebildet wird.

Versuche. 2-Chlor-4-bromacetanilid (F. 150—151°) reagiert nicht mit JCl. — 2-Chlor-4-bromanilin. Darst. aus vorst. Verb. Gibt bei der direkten Jodierung oder besser mit JCl in Eg. 2-Chlor-4-brom-6-jodanilin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NClBrJ}$, vom F. 97—97,5° aus PAe. — 2-Brom-4-chlor-6-jodanilin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NClBrJ}$, Darst. aus 2-Brom-4-chloranilin in Eg. u. JCl, F. 109,5—110° aus PAe. — 2-Chlor-4-jod-6-bromanilin, Darst. durch Bromieren von 2-Brom-4-jodanilin oder durch Chlorieren von 2-Brom-4-jodacetanilid (F. 140—141° aus A.) bzw. von 2-Brom-4-jodanilin (F. 77,5—78° aus PAe.) in Eg., F. 115,5—116° aus A. — *symm. Chlorbromjodbenzol*, Darst. durch Diazotieren u. Verkochen von 2-Jod-4-chlor-6-bromanilin, von 2-Chlor-4-brom-6-jodanilin oder 2-Chlor-4-jod-6-bromanilin. F. 85,5—86° aus A. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 139—45. Minneapolis [Minn.], Univ.)

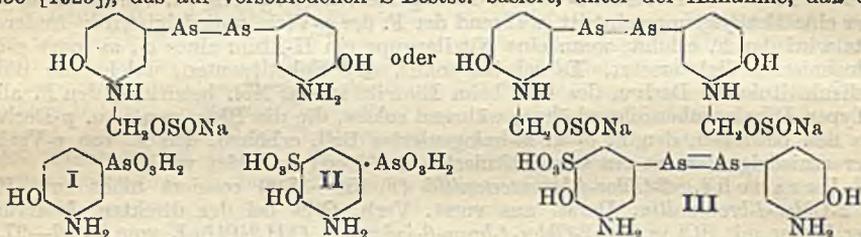
KINDSCHER.

Erich Rosenhauer und Hermann Unger, *Über die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol*. Die von FRISWELL u. GREEN (Journ. chem. Soc., London 57 [1885]. 917) u. später von K. H. MEYER (C. 1921. III. 1460) vorgetragene Auffassung der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol als einer durch die Salzsäure des zugesetzten Anilinsalzes hervorgerufenen Spaltung des Diazoaminobenzols in Benzoldiazoniumchlorid u. Anilin u. darauffolgender Kernkupplung der Spaltstücke, im Gegensatz zu der üblichen Auffassung als einer Umlagerung, wird von den Vff. bestätigt. Dimethylaminoazobenzol ist aus Diazoaminobenzol u. Dimethylanilin + salzsaurem Dimethylanilin (eine Bildungsweise, die von K. H. MEYER [l. c.] fälschlich H. GOLDSCHMIDT zugeschrieben wird) zu erhalten; eine Umlagerung kommt hier nicht in Frage. Wesentlich für die Umwandlung ist nur die Ggw. von Säure; so erfolgt sie auch bei Anwendung von Chinolin + salzsaurem Chinolin oder von Eg., verd. Essigsäure oder Ameisensäure. Die direkte Kupplung von diazotiertem Anilin mit Anilin (vgl. K. H. MEYER, l. c.) gelingt auch in salzsaurer Lsg.; aber auch in verd. essigsaurer, soda- u. natronalkal. Lsg. entsteht neben Diazoaminobenzol immer Aminoazobenzol (bei 0° ca. 20%, bei 20—25° bis 50% des gesamten Kupplungsprod.). Die Bldg. des letzteren wird durch steigende Acidität bis zu einem gewissen Säuregrade begünstigt.

Versuche. Dimethylaminoazobenzol. Aus 20 g Diazoaminobenzol in überschüssigem Dimethylanilin u. 10 g Dimethylanilinhydrochlorid bei 25° (4—5 Tage). Isolierung über das Hydrojodid (glänzende violette Blättchen aus Eg.). Goldgelbe Blättchen aus Lg., F. 115°. — Aminoazobenzol (F. 125°). a) Aus 5 g Diazoaminobenzol u. 2,5 g Chinolinhydrochlorid in überschüssigem Chinolin bei 40—50° (4—5 Tage). Ausbeute 50%. b) Diazoaminobenzol in der äquivalenten Menge Eg. unter vorsichtigem Erwärmen lösen u. 4—5 Tage bei Zimmertemp. stehen lassen.

Ausbeute ca. 50%. Die Ausbeute steigt bei Anwendung von überschüssigem Eg. u. Zusatz von 3 Moll. Anilin. c) 20 g Diazoaminobenzol in 60 ccm W. u. 10 ccm Eg. 10 Tage bei 30°, dann 2 Tage bei 45° stehen lassen. Ausbeute unter 50%. d) Wie c, nur statt Eg. 90%ig. Ameisensäure. Ausbeute ca. 35%. c) Durch direkte Kupplung von Anilinhydrochlorid mit der gleichen Menge Diazoniumchlorid in W. bei 0°. Schon nach einigen Minn. erscheinen die stahlblauen Nadeln des salzsauren Aminoazobenzols, die Rk. verläuft aber sehr langsam unter teilweiser Zers. des Diazoniumchlorids, die bei Zimmertemp. überwiegt. Überschuß an salzsaurem Anilin steigert die Ausbeute. — *Diazoaminobenzol* läßt sich in Ggw. von NaOH mit Wasserdampf bis zu 70% dest.; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus PAe. ist es dann nur schwach gelblich u. schm. bei 99—100°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 392—98. Erlangen, Univ.) RADT.

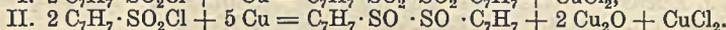
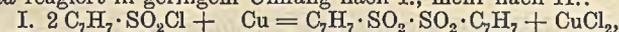
Alfred E. Jurist und Walter G. Christiansen, *Beiträge zur Analyse und Chemie des Neoarsphenamins*. Neoarsphenamin (Neosalvarsan) ist als Kondensationsprod. des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzols mit Na-Formaldehydsulfoxylat beschrieben worden. Da es keine reine krystalline Substanz, sondern eine komplexe Mischung wechselnder Zus. ist, so ist eine exakte Anal.-Methode für synthet. Studien notwendig. Am zufriedenstellendsten ist das Verf. von ELVOVE (U. S. Pub. Health S. Rep: 40. 1235 [1925]), das auf verschiedenen S-Bestst. basiert, unter der Annahme, daß das



gebundene u. freie Na-Formaldehydsulfoxylat sich in seiner Rk. mit Jod in neutraler Lsg. unterscheidet, wobei nur die freie Verb. Jod red., während beide in alkal. Lsg. Jod red. Vff. fanden aber, daß sowohl das freie als gebundene Sulfoxylat Jod in neutraler Lsg. red. Wird nämlich Neoarsphenamin mit einem Überschuß an Jod oxydiert, der Überschuß an Jod mit Na-Arsenit reduziert, die Lsg. angesäuert u. dann der Schwefel als Bariumsulfat gefällt, anstatt daß der Überschuß an Jod mit Thiosulfat nach ELVOVE titriert wird, so ist der so als Bariumsulfat bestimmte Schwefelgeh. gewöhnlich größer. Hierauf gründen die Vff. ihre Methode. Das freie Sulfoxylat reduziert 4 Atome Jod, das gebundene aber nur 2 Atome. Der Best. des freien u. gebundenen Sulfoxylats fügt ELVOVE Schwefelbestst. an. Er benutzt eine freie Sulfatschwefelbest. u. eine Gesamtschwefelbest. Die Differenz zwischen dem Gesamtschwefel u. dem in alkal. Lsg. durch Jod oxydierbaren Schwefel wird als Schwefel im Sulfarsphenamin angesehen. Es ergab sich aber, daß diese Differenz nicht der Sulfarsphenaminschwefel ist, sondern daß bei der Herst. der Arsphenaminbase, aus der Neoarsphenamin dargestellt wurde, Schwefel in den Kern tritt. Wurde Arsphenaminbase aus 3-Amino-4-oxyphenylarsonsäure (I) hergestellt, welches eine Base mit wenig Kernschwefel ergibt, u. wurde andererseits diese Säure bei einer 2. Darst. durch 10% 3-Amino-4-oxy-5-sulfophenylarsonsäure (II) ersetzt, so ergab sich eine Base, die 10% des Sulfonsäurederiv. III enthielt. Beide Präparate wurden analysiert u. in Neoarsphenamin übergeführt, wobei Formaldehyd-Bisulfit-freies Formaldehydsulfoxylat verwendet wurde. Es ergab sich, daß der „Sulfoarsphenaminschwefel“ von ELVOVE in Wirklichkeit Kernschwefel ist. Vff. geben Beispiele zur Analyse von Neoarsphenamin u. die erhaltenen Analysenergebnisse. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 191—96. Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. [1927] 1149—52. Brooklyn [N. Y.] KINDSCHER.

P. Karrer, W. Wehrli, E. Biedermann und M. dalla Vedova, *Über den Umsatz organischer Halogenverbindungen mit Kupfer bei Anwesenheit von Pyridin*. Vff. fanden zufällig, daß die Rk. zwischen Cu u. vielen organ. Halogenverb. durch Zusatz von trockenem Pyridin sehr erleichtert wird, ja manchmal mit großer Heftigkeit verläuft. So reagieren viele Säurechloride mit Cu allein bei Raumtemp. kaum; suspendiert man aber das Cu in Pyridin u. gibt die Säurechloride zu, so löst es sich in einigen Sekunden unter Erwärmung auf. Ebenso wirken PCl_5 , POCl_3 , COCl_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , AsCl_3 , Benzalchlorid, Benzotrithlorid usw., auch CCl_4 , nicht dagegen CHCl_3 . Die Wrkg. des Pyridins ist wohl damit zu erklären, daß sich die Cu-Halogenide darin unter Kom-

plexsalzbdg. lösen. Meistens bilden sich mehrere Komplexsalze, deren Trennung oft schwierig ist. Auch die organ. Komponente ist oft schwer faßbar. — *p*-Toluolsulfoclorid reagiert in geringem Umfang nach I., mehr nach II.:



Ferner findet man etwas *p*-Toluolsulfonsäure in Form eines komplexen Cu-Salzes. Lsg. von 5 g Chlorid in 25 ccm über BaO getrocknetem Pyridin unter Kühlung mit 1,671 g Cu versetzen, tiefmaragdgrünes Gemisch in W. gießen, weißen Nd. von tiefblauer Lsg. absaugen, nach Trocknen mit Ä. extrahieren. Extrakt liefert 1,4 g *Di-p*-tolylidysulfoxyd, $C_{14}H_{14}O_2S_2$, F. 76°, Rückstand aus Chlf. etwas *Di-p*-tolylidysulfon, F. 211°. — Zur Isolierung der Cu-Verbb. wurden 10 g Chlorid, 50 g Pyridin, 1,67 g Cu umgesetzt, blauer Nd. abgesaugt, mit Chlf. gewaschen. Rückstand ist *Dipyridinkupferchlorid*, $[CuPy_2]Cl_2$, hellblaue Nadeln. Tiefblaue Mutterlauge enthält *p*-toluolsulfonsaures Pyridin u. ein 2. komplexes Cu-Salz. Um dieses zu gewinnen, wurde die Cu-Menge etwas erhöht, blaue Lsg. mit Ä. gefällt, Nd. in Chlf. aufgenommen, eingengt. Die tiefblauen Krystalle stimmen ungefähr auf $C_7H_7 \cdot SO_3Cu$, 2 Py. — *Hippursäurechlorid* liefert nach der Gleichung: $2 C_6H_5O_2NCl + Cu = C_{18}H_{14}O_4N_2 + CuCl_2 + H_2$ *N,N*-Dibenzoyl-2,5-dioxopiperazin. Was mit dem H geschieht, wurde nicht ermittelt. Man erhitzt kurz auf 70°, läßt 4 Std. stehen, zers. mit W., zieht den unl. Teil mit Soda aus u. fällt mit Säure. Aus A. Krystalle mit $\frac{1}{2} H_2O$, F. 116°, aus Bzl. oder Ä. wasserfrei, F. 137°. Liefert mit konz. HCl u. A. bei 60–70° die *Monobenzoylverb.*, $C_{17}H_{10}O_3N_2$, aus A., F. 205°, l. in Soda. Das Cu findet sich hauptsächlich als $[CuPy_2]Cl_2$. — Aus *Phthalylchlorid*: Etwas *Diphthalyl*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 335°. Aus *Benzotrichlorid*: *Tolantetrachlorid*. (Helv. chim. Acta 11. 233–39. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

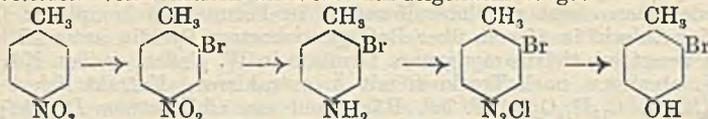
Adolfo Quilico, *Einwirkung der Sulfaminsäure auf die Dioxybenzole*. (Vgl. C. 1927. I. 1457.) Wie auf Phenole (HOFMANN u. BIESALSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. 1394 [1912]) wirkt Sulfaminsäure auch auf zweiwertige Phenole sulfurierend ein unter Bldg. von Ammoniumsalzen der entsprechenden Dioxybenzolsulfonsäuren. Je nach den Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien treten eine oder zwei SO_3H -Gruppen in den Benzolkern ein. Nur aus Brenzcatechin entsteht nach der vom Vf. angewandten Methode keine Disulfonsäure. Für die Monosulfonsäuren bestimmt Vf. durch Darst. der *Veratrolsulfonsäure*, ihres Chlorids u. Amids, daß beim *Brenzcatechin* mit den OH-Gruppen in 1- u. 2-Stellung das H-Atom in der 4-Stellung durch SO_3H substituiert wird. Beim *Resorcin* enthält die entstandene Monosulfonsäure die SO_3H -Gruppe in *p*-Stellung zur einen Hydroxylgruppe, was durch die Darst. von 1,3,4-Trichlorbenzol über *m*-Phenylendiaminsulfonsäure u. *m*-Dichlorbenzolsulfochlorid (F. 35°) bewiesen wird. Mit *Hydrochinon* entsteht die bekannte *Hydrochinonmonosulfonsäure* $C_6H_3(OH)_2 \cdot (1,4)SO_3H(2)$. Die *Resorcinendisulfonsäure*, $C_6H_2(OH)_2(1,3)(SO_3H)_2(4,6)$, wird durch die Darst. von 1,3,4,6-Tetrachlorbenzol (F. 137°) über 1,3-Dichlorbenzoldisulfochlorid-1,4 (F. 122°) identifiziert. Die *Hydrochinondisulfonsäure*, $C_6H_2(OH)_2(1,4)(SO_3H)_2(2,5)$, ergibt mit PCl_5 ein Disulfochlorid des *p*-Dichlorbenzols (F. 100°), das mit SO_2Cl_2 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol vom F. 136° liefert.

Versuche. *Ammoniumsalz der Brenzcatechinmonosulfonsäure*, $C_6H_3(OH)_2 \cdot (1,2)SO_3NH_4(4)$. Aus $\frac{4}{10}$ Mol. Brenzcatechin u. $\frac{1}{10}$ Mol. Sulfaminsäure (170–180°). Reinigung durch mehrmaliges Extrahieren mit Ä. u. wiederholtes Krystallisieren aus W. oder verd. A. Hellgraue Plättchen vom F. 260° unter Zers. Mit KOH Nadelchen des in W. ll. *K-Salzes*. Grünfärbung mit $FeCl_3$. — *Veratrolsulfonsäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot (1,2)SO_3H(4)$. Aus dem *K-Salz* der Brenzcatechinsulfonsäure in verd. CH_3OH mit KOH u. einem Überschuß von CH_3J . Nach Fällen von Cu_2J_2 mit $CuSO_4$ Abscheidung von Krystallen des *K-Salzes* aus A. Beim Erwärmen mit PCl_5 auf 100–120° entsteht das *Chlorid*, vom F. 72–73° aus Bzl. Das entsprechende *Amid* schmilzt bei 135°. — *Ammoniumsalz der Resorcinmonosulfonsäure*, $C_6H_3(OH)_2(1,3)SO_3NH_4(4)$. Aus Resorcin u. NH_2SO_3H . Reinigung durch Extraktion mit Ä. u. Fällen des Ammoniumsulfats mit A. Krystalle vom F. 190° aus A. Violettfärbung mit $FeCl_3$. — *Ammoniumsalz der Resorcinendisulfonsäure*, $C_6H_2(OH)_2(1,3)(SO_3NH_4)_2(4,6)$. Aus $\frac{1}{20}$ Mol. Resorcin u. 5,7 g Sulfaminsäure. Reinigung wie bei voriger Verb. In W. ll., in A. unl. Krystalle, die bei 305° verkohlen. *Na-Salz*, rötliche Plättchen. Rubinrote Färbung mit $FeCl_3$. — *Ammoniumsalz der Hydrochinonmonosulfonsäure*, $C_6H_3(OH)_2(1,4)SO_3NH_4(2)$. Aus 25 g Hydrochinon u. $\frac{1}{10}$ Mol. Sulfaminsäure. Hellgraue Krystalle vom F. 200–205° aus W. *Na-Salz*, farblose Plättchen. Tiefblaue Färbung mit $FeCl_3$. — *Ammoniumsalz der Hydrochinondisulfonsäure*, $C_6H_2(OH)_2(1,4)(SO_3NH_4)_2(2,5)$. Aus $\frac{1}{10}$ Mol. NH_2SO_3H u. 5,5 g Hydro-

chinon (2 Stdn. auf 180°). Aus der grünen Lsg. Krystalle, die gegen 300° verkohlen. Blauviolette Färbung mit FeCl₃. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 793—802. Mailand.)

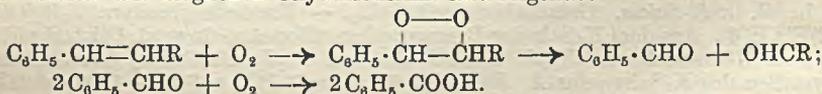
BENCKISER.

Howard J. Lucas und **Nathan F. Scudder**, *Die Darstellung des 2-Brom-p-kresols aus p-Nitrotoluol*. Vff. erhielten die Verb. auf folgendem Wege:



2-Brom-4-nitrotoluol. Aus 2,2 Moll. *p*-Nitrotoluol, 10 g Fe u. 2,3 Moll. Brom unter Kühlen u. darauffolgendem Erhitzen. Ausbeute 76%. — *2-Brom-4-aminotoluol*. Durch Red. vorst. Verb. mit alkoh. NH₄-Sulfidlsg. F. 27,3—27,5° korr. *Hydrochlorid*, weiße Nadeln aus A., F. 271°. — *2-Brom-p-kresol*. Durch Diazotieren vorst. Hydrochlorids, schnelles Erhitzen der Diazolslg. u. Abdstillieren des gebildeten Prod. in einem besonderen App., u. zwar im selben Maße, als es sich bildet. Ausbeute 80,5%. Weiße Nadeln aus Pae., F. 55,2—55,4° korr. *Benzoat*, weiße Nadeln aus A., F. 74,6—75,1° korr. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 244—49. Pasadena [Calif.], Inst. of Techn.) KIND.

H. N. Stephens, *Oxydation in der Benzolreihe durch gasförmigen Sauerstoff*. III. *Oxydation der α-Phenylcarbinole*. (II. vgl. C. 1927. I. 269.) Früher war gezeigt worden, daß bei der Oxydation von Alkylbenzolen durch gasförmigen Sauerstoff zwar Aldehyde bzw. Ketone u. Säuren gebildet werden, daß aber in den Oxydationsprod. keine Alkohole nachgewiesen werden konnten. Dies schließt aber nicht aus, daß sie während der Rk. zwar gebildet werden, aber so rasch zerstört werden, wie sie sich bilden. Vf. studierte daher die Oxydation des *Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, n-Propyl- u. Isopropylphenylcarbinols* unter den gleichen Bedingungen, u. es ergab sich, daß 3 verschiedene Rkk. auftreten, von denen nur die eine direkte Oxydation ist, während die anderen 2 therm. Dehydratationen zu sein scheinen. Von letzteren beiden Rkk. verläuft die eine unter Abspaltung von 1 Mol. H₂O aus 2 Moll. Alkohol, die andere unter Verlust von 1 Mol. H₂O aus jedem Mol. Alkohol. Während die Natur der Prodd. des ersten Rk.-Typs noch nicht völlig geklärt ist, entstehen beim 2. Rk.-Typ ungesätt. KW-stoffe. Alle verwendeten Alkohole, mit Ausnahme des Isopropylphenylcarbinols, erleiden nur in beschränktem Umfang direkte Oxydation unter Bldg. der entsprechenden Ketone. Äthylphenyl- u. *n*-Propylphenylcarbinol werden am leichtesten oxydiert. Die Methylverb. wird nur sehr wenig angegriffen u. das Isopropylcarbinol bleibt bei der verwendeten Temp. (102—104°) unverändert. Obgleich bei der Oxydation der sek. Alkohole eine einfache Oxydation des —CHOH— zu —CO— eintritt, muß bei tert. Alkoholen erst eine Alkylgruppe zerstört werden, bevor sich ein Keton bilden kann. So liefert Dimethylphenylcarbinol *Acetophenon* neben *Isopropenylbenzol*. In anderen Fällen konnten KW-stoffe nicht nachgewiesen werden; sie werden im selben Maße durch Oxydation zerstört, wie sie gebildet werden. Daß sie aber entstehen, ergibt sich beim Erhitzen von Äthylphenylcarbinol in CO₂ auf 102—104° während 10 Tagen, wobei nennenswerte Mengen des ungesätt. KW-stoffs gebildet werden. Beim Dimethylphenylcarbinol war die Geschwindigkeit der Dehydratation offensichtlich größer als die Geschwindigkeit der Oxydation des Prod., u. so verblieb eine beträchtliche Menge des KW-stoffs. Die möglichen Oxydationsrkk. sind folgende:



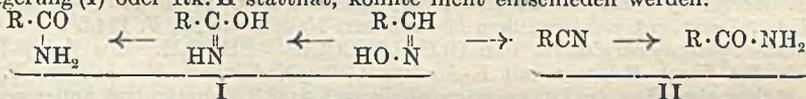
Benzaldehyd konnte nur im Falle des Äthylphenylcarbinols isoliert werden, hingegen fand sich *Benzoessäure* bei der Oxydation der Äthyl-, *n*-Propyl- u. Isopropylverb. Auch beim Methylphenylcarbinol konnte eine kleine Menge einer festen Säure isoliert werden. Der 2. Aldehyd, der bei Spaltung des Peroxyds auftreten sollte, konnte nie isoliert werden; er ging entweder durch Verflüchtigung verloren oder, wie im Falle des Formaldehyds, durch Oxydation. In Ggw. von H₂O werden alle 3 Rk.-Typen gehemmt, was bei den Dehydratationsrkk. verständlich ist. Aber auch die Oxydation zu Aldehyden u. Ketonen scheint reversibel zu sein, u. Vf. nimmt wie früher an, daß sie in mehreren Stufen verläuft, von denen eine die Elemente des Wassers abspaltet u. auch eine reversible Rk. ist.

Versuche. *Methylphenylcarbinol* (Kp., 85—86°) liefert bei Einw. von trok-

kenem Sauerstoff bei 102—104° in 10 Tagen eine Fl. vom Kp.₇ 132—136° u. etwas Acetophenon, bei 122—124° die gleichen Prodd. u. vermutlich eine Spur Benzoesäure. — *Äthylphenylcarbinol* (Kp.₁₇ 105—106°) liefert bei 102—104° eine Fl. Kp.₁₂ 158—160°, etwas Benzoesäure u. *Äthylphenylketon*, sowie sehr wenig Benzaldehyd. Wird das Carbinol in CO₂ erhitzt, so entstehen beträchtliche Mengen eines ungesätt. KW-stoffs Kp.₁₂ 158—160°. — *Dimethylphenylcarbinol* (Kp.₇ 79—80°) liefert Isopropenylbenzol, eine Fl. vom Kp.₈ 158—162° u. wenig Acetophenon. — *n-Propylphenylcarbinol* (Kp.₈ 107—108°) gibt eine Fl. vom Kp.₁₂ 173—175°, etwas Benzoesäure u. *n-Propylphenylketon*. — *Isopropylphenylcarbinol* (Kp.₉ 97,5—98,5°) liefert eine Fl. vom Kp.₁₂ 163 bis 164°, sehr wenig Benzoesäure u. kein Keton. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 186—190. Minneapolis, Minnesota, Univ.)

KINDSCHER.

Oscar L. Brady und Alan D. Whitehead, *Die Isomerie der Oxime*. XXXII. *Sulfate*. (XXXI. vgl. C. 1927. II. 2301.) α -o-, m- u. p-Nitro- oder α -p-Methoxybenzaloxime geben in konz. H₂SO₄ gel. die *Sulfate* der α -Oxime u. mit Soda neutralisiert die ursprünglichen α -Oxime zurück (vgl. LUXMOORE, Journ. chem. Soc., London 69. 180 [1896]). Bei längerem Aufbewahren der Lsgg. oder Erhitzen auf 100° entstehen die β -*Sulfate*, welche durch Neutralisation die β -*Oxime* liefern. α -o-Methoxybenzaloxim, welches nach der Hydrochloridmethode kein β -Deriv. liefert, gab dieses auch mit H₂SO₄ nicht, ebenso α -o-Chlorbenzaloxim. 3,4-Methylendioxybenzaloxim bildete nur ein α -Sulfat, da Erhitzen mit H₂SO₄ die Methylengruppe angriff. α -6-Nitro-3,4-methylendioxybenzaloxim u. α -6-Brom-3,4-dimethoxybenzaloxim gaben Sulfate, ohne eine Umlagerung in die β -Form zu gestatten. Längeres Erhitzen der Aldoxime mit konz. H₂SO₄ führte zu den entsprechenden Amid. Ob hierbei eine BECKMANNsche Umlagerung (I) oder Rk. II statthat, konnte nicht entschieden werden.



Versuche. α -m-Nitrobenzaloximsulfat, C₇H₆O₃N₂, H₂SO₄, F. 71—76°; α -o-Methoxybenzaloximsulfat, C₈H₈O₂N, H₂SO₄, F. 143°; α -o-Chlorbenzaloximsulfat, C₇H₅O N Cl, H₂SO₄; α -6-Brom-3,4-dimethoxybenzaloximsulfat, C₈H₁₀O₃N Br, H₂SO₄, F. 105°; α -6-Nitro-3,4-methylendioxybenzaloximsulfat, C₈H₆O₅N₂, H₂SO₄, F. 110—135°; p-Nitrobenzaloximsulfat, C₇H₅O₃N₂, H₂SO₄, kein F.; α -3,4-Methylendioxybenzaloximsulfat, C₈H₇O₃N, H₂SO₄; α -p-Methoxybenzaloximsulfat, C₈H₈O₂N, H₂SO₄, F. 79—80°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2933—37. London, RALPH FORSTER Lab.) TAUBE.

Henri Barbier, *Über den Acetoisobutyl-m-kresolmethyläther und seine Nitrierungsprodukte*. Vf. hat die Frage zu prüfen gesucht, ob ein besonders wohlriechender künstlicher Moschus entsteht, wenn die Gruppen i-C₄H₉, CO·CH₃ u. OCH₃ gleichzeitig anwesend sind. Zu diesem Zweck wurde der *Acetoisobutyl-m-kresolmethyläther*, C₉H₁₂(CH₃)₂(i-C₄H₉)₂(OCH₃)₃(CO·CH₃)₆, dargestellt. Lsg. von Isobutyl-m-kresolmethyläther in CS₂ mit AlCl₃, dann langsam mit Acetylchlorid-CS₂-Gemisch versetzen, nach 24 Stdn. wie üblich verarbeiten. Nadeln aus A., derbe Krystalle aus Bzl., F. 91°, Kp.₇₃₀ 281°, Kp.₁₀ 155°. — Diese Verb. wurde in HNO₃ von 92—95% eingetragen (Temp. nicht über 0°), dann in Eiswasser gegossen, Prod. in Bzl. mit verd. NaOH gewaschen, aus A. fraktioniert kristallisiert. Erhalten: 1. Wenig *Nitroacetoisobutyl-m-kresolmethyläther*, C₁₄H₁₉O₄N, Krystalle, F. 97°, geruchlos. 2. 4,6-Dinitro-2-isobutyl-m-kresolmethyläther, C₁₂H₁₀O₅N₂, Krystalle, F. 85°, ident. mit dem bekannten Ambramoschus von BAUR. 3. Reichlich *Dinitroaceto-m-kresolmethyläther*, C₁₀H₁₀O₆N₂, Nadeln, F. 84°, von eigentümlichem, anhaftendem, moschusähnlichem, aber viel unangenehmerem Geruch. Das i-C₄H₉ muß also zur Erzielung eines angenehmen Geruches wesentlich sein. 4. Spuren Krystalle von F. 96°. — Die 3. Substanz wurde wie folgt synthetisiert: m-Kresolmethyläther mit Acetylchlorid u. AlCl₃ in CS₂ wie oben kondensiert zum *Aceto-m-kresolmethyläther*, C₈H₃(CH₃)¹(CO·CH₃)²(OCH₃)³, Kp.₄ 116°. Konst.-Beweis durch Oxydation mit sd. 20%ig. HNO₃ zur bekannten *Methoxytoluylsäure*, C₈H₃(CH₃)¹(CO₂H)²(OCH₃)³, Nadeln, F. 176°. Der Aceto-m-kresolmethyläther liefert mit rauchender HNO₃ ein *Dinitroderiv.*, ident. mit der obigen 3. Substanz. (Helv. chim. Acta 11. 152—56.) LB.

Henri Barbier, *Eliminierung von Seitenketten bei der Nitrierung aromatischer Verbindungen*. Vf. führt mehrere Fälle aus der Literatur an, in denen bei der Nitrierung aromat. Verbb. Atome oder Gruppen (Br, OCH₃, CO₂H, Alkyle) eliminiert u. durch NO₂ ersetzt werden, wenn sie sich in anderen Stellungen als 1,3 u. 5 befinden. Er selbst ist noch folgenden Beispielen begegnet: Bei der Darst. des Ambramoschus (Formel

vgl. vorst. Ref.) durch Nitrierung von Isobutyl-m-kresolmethyläther entstehen 2 Nebenprod., welche durch fraktionierte Krystallisation aus A. isoliert werden können. 1. *Dinitro-m-kresolmethyläther*, $C_8H_8O_6N_2$, Nadeln, F. 101°. 2. *Trinitro-m-kresolmethyläther*, $C_8H_7O_6N_3$, Blättchen, F. 92°. — Nitrierung von Butyldimethylacetophenon, $C_6H_5(CH_2)_2C(CH_3)(CO\cdot CH_3)$ liefert hauptsächlich das als Ketonmoschus bekannte 2,4-Dinitroderiv. Als Nebenprod. entsteht 2,6-Dinitrobutylxylo, $C_{12}H_{16}O_4N_2$, Prismen aus A., F. 68°, ident. mit der von BAUR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 2562) beschriebenen Verb. — Analog dürften im obigen Dinitro-m-kresolmethyläther die NO_2 die Stellen 2 u. 6 einnehmen. — Zwei weitere Beispiele bietet die Nitrierung des Acetoisobutyl-m-kresolmethyläthers (vorst. Ref.). Im *Dinitroaceto-m-kresolmethyläther* dürften die NO_2 die Stellen 2 u. 4 einnehmen. — In diesen Fällen werden die Seitenketten C_4H_9 oder $CO\cdot CH_3$ betroffen. Als Gesamtergebnis ergibt sich, daß bei der Nitrierung arom. Verbb. mit mehreren Seitenketten diejenigen, welche sich in einer der von den NO_2 bevorzugten 3 m-Stellungen befinden, teilweise eliminiert u. durch NO_2 ersetzt werden. (Helv. chim. Acta 11. 157—61. Genf, Labor. von GIVAUDAN & Co.) LB.

Grace Potter Rice, 5-Brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäure und ihre Ester. (Vgl. C. 1927. I. 1002.) 2,4-Dimethoxybenzoylpropionsäure, $C_{12}H_{14}O_6$. Darst. aus Resorcindimethyläther u. Bernsteinsäureanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS, Ausbeute 65—75% Methyl ester, Nadeln aus Methanol, F. 49° mit Krystallmethanol, F. nach einigen Stdn. 58—59°. Äthylester, Krystalle aus A., F. 44° später F. 68,5°. Daneben entsteht 2-Oxy-4-methoxybenzoylpropionsäure mit dem Methyl ester, F. 87°. — β -Brom-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure, $C_{12}H_{12}O_6Br_2$. Durch Bromieren der Dimethoxy-säure in Chlf. Farblose Nadeln aus Eg., F. 165° unter Zers. Methyl ester. Durch Bromieren des Methyl esters der Dimethoxypropionsäure in Chlf. F. 103° aus Methanol Äthylester. Darst. entsprechend dem Methyl ester. Nadeln aus A., F. 114,5°. — β -Brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäure, $(CH_3O)_2C_6H_2BrCOCH = CHCO_2H$. Aus der β -Brom-säure in Eg. durch Erhitzen mit K-Acetat. Gelbe Nadeln aus Bzl. u. Eg., F. 208°. Beim Stehen einer Lsg. in Eg. im Sonnenlicht während 3 Monaten trat außer geringer Zers. keine Veränderung der Verb. ein. Wurde die feste Verb. die gleiche Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt, so deutete eine Änderung im F. auf eine sehr langsam verlaufende Polymerisation hin, es konnte aber kein Polymeres isoliert werden. Methyl ester. Aus dem α -Bromester in Methanol u. K-Acetat. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, sintert bei 129°, F. 138°, F. nach dem Abkühlen 129°. Äthylester. Darst. analog dem Methyl ester. Gelbe Blättchen aus Bzl. u. A., F. 115,5°. Beim Stehen im Sonnenlicht liefert er eine farblose Verb. $(C_{14}H_{15}O_5Br)_2$, Blättchen aus h. Nitrobenzol, F. 266°. Dieses Polymere ist im Dunkeln beständig, verwandelt sich aber beim Stehen im diffusen Licht allmählich in eine gelbe Verb. — 5-Brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure, $C_{12}H_{13}O_6Br$. Aus der vorst. Säure u. Na-Hydrosulfit. F. 187° aus Methanol. Methyl ester. Aus dem Methyl ester der Bromacrylsäure u. Na-Hydrosulfit. Farblose Nadeln aus Methanol, F. 117°. — α -Methoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure, $C_{13}H_{15}O_6Br$. Entsteht neben ihrem Methyl ester aus dem Methyl ester der 5-Brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäure in Methylalkohol u. in Ggw. einiger Tropfen KOH. F. der Säure 189°; F. des Esters 117°. Die Säure kann auch aus β -Brom-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure in Methanol bei Einw. von Na-Methylat erhalten werden. — α -Oxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure, $C_{12}H_{13}O_6Br$. Aus der ungesätt. Säure u. ihrem Methyl ester beim Kochen mit verd. HCl. Nadeln aus Chlf., F. 172°. — β -Oxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure, $C_{12}H_{13}O_6Br$. Aus β -Brom-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure beim Schütteln mit k. 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. Farblose Nadeln aus Methanol u. W., F. 179° unter Zers. — β -Methoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäuremethyl ester, $C_{14}H_{17}O_6Br$. Aus vorst. Verb. in Methanol u. Methyljodid (+ Ag_2O). Nadeln aus Methylalkohol, F. 134,5°. — α -Aethoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure, $C_{14}H_{17}O_6Br$. Bldg. beim Einw. von etwas Alkali auf die alk. Lsg. des ungesätt. Äthylesters neben ihrem Äthylester. F. der Säure 139—140°, F. des Esters 97°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 229—35. New York, Barnard Coll.)

KINDSCHER.

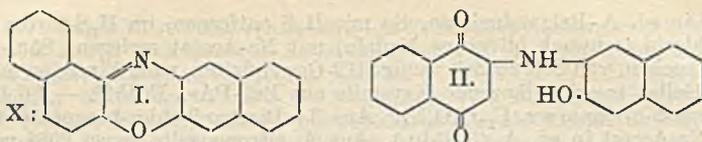
Henri Goldstein und Jean Vaymarchar, Über einige Derivate der Phenylanthranilsäure. IV. (III. vgl. C. 1927. II. 2449.) 4,6-Dinitro-4'-aminodiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{13}H_{10}O_6N_4$. Aus 3,5-Dinitro-2-chlorbenzoesäure, p-Phenylendiamin u. Na-Acetat in sd. W. (10 Min.), mit verd. HCl fällen. Orangebraune Nadeln, gegen 274° verkohlend, l. in A.-Bzl. (ziegelrot). NaOH-Lsg. rot (Nitronat). — 4,6,4'-Triaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethyl ester, $C_{14}H_{16}O_2N_4$. Voriges mit $SnCl_2$, etwas Sn u.

konz. HCl in sd. A.-Bzl. reduzieren, Sn mit H_2S entfernen, im H_2S -Strom einengen, Trihydrochlorid (schwach olivgrüne Nadeln) mit Na-Acetat zerlegen, Säure 36 Stdn. in CH_3OH kochen, von Zeit zu Zeit wenig HCl-Gas einleiten, nach Einengen mit NH_4OH zerlegen. Gelbe, messingglänzende Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 151° . — 4,6,4'-*Trinitrodiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_8O_6N_4$. Aus 3,5-Dinitro-2-chlor-benzoesäure, p-Nitroanilin u. Na-Acetat in sd. A. (3 Stdn.). Aus A. citronengelb, gegen 298° verkohlend. NaOH-Lsg. tiefrot. *NH₄-Salz*, orangefarbige, violettglänzende Kryställchen. *Ag-Salz* gelb. Daraus mit CH_3J in sd. Bzl. *Methylester*, gelbe Krystalle, F. 220° (Zers.); ließ sich nicht glatt zum vorigen reduzieren. — 4-Amino-1,3-diacetaminobenzol, $C_{10}H_{13}O_2N_3$. Aus 4-Nitro-1,3-diacetaminobenzol mit Fe u. sd. sehr verd. Essigsäure, mit Soda neutralisieren, letzte Spuren Fe mit $(NH_4)_2S$ entfernen. Nadeln aus W., F. 218° . — 4,6-Dinitro-2',4'-diacetaminodiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{17}H_{15}O_6N_5$. Aus vorigem, 3,5-Dinitro-2-chlorbenzoesäure u. Na-Acetat in sd. W. (20 Min.). Aus A.-Bzl. gelb, F. 255° (Zers.). NaOH-Lsg. blutrot. Gibt mit $SnCl_2$ u. HCl das Sn-Doppelsalz der 4,6,2',4'-Tetraaminodiphenylamin-2-carbonsäure, deren Methylester nicht erhalten werden konnte. — 4-Nitro-4'-oxydiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{13}H_{10}O_6N_2$. Aus K-5-Nitro-2-chlorbenzoat, p-Aminophenol, K_2CO_3 u. Cu in Amylalkohol ($150-165^\circ$, $\frac{3}{4}$ Stde.). Orangefarbiges Pulver aus W., dann A. + W., F. 210° . NaOH-Lsg. tiefrot. — 4-Amino-4'-oxydiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{13}H_{12}O_3N_2$. Aus vorigem mit $SnCl_2$, etwas Sn u. konz. HCl in sd. A. wie oben über das schwach olivgelbe Hydrochlorid. F. 213° (Zers.), swl. in A. — *Methylester*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$. Sn-Doppelsalz der Säure in sd. CH_3OH mit HCl-Gas behandeln, grünlichgelbes Salz mit H_2S zerlegen, mit $NaHCO_3$ fällen. Gelbes Pulver, F. 164° , oxydabel unter Grünfärbung. — 4,6-Dinitro-4'-oxydiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{13}H_8O_7N_5$. Nach COHN (Monatsh. Chem. 22 [1901]. 385). — 4,6-Diamino-4'-oxydiphenylamin-2-carbonsäuremethylester, $C_{14}H_{16}O_3N_3$. Voriges wie oben reduzieren, Sn-Doppelsalz mit konz. HCl ausfällen, wie vorst. verestern. Gelbes Pulver, F. 162° , oxydabel. (Helv. chim. Acta 11. 239—45.)

LINDENBAUM.

Henri Goldstein und Jean Vaymarchar, *Synthesen in der Carbazingruppe*. IV. (III. vgl. C. 1927. II. 2449.) Die früher benutzte Synthese wurde auf die im vorst. Ref. beschriebenen Ester übertragen. — 2,5-Diaminodiphenylcarbazim-(7). 4,6,4'-Triaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester mit C_6H_5MgBr umsetzen, erhaltene salzsaure Lsg. einengen, mit $NaHCO_3$ neutralisieren, mit $FeCl_3$ oxydieren, mit $NaClO_4$ fällen, Perchlorat in etwas A. mit NH_4OH zerlegen, ausäthern. Ident. mit dem von KEHRMANN u. Mitarbeitern (C. 1919. III. 562) beschriebenen Farbstoff. — 2-Aminodiphenylcarbazon-(7). Ebenso aus 4-Amino-4'-oxydiphenylamin-2-carbonsäuremethylester. 2-Amino-7-oxypiphenylcarbazinhydrochlorid (Zwischenprod.) in A. mit $FeCl_3$ oxydieren, mit NH_4OH alkalisieren, in Ä. aufnehmen, HCl einleiten, wss. Schicht mit NH_4OH zerlegen. Ident. mit dem von KEHRMANN u. Mitarbeitern (C. 1925. I. 1609. 1926. I. 3048) beschriebenen Farbstoff. — 2,4-Diaminodiphenylcarbazon-(7), $C_{25}H_{19}ON_3$. Aus 4,6-Diamino-4'-oxydiphenylamin-2-carbonsäuremethylester. Nach der $FeCl_3$ -Oxydation mit NaCl völlig ausfällen, Prod. in A. mit NH_4OH zerlegen, in Ä. aufnehmen, mit verd. Essigsäure ausziehen, mit Soda fällen. Violette, bronzeglänzende Kryställchen mit $3H_2O$, F. 227° . Lsgg. in Ä. violettrot (dicke Schicht), blau (dünne Schicht), in Bzl. rot bzw. violettrot, beide rot fluoreszierend, in A. blau bzw. grünlich, auf Zusatz von etwas Säure orangefarbig, in Pyridin blau bzw. grünlich, in verd. Essigsäure orangefarbig (Monosalz), in konz. H_2SO_4 grün, mit W. blau, violett, rot, orangefarbig. Da der Farbstoff verschieden ist von dem von KEHRMANN u. Mitarbeitern (l. c.) beschriebenen, so muß dieser das 2,5-Diaminoisomere sein. (Helv. chim. Acta 11. 245—49.) Lb.

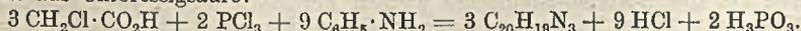
Henri Goldstein und Alfred Warnéry, *Untersuchungen über Azoxine*. IV. (III. vgl. C. 1927. I. 1025.) Durch Übertragung der in der 2. Mitt. beschriebenen Synthesen auf das 2-Amino-3-naphthol wurden Farbstoffe vom Typus I. erhalten, deren Nuancen weniger tief sind. — *lin.-ang. Dinaphthazoxon*, $C_{20}H_{11}O_2N$ (I., X = O). Oxy- α -naphthochinon u. 2-Amino-3-naphthol (beste Darst. nach FRIES, C. 1926. I. 1551) in Ä. 7 Stdn. kochen, viel W. u. überschüssige NaOH zugeben, ungel. Teil in viel Bzl. lösen, mit verd. NaOH waschen, einengen. Ausbeute gering. Orangefarbige Nadeln, F. $276-277^\circ$, wl. in A., leichter in Bzl. (gelb), Eg. (orange). Lsg. in alkoh. HCl orangefarbig, durch W. hydrolysiert, in konz. H_2SO_4 blau, mit W. rot, dann Nd. — 2-[3'-Oxy-2'-naphthylamino]-naphthochinon-(1,4), $C_{20}H_{13}O_3N$ (II.). Aus der alk. Mutterlauge des vorigen mit Säure. Tiefrote Krystalle aus A., F. 205° , ll. in Eg., schwerer in A., Bzl. (orangerot). Alkoh. Lsg. wird mit NaOH violett. H_2SO_4 -Lsg. violettblau, mit W. braunrot, dann Nd. — *lin.-ang. Dinaphthoxazim*, $C_{20}H_{12}ON_2$ (I., X = NH). Aus Oxy-



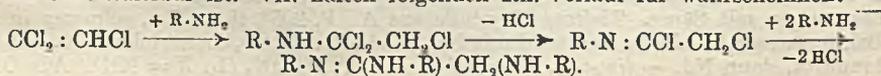
α -naphthochinonimid u. 2,3-Aminonaphtholhydrochlorid in sd. A. ($1\frac{1}{2}$ Stdc.), W. u. NaOH zugeben, mit Bzl. extrahieren, daraus mit 2-n. Essigsäure ausziehen, mit NH_4OH fällen. Aus A. orangebraun, Verkohlung bei $238\text{--}240^\circ$. Lsgg. gelb bis orange gelb, mit Säure intensiver. H_2SO_4 -Lsg. rotviolett, mit W. orange gelb, dann Nd. — *Acetylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, aus A.-Bzl. goldgelb, F. 238° . Lsgg. gelb, mit Säure rot. Eg.-Lsg. orangefarbig. H_2SO_4 -Lsg. grünlichblau, mit W. rot, durch Erhitzen rotviolett (Verseifung). — *N-Phenyl-lin.-ang.-dinaphthoxazin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (I., X = $\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). Ebenso aus Oxy- α -naphthochinonanil. Bzl.-Extrakt mit verd. NaOH waschen, mit $20\frac{0}{10}\text{ig}$. HCl schütteln, ausgefallenes Hydrochlorid mit h. sehr verd. NH_4OH zerlegen. Orangebraune Kryställchen aus A.-Bzl., F. 257° . Lsgg. orangefarbig, mit Säure rot. H_2SO_4 -Lsg. blauviolett, mit W. rot, dann Nd. (Helv. chim. Acta 11. 250—53. Lausanne, Univ.)

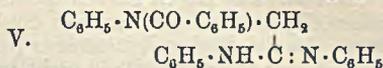
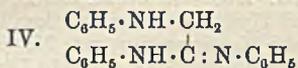
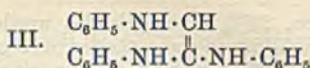
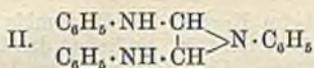
LINDENBAUM.

Paul Ruggli und Israel Marszak, *Über die Reaktion des Trichloräthylens mit Aminen.* 7. Mitt. über Acetylderivate. (6. vgl. RUGGLI u. PEYER, C. 1927. I. 1010.) SABANEJEW (LIEBIGS Ann. 178 [1875]. 125) erhielt durch Einw. von alkoh. KOH auf Acetyltetrabromid u. Anilin eine Base $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (I), welche er als „Acetylen-triphenyltriamin“ bezeichnete u. nach II. formulierte. Nach D. R. P. 180 011 wird I vorteilhafter aus Trichloräthylen, Anilin u. wss. Lauge oder alkal. reagierenden Salzen dargestellt. Vff. haben untersucht, wie weit sich letztere Rk. auf andere Amine übertragen läßt. Auffallend verschieden ist das Verh. der 3 Toluidine. Nur mit p-Toluidin tritt die erwartete Rk. ein; o-Toluidin liefert ein amorphes Prod., l. in organ. Medium u. verd. HCl, daraus mit NH_4OH wieder amorph fällbar; m-Toluidin reagiert gar nicht. I analoge Basen liefern ferner p-Anisidin, p-Phenetidin u. p-Aminodiphenyl. Zahlreiche andere Amine reagierten nicht oder lieferten unbrauchbare Prodd. N_2H_4 -Hydrat für sich reagiert nicht mit Trichloräthylen. Gibt man aber etwas KOH-Pulver zu u. erwärmt, so entsteht ein Gemisch von Acetylen u. N; mit viel KOH bildet sich außerdem ein selbstentzündliches Gas, offenbar Mono- oder Dichloracetylen. — I wird durch Säuren leicht in Anilin u. Glykolsäure gespalten, ist aber, wie schon die Darst. zeigt, gegen Alkalien beständig, ebenso gegen k. KMnO_4 , $\text{H}(+\text{Ni})$, sd. CS_2 u. H_2S in sd. Toluol. Liefert ein *Monopikrat* u. *Monobenzoylderiv.* — Läßt man Br auf I wirken, so erhält man infolge Spaltung durch den gebildeten HBr nur p-Bromanilin. Macht man aber den HBr unschädlich, so entsteht *p-Bromphenylglycin-p-bromanilid*, $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$. — In der Absicht, I umzulagern, ließ man Anilin u. dessen Hydrochlorid darauf einwirken. Es erfolgte jedoch nur Abspaltung eines Anilinrestes u. Bldg. von *Anilinoacetanilid* (*Phenylglycinanilid*), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Die gleiche Spaltung bewirkt bereits sd. A. Diese Rk. läßt vermuten, daß auch I schon ein Essigsäurederiv. ist. Ein Äthyleniminderiv. der Formel II. sollte mit CS_2 u. H_2S reagieren u. eher ein Di- als ein Monobenzoylderiv. bilden. Formel III. stimmt nicht zu dem gesätt. Charakter der Base. Dagegen erklärt Formel IV. eines *Phenylglycin-diphenylamidins* alle Eig. der Base bestens. Das Benzoylderiv. erhält Formel V. Die zunächst auffallende Alkalibeständigkeit findet sich auch bei den Diphenylamidinen der Essig- u. p-Aminobenzoesäure (letzteres vgl. SHAH, C. 1925. I. 659). Endgültig bestätigt wird Formel IV. durch Darst. nach einigen für Amidine üblichen Verff., u. a. direkt aus Chloressigsäure:



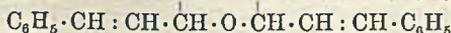
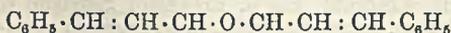
Doch sind diese „sauren“ Verff. bei besonders säureempfindlichen Amidinen präparativ nicht geeignet. Darst. eines gemischten Amidins aus *Phenylglycin-p-bromanilid*, PCl_3 u. Anilin gelang nicht; man erhielt IV., weil der Bromanilinrest durch den Anilinrest verdrängt wurde. — Für die Bldg. dieser Amidine aus Trichloräthylen kommt direkter Ersatz der Cl-Atome kaum in Frage, da Halogen an doppelt gebundenem C nicht direkt substituierbar ist. Vff. halten folgenden Rk.-Verlauf für wahrscheinlicher:





Versuche. *Phenylglycindiphenylamidin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (IV.). 1. 1 Mol. Trichloräthylen, 3 Moll. Anilin u. 3 Moll. 15%ig. wss. NaOH unter Rühren 40 Stdn. kochen, unverändertes Anilin mit Dampf übertreiben. 2. Aus Anilinoacetanilid (durch 2-std. Erhitzen von Chloressigester u. Anilin auf 160—180°), Anilin u. PCl_3 (150°, 2 Stdn.). 3. Aus Phenylglycin, Anilin u. PCl_3 (160°, 2 Stdn.). 4. Aus Chloressigsäure, Anilin u. PCl_3 (160°, 3 Stdn.). In allen Fällen Rohprod. mit 3%ig. HCl von 70—80° ausziehen, mit NH_4OH fällen. Nadeln aus Essigester, F. 189—190°. — *Pikrat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_6$. IV. mit gesätt. alkoh. Pikrinsäure schütteln, Filtrat mit wenig gesätt. wss. Pikrinsäure versetzen. Gelbe Krystalle aus A., Zers. bei 135—140°. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ (V.). In Pyridin (erst Kühlung, dann 60 Stdn. bei Raumtemp.), in W.-A.-Ä.-Gemisch oder 2%ig. NaOH gießen. Nadeln aus A., F. 142°. — *p-Bromphenylglycin-p-bromanilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Aus IV. mit etwas über 3 Br_2 in Chlf. in Ggw. von wasserfreiem Na_2CO_3 , schließlich mit Thiosulfat schütteln, Prod. aus A. umkrystallisieren. Sublimiert bei ca. 145°. — *Anilinoacetanilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. 1. Aus IV. mit Anilin u. Anilinhydrochlorid in sd. A. (24 Stdn.), 5%ig. Sodalslg. zusetzen, Filtrat mit Dampf behandeln. 2. IV. mit A. 60 Stdn. kochen, dann wie vorst. Nadeln aus sehr verd. A., F. 112—113°. — *p-Tolylglycindi-p-tolylamidin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3$. Mit p-Toluidin analog IV. nach dem 1. Verf., nicht mit Dampf dest., sondern Rohprod. nur mit A. waschen. Stäbchen aus A. oder Essigester, F. 157°, l. in verd. HCl, aber dann schnelle Zers. — *p-Methoxyphenylglycindi-[p-methoxyphenyl]-amidin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$. Mit p-Anisidin in N-at. Nach Waschen mit Ä. Nadeln aus viel A., Chlf. + A., Toluol oder besser Essigester, F. 158—159°, von verd. HCl schnell zers. — *p-Äthoxyphenylglycindi-[p-äthoxyphenyl]-amidin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_3$. Mit p-Phenetidin in N-at. Nadeln aus A. oder Essigester, F. 112—113°. — *p-Diphenylglycindi-[p-diphenyl]-amidin*, $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_3$. Mit p-Aminodiphenyl in N-at (Wasserbad, 24 Stdn.). Nach Reinigung mit A. u. Ä. Nadeln aus Chlf. + A., dann Essigester, F. 189—190°, l. in verd. Säuren. — *p-Anisidinoacet-p-anisidid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus Chloressigester u. überschüssigem p-Anisidin (180—190°, 5 Stdn.), mit sehr verd. HCl waschen. Prismen aus verd. A., F. 132°. Liefert mit weiterem Anisidin u. PCl_3 kein Amidin. — *Phenylglycin-p-bromanilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$. Chloracet-p-bromanilid (aus Chloracetylchlorid u. p-Bromanilin in Ä.) mit überschüssigem Anilin 2 Stdn. auf 140—160° erhitzen. Nach Waschen mit 3%ig. HCl Nadeln aus A. + W., dann verd. A., F. 153 bis 154°. (Helv. chim. Acta 11. 180—96. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

Richard Kuhn und Alfred Winterstein, *Über konjugierte Doppelbindungen. I. Synthese von Diphenylpolyenen*. Vorliegende Arbeit handelt über KW-stoffe mit aneinander gereihten Methingruppen vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_n \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Gründliche Kenntnis besitzen wir bisher nur von den beiden ersten Gliedern, *Stilben* u. *1,4-Diphenylbutadien*; die KW-stoffe mit $n = 3$ u. 4 sind zwar bekannt, aber kaum untersucht worden. — Zur besseren Darst. des *1,6-Diphenylhexatriens* ($n = 3$) versuchte man zuerst, dem Cinnamylidenchlorid das Cl zu entziehen; dies gelingt mit Zinkstaub in sd. A., aber die Ausbeute ist sehr gering. Kochen von Cinnamylidenazin führte auch nicht zum Ziel. Cinnamyl-MgBr reagiert mit Zimtaldehyd nicht in n. Weise, sondern es entsteht mit ca. 10% Ausbeute Terphenyl (1,4-Diphenylbenzol). Das beste Verf. zur linearen Verknüpfung zweier Zimtaldehydmoll. besteht in der Red. zu *Hydrocinnamoin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Um die OH-Gruppen zu entfernen, wurde zuerst Ameisensäure verwendet. Dieselbe wirkt jedoch nicht reduzierend, sondern nur dehydratisierend, u. zwar auf 2 Moll. unter Bldg. von *Tetrastyril-diäthylendioxyd* (nebenst.). Mit TiCl_3 in sd. A. lassen sich die OH entfernen, aber die Ausbeute ist äußerst gering. Erst Ersatz



der OH durch Halogen führte zum Ziel. Aus dem schon recht unbeständigen *Trien-dibromid* erhält man mit Zinkstaub in Aceton 50% Trien, während der Rest verharzt. Letzteres läßt sich verhindern, wenn man das *Dibromid* in *Hexabromid* (vgl. zweitfolgendes Ref.) überführt, welches mit Zinkstaub über 90% Trien liefert. Auffallend ist, daß bei der Darst. des Dibromids in sd. Chlf. (statt Ä.) unter teilweiser Br-Abspaltung

direkt ca. 20% Trien gebildet werden, ebenso beim Kochen des Dibromids in Chlf. Das *Dijodid* ist so unbeständig, daß es sich nicht isolieren läßt. So liefert das Dibromid durch Schütteln mit KJ in Aceton quantitativ Trien. Aber die Darst. des Dibromids läßt sich völlig umgehen, indem man direkt P_2J_4 auf Hydrocinnamoin wirken läßt. — Zur Darst. des *1,8-Diphenyloctatetraens* ($n = 4$) ist die Kondensation von Na-Succinat mit Zimtaldehyd u. Acetanhydrid nicht brauchbar, denn unter 100° entsteht Diphenyloctatetraendicarbonsäureanhydrid u. über 130° höchstens 2% Tetraen. Ersetzt man aber das Succinat durch Bernsteinsäure u. gibt außerdem 1 Mol. PbO hinzu, so steigt die Ausbeute auf 16 u. bei Überschuß von Aldehyd auf 33%. Benutzt man direkt Pb-Succinat, so fällt die Ausbeute auf 10%, weil jetzt das bei Verwendung von PbO gebildete Mol. H_2O bzw. Eg. fehlt. In der Tat erhält man aus Pb-Succinat in Acetanhydrid + Eg. wieder 17% Ausbeute. Bernsteinsäureäthylester ist nicht verwendbar. Mit Zimtaldehydiacetat betrug die Ausbeute nur 8%. Auch obiges Dicarbonsäureanhydrid liefert, mit PbO u. Acetanhydrid erhitzt, Tetraen. Die Sonderstellung des PbO — andere Metalloxyde sind kaum oder nicht wirksam — wird verständlich durch die Tatsache, daß Zimtaldehyd allein mit PbO unter Bldg. eines gallertigen Prod. reagiert. — Das PbO-Verf. leistet nicht nur bei der Darst. der höheren KW-stoffe, sondern auch bei der des Diphenylbutadiens gute Dienste. — *1,10-Diphenyldekapentaen* ($n = 5$) wird aus $\Delta\beta\gamma$ -Dihydromuconsäure u. Zimtaldehyd nach dem PbO-Verf. dargestellt. Ausbeute allerdings nur 7%. — Die zur Gewinnung der höheren Homologen nötigen Säuren $CO_2H \cdot CH_2 \cdot [CH : CH]_x \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ sind nicht bekannt. Daher wurden an Stelle des Zimtaldehyds die von VORLÄNDER u. Mitarbeitern (C. 1925. II. 1154) u. früher schon von ENGELBERG (Dissert. Berlin [1914]) beschriebenen Aldehyde 5-Phenylpentadienol u. 7-Phenylheptatrienol benutzt. Ersterer liefert mit Bernstein- bzw. Dihydromuconsäure nach dem PbO-Verf. die KW-stoffe mit $n = 6$ u. 7, letzterer mit Bernsteinsäure den KW-stoff mit $n = 8$. Die Kondensation mit Dihydromuconsäure gelang hier noch nicht.

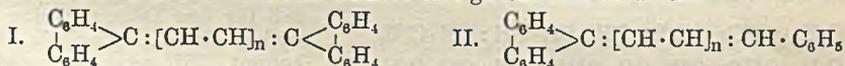
Die Diphenylpolyene sind sehr beständig u. polymerisieren sich nicht. Die niederen Glieder schm. ohne, die höheren unter Zers. Sie sind nicht sublimierbar. Obwohl die höheren Glieder zahlreiche cis-trans-Isomere bilden können (Berechnung vgl. Original), ist man, von den beiden ersten Gliedern abgesehen, immer nur e i n e r Form begegnet. Die F.-Regelmäßigkeiten scheinen darauf hinzudeuten, daß alle Doppelbindungen in trans-Form vorliegen. Alle KW-stoffe krystallisieren aus Acetanhydrid in dünnen Blättchen, deren Größe mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt. In demselben Sinne vertieft sich ihre Farbe regelmäßig; schon das 2. Glied ist gelbstichig, doch wird die Eigenfarbe durch die blauviolette Fluorescenz überdeckt. Isomerisierungsverss. durch Belichtung des Octatetraens waren erfolglos. Zu bemerken ist, daß die Abnahme der molaren Löslichkeit in Bzl. u. Chlf. nicht konstant ist. Von $KMnO_4$ in Aceton, wobei die Oxydation erst nach einer mehr oder weniger langen Induktionsperiode einsetzt, werden Stilben u. Octatetraen am schnellsten, Hexatrien am langsamsten angegriffen. Es scheint, daß bei d u r c h g e h e n d e r Konjugation auch in offener Kette das System mit 3 konjugierten Doppelbindungen das stabilste ist, was auch in der großen Bildungstendenz des Hexatriens zutage tritt.

Versuche. *Stilben*. Am besten durch 3-malige Dest. von Benzalazin. — *1,1-Diphenylbutadien*. Durch 5-std. Kochen der berechneten Mengen Phenylelessigsäure, Zimtaldehyd u. PbO in 1,5 Moll. Acetanhydrid, auf 40° kühlen. Ausbeute 34%. — *Hydrocinnamoin*. Nach C. 1927. I. 1676. Zn-Nd. mit wenig A. unter Verwendung der Mutterlaugen auskochen, auf -10° abkühlen. — *Dicinnamoylderiv.*, $C_{36}H_{30}O_4$. Mit Cinnamoylchlorid in Pyridin. Nadeln aus A., F. 159° . — *Tetrastyriläthylendioxyd*, $C_{36}H_{32}O_2$. Aus Hydrocinnamoin u. 99%ig. Ameisensäure (40° , 20 Min.). Nach Auskochen mit CH_3OH Nadeln aus Aceton- CH_3OH , F. $133,5-134^\circ$. — *1,6-Diphenylhexatriendibromid*, $C_{18}H_{16}Br_2$. Lsg. von 9 cem PBr_3 in absol. Ä. bei 5° in 10 Min. mit 20 g Hydrocinnamoin versetzen, 10 Min. schütteln, Eis u. Eiswasser zugeben, durchschütteln, waschen, äth. Suspension mit Pae. versetzen, Prod. mit Eiswasser u. Ä.-Pae. waschen. Ausbeute 65%. In vorerhitztem Bad F. $124-125^\circ$, sonst 117° (Zers.), wl., Nadelchen aus CCl_4 , zersetzlich. — *1,6-Diphenylhexatrien*, $C_{18}H_{16}$. Äth. Suspension von 50 g Hydrocinnamoin in 30 Min. mit 60 g P_2J_4 versetzen, mit NaOH u. Thiosulfat schütteln, Prod. mit 0,1-n. NaOH, dann CH_3OH auskochen. Grünstichig gelbe Nadeln aus CCl_4 , große Schuppen mit Oberflächenglanz aus Acetanhydrid, aus anderen Solventien Blättchen. F. 200° , fast unl. in A., Eg., Pae. Verd., fast farblose Lsgg. fluorescieren stark blau. H_2SO_4 -Lsg. orangegeb. — *1,8-Diphenyloctatetraen*, $C_{20}H_{18}$. Berechnete

Mengen Bernsteinsäure, Zimtaldehyd u. PbO in 6 Moll Acetanhydrid 5 Stdn. kochen, auf 40° kühlen, schnell absaugen, Mutterlauge nach Zusatz derselben Menge Aldehyd u. etwas Acetanhydrid weiter kochen, Verf. nochmals wiederholen. Große, grünstichig chromgelbe Schuppen mit Oberflächenglanz aus Acetanhydrid, F. 232°, wl. Lsgg. gelb, bei starker Lichtquelle grün fluoreszierend. H₂SO₄-Lsg. rot. — *Dichlormuconsäure*. Inniges Gemisch von Schleimsäure u. PCl₅ auf 80° erhitzen, nach erfolgter Rk. POCl₃ abdest., schließlich im Vakuum, in W. gießen, auf -10° kühlen. — *Dihydromuconsäure*. Aus vorigem in 5⁰/₁₀ig. KOH (nur teilweise gel.) mit Na-Amalgam bei nicht über 3°, dabei mit konz. HCl dauernd abstopfen, mit HCl ansäuern, auf -10° kühlen. — *1,10-Diphenyldekapentaen*, C₂₂H₂₀. Aus vorigem wie oben (2 Stdn. kochen). Orangefarbige Blättchen mit Oberflächenglanz aus Acetanhydrid, F. 253° (teilweise Zers.), wl. Lsgg. orangefarbig. H₂SO₄-Lsg. rotviolett. — *5-Phenylpentadienal*. Gemisch von 250 g Zimtaldehyd, 500 cem Ä. u. 250 g 50⁰/₁₀ig. wss. Acetaldehydls. bei -10° mit 250 g 5⁰/₁₀ig. NaOH u. 5 cem Piperidin versetzen, nach mehreren Stdn. Öl in Ä. aufnehmen, mit Essigsäure, Soda, W. schütteln, trocknen, Prod. mehrmals im N-Strom fraktionieren. Kp.₃ 155—160°. Ausbeute 20%. — *1,12-Diphenyldodekahexaen*, C₂₄H₂₂. Ausbeute 10%. Meist durch Tetraen verunreinigt. Kleine orangebraune Blättchen aus Chlf., F. 267° (Zers.), fast unl. Lsgg. hellbraun. H₂SO₄-Lsg. blau. — *1,14-Diphenyltetradekaheptaen*, C₂₆H₂₄. Ausbeute 4%. Mehrmals mit Acetanhydrid u. Chlf. auskochen. Sehr kleine kupferbronzeartige Blättchen aus Acetanhydrid oder Chlf., F. 279° (Zers.), noch schwerer l. Lsgg. rot. H₂SO₄-Lsg. blaugrün. In Pyridin bei 469 μμ scharfes Absorptionsband. — *7-Phenylheptatrienal*. Aus 5-Phenylpentadienal u. Acetaldehyd wie oben. Rohprod. genügt zur Kondensation. Orangefarbige Krystalle, F. 94°. — *1,16-Diphenylhexadekaoktaen*. Ausbeute 4%. Mit Hexaen verunreinigt. Sehr kleine blaustichig kupferrote Blättchen aus Acetanhydrid, Dioxan oder Chlf., F. 285° (Zers.), swl. Lsgg. rot. H₂SO₄-Lsg. blaugrün. (Helv. chim. Acta 11. 87 bis 116.)

LINDENBAUM.

Richard Kuhn und Alfred Winterstein, *Über konjugierte Doppelbindungen*. II. *Synthese von Biphenylenpolyenen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Als Stammsubstanz der *Dibiphenylenpolyene* vom Typus I. erscheint das bekannte tiefrote *Dibiphenylenäthen* (n = 0). Für die Synthese derselben kam es darauf an, ob sich das PbO-Verf. (vorst. Ref.) auf Fluoren übertragen lassen würde. Zwar kondensiert sich Fluoren mit Fluoren auf diese Weise nicht, wohl aber mit Bernstein- u. Dihydromuconsäure zum hellbraunen *1,4-Dibiphenylenbutadien* (n = 1) u. braunvioletten *1,6-Dibiphenylenhexatrien* (n = 2). Die beiden ersten Methingruppen haben also Farbaufhellung, die beiden nächsten starke Farbvertiefung bewirkt. Auch nach seiner Sublimierbarkeit u. geringen Löslichkeit fügt sich das Dien nicht recht zwischen Äthen u. Trien ein. — Von den *Biphenylenphenylpolyenen* vom Typus II. sind die Glieder mit n = 0 u. 1 bekannt. Die beiden folgenden Vertreter haben Vff. dargestellt. Hier findet sich eine stetige Farbvertiefung, aber wieder eine Unstetigkeit in den FF., indem die KW-stoffe mit n = 1 u. 2 u. auch ihre Pikrate fast gleiche FF. aufweisen.

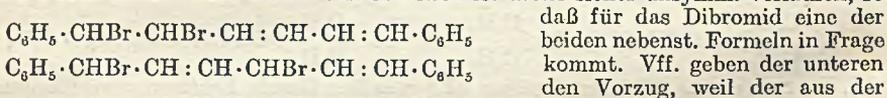


Versuche. *Dibiphenylenäthen* (I., n = 0). Durch Erhitzen von Fluoren-azin über den F. mit geringer Ausbeute. Granatrote Nadeln, F. 189°, sl. in Chlf., unl. in k. konz. H₂SO₄. In Pyridin Absorptionsband bei 472 μμ. *Pikrat*, braunrote Nadeln, F. 177° (Zers.). — *1,4-Dibiphenylenbutadien*, C₂₂H₁₈ (I., n = 1). Ausbeute 6,5%. Hellbraune Nadelchen aus Chlf., orangefarbene Nadeln durch Sublimation bei ca. 360°, wl. oder unl. 100 cem Chlf. lösen bei 20° 0,0707 g. Unl. in k. konz. H₂SO₄. In Pyridin Absorptionsbänder bei 455 u. 427 μμ. — *1,6-Dibiphenylenhexatrien*, C₃₀H₂₀ (I., n = 2). Ausbeute 2,1%. Tiefbraunviolette Nadeln aus Chlf., F. 340° (Zers.), zl. 100 cem Chlf. lösen bei 20° 0,1353 g. L. in k. konz. H₂SO₄ stahlblau. In Pyridin Absorptionsbänder bei 555,5, 482 u. 450 μμ. — *1-Biphenylen-4-phenylbutadien*, C₂₂H₁₆ (II., n = 1). Nach THIELE u. HENLE (LIEBIGS Ann. 347 [1906]. 290), aber nur 1,5 Stde. Chromgelbe Nadelchen aus Eg., F. 155°. H₂SO₄-Lsg. orangefarbig. *Pikrat*, hellbraunrote Nadeln, F. 179°. — *1-Biphenylen-6-phenylhexatrien*, C₂₄H₁₈ (II., n = 2). Suspension von Fluoren in NaOC₂H₅-Lsg. bei 50° mit alkoh. Lsg. von 5-Phenylpentadienal versetzen, bei 10° stehen lassen. Ausbeute 11%. Orangebraune Nadeln aus Acetanhydrid oder Aceton, F. 155,5°. H₂SO₄-Lsg. rot. *Pikrat*, braunrote Nadeln, F. 178°. — *1-Biphenylen-8-phenyloctatetraen* (II., n = 3). Wie vorst. mit 7-Phenylheptatrienal. Ausbeute 5⁰/₁₀.

Rote Nadelchen aus Aceton- CH_3OH , F. 166° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. blau. — 1-[2',7'-Dibromphenyl]-4-phenylbutadien, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Br}_2$. Aus 2,7-Dibromfluoren u. Zimtaldehyd in NaOC_2H_5 -Lsg. bei 50°, dann 0°. Gelbe Nadelchen aus $\text{Chlf.}\text{-CH}_3\text{OH}$, F. 210°. — 1-Biphenyl-4-[o-nitrophenyl]-butadien, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Mit o-Nitrobenzaldehyd. Hellbraune Blättchen aus $\text{Chlf.}\text{-CH}_3\text{OH}$, F. 186°. (Helv. chim. Acta 11. 116—22.) Lb.

Richard Kuhn und Alfred Winterstein, Über konjugierte Doppelbindungen. III. Wasserstoff- und Bromanlagerung an Polyene. (II. vgl. vorst. Ref.) An den in vorst. Ref. beschriebenen Polyenen wurde die Frage geprüft, ob die THIELESche Regel auch für eine größere Anzahl konjugierter Doppelbindungen zutrifft. — 1,6-Diphenylhexatrien, 1,8-Diphenyloctatetraen u. 1,10-Diphenyldekapentaen werden durch Na- oder Al-Amalgam zu 1,4-Dibenzylbutadien, 1,6-Dibenzylhexatrien u. 1,8-Dibenzylloctatetraen hydriert. Denn letztere KW-stoffe liefern beim Ozonabbau in Eg. mit anschließender H_2O_2 -Oxydation reichlich Phenyllessigsäure u. etwas Phenylacetaldehyd, u. die beiden ersten nehmen bei der katalyt. Hydrierung (in Eg. mit Pd-Kohle) noch 2 bzw. 3 H_2 auf unter Übergang in die Diphenylparaffine, während die völlige Hydrierung des 3. KW-stoffs noch aussteht. Die THIELESche Theorie gilt also für diese Hydrierungsart weit über ihre bisherigen Anwendungsgrenzen hinaus. — Gut präpariertes Al-Amalgam ist ebenso wirksam wie Na-Amalgam u. verdient als neutrales Agens unbedingt den Vorzug, wenn Alkali eine Verschiebung der Doppelbindung hervorruft u. daher die Isolierung der primären Red.-Prodd. nicht gestattet. So liefert 1-Biphenyl-4-phenylbutadien mit Al-Amalgam 1-Fluorenyl-2-benzyläthylen, $\text{C}_{12}\text{H}_8 > \text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, mit Na-Amalgam dagegen 1-Biphenyl-4-phenylbuten-(1), $\text{C}_{12}\text{H}_8 > \text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Daß eine sekundäre Umlagerung vorliegt, folgt daraus, daß ersteres Red.-Prod. unter der Einw. von Na-Amalgam schon bei 0° in kurzer Zeit glatt in letzteres übergeht. — Die Unterbrechung der Konjugation in den Diphenylpolyenen verändert die Eigg. total, denn die Dibenzylpolyene sind unbeständig, oxydabel, viel löslicher, schm. 150—200° tiefer u. geben keine Molekülverb. mit Trinitroblz. u. Pikrinsäure. Wird die Konjugation nicht in direkter Nachbarschaft der C_6H_5 unterbrochen, so ändern sich die physikal. Eigg. in gleicher Weise, aber Molekülverb. sind noch erhältlich (vgl. nachst. Ref.). 1,6-Diphenylhexadien-(1,5) u. 1,4-Dibenzylbutadien einerseits, Dibenzyläthylen u. 1,4-Diphenylbuten-(1) andererseits zeigen fast gleiche FF. — Bei der katalyt. Hydrierung der Diphenylpolyene mit Pd erhält man direkt die Diphenylparaffine. Partielle Hydrierung gelingt nicht. Lagert man an Diphenylhexatrien nur 1 H_2 an, so bleiben $\frac{2}{3}$ unverändert. Offenbar werden die partiell hydrierten KW-stoffe katalyt. leichter hydriert als das Trien selbst, welches darin durchaus dem C_6H_6 gleicht. In Ggw. von PtO_2 werden auch die Kerne hydriert, u. man gelangt zu den Dicyclohexylparaffinen. Es sind aber deutlich 2 Stufen erkennbar, indem die aliph. Doppelbindungen beträchtlich schneller hydriert werden als die aromat.

Addition von 1 Br_2 an Diphenylhexatrien führt zu einem Dibromid, welches beim Ozonabbau nach dem Verf. von STRAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 2872) fast genau 1 Mol. Benzoesäure liefert. Die Addition ist daher sicher unsymm. verlaufen, so



oberen zu erwartende Bromzimtaldehyd auch nicht spurenweise erhalten werden konnte. Das Dibromid ist ident. mit dem aus Hydrocinnamoin erhaltenen (vorvorst. Ref.); Ersatz der OH durch Br ist also mit Umlagerung verbunden. Demgemäß läßt sich das Dibromid nicht in Hydrocinnamoin zurückführen, sondern man erhält ein Gemisch von Isomeren desselben, welche alle mit PBr_3 das gleiche Dibromid zurückliefern. — Auch das Tetra- u. Hexabromid des Triens wurden erhalten, obwohl die weitere Br-Aufnahme recht langsam erfolgt. — Partielle Br-Addition an Diphenyloctatetraen gelingt nicht, weil sich das Octabromid zu leicht bildet. Dagegen liefert das Diphenyldekapentaen nur ein Hexabromid, welches auch durch seine große Löslichkeit auffällt. Von den höheren Polyenen wurden noch keine Bromide isoliert; es tritt aber — besonders mit Br-Dampf — tiefsmaragdgrüne Färbung auf, welche wohl von Molekülverb. herrührt. — Dibenzylloctatetraen wird durch Br_2 zu Diphenyldekapentaen oxydiert. —

Versuche. 1,4-Diphenylbuten-(1), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$. Aus Benzaldehyd u. γ -Phenylpropyl-MgBr erhaltenes Carbinol auf 180° erhitzen. Kp., 172—175°, Nadelchen aus CH_3OH , F. 47°. — 1,4-Dibenzylbutadien, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$. Aus Diphenylhexatrien: 1. Mit Al-

Amalgam in feuchtem Ä. 2. Mit Na-Amalgam in Bzl.- absol. A. (2:1), 8 Stdn. schütteln, mit verd. H_2SO_4 waschen, Bzl. fast ganz entfernen, mit CH_3OH fällen. Krystalle von verschiedenen Formen aus CH_3OH -Aceton, Ä. oder Aceton, F. 79°, unzers. destillierbar. — *1,6-Dibenzylhexatrien*, $C_{20}H_{20}$. Analog. Nadeln aus Aceton- CH_3OH , F. 68°. — *1,8-Dibenzyltetraetraen*, $C_{22}H_{22}$. Mit Na-Amalgam (30 Stdn.). Nadeln aus Aceton, F. 109—110°. — *1-Fluorenyl-2-benzyläthylen*, aus CH_3OH , F. 88°. Ozonabbau ergab Phenylensäure u. Phenylacetaldehyd; Fluorencarbonsäure konnte nicht isoliert werden. — *1-Biphenylen-4-phenylbuten-(1)*, aus CH_3OH , F. 81°. *Pikrat*, orangefarbige Nadeln aus Eg., F. 127°. Ozonabbau liefert Hydrozimisäure u. Fluorenon. — *1-[2',7'-Dibromfluorenyl]-2-benzyläthylen*, $C_{22}H_{16}Br_2$. Aus 1-[2',7'-Dibrombiphenylen]-4-phenylbutadien mit Al-Amalgam. F. 185°. Ein wl. Nebenprod. von F. 260° (Zers.) dürfte ein Polymeres sein. — *1,2-Diphenyläthan*. Durch Hydrierung von Stilben in Eg. + PtO_2 , F. 52°. — *1,4-Diphenylbutan*. Ebenso aus Diphenylbutadien. F. 52°, nicht fluoreszierend. — *1,4-Dicyclohexylbutan*, $C_{16}H_{30}$. Durch weitere Hydrierung. Aliphat. Doppelbindungen nach 90 Min., Kerne nach 29 Stdn. hydriert. F. 12°, Kp.₂₅ 294°. — *1,6-Diphenylhexan*, $C_{18}H_{22}$. Aus Diphenylhexatrien in Eg. + PtO_2 oder Pd-Kohle. Blättchen aus CH_3OH , F. 137°. Bleibt bei der geringsten Verunreinigung ölig. — *1,6-Dicyclohexylhexan*, $C_{18}H_{34}$, Öl, Kp.₁₄ 212°. — *1,8-Diphenylolactan*, $C_{20}H_{26}$. Aus Diphenylolactetraen mit Pd-Kohle. Öl, bei 0° erstarrend. — *1,8-Dicyclohexylolactan*, $C_{20}H_{38}$, F. 26°. — *1-Fluorenyl-3-phenylpropan*, $C_{22}H_{20}$. Aus 1-Biphenylen-4-phenylbutadien. Nadelchen aus CH_3OH , F. 71°. — *1,6-Diphenylhexatriendibromid*. In CCl_4 bei 20° unter Belichtung. Eigg. vgl. vorverst. Ref. — *1,6-Diphenylhexatriendioldi*, $C_{18}H_{18}O_2$. Voriges in Aceton suspendieren, Lsg. von Pb-Acetat in 70%/ig. Aceton zugeben, 10 Min. schütteln, Aceton im CO_2 -Strom entfernen, in Ä. aufnehmen. Nadeln aus Bzl., F. 158—159°. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *1,6-Diphenylhexatrientetrabromid*, $C_{18}H_{16}Br_4$, Nadelchen aus Essigester-A., F. 180—181° (Bad von 170°). — *Hexabromid*, $C_{18}H_{10}Br_6$. Br-Aufnahme dauert 24 Stdn. Kryställchen, F. 279—280° (Zers.), swl., am besten in Adronolacetat u. Pentachloräthan, beständig gegen konz. H_2SO_4 u. HNO_3 . — *1,8-Diphenylolactetraenolactobromid*, $C_{20}H_{18}Br_8$. In Chlf. Kryställchen aus Chlf., F. 248° (Zers.), wl. — *1,10-Diphenyldekapentahexabromid*, $C_{22}H_{20}Br_6$, Krystalle aus Essigester-A., F. 175° (Zers.). — *1,4-Dibiphenylenbutadien* nimmt fast kein Br auf. — *1,6-Dibiphenylenhexatrien* lieferte mit überschüssigem Br im Sonnenlicht ein bei 218° schm. Prod. von den ungefähren Zus. $C_{30}H_{18}Br_8$. — *1-Biphenylen-6-phenylhexatrientetrabromid*, $C_{24}H_{18}Br_4$, F. 170° (Zers.). (Helv. chim. Acta 11. 123—44.)

LINDENBAUM.

Richard Kuhn und Alfred Winterstein, Über konjugierte Doppelbindungen.

IV. *Molekülverbindungen und Farbreaktionen der Polyene.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Anfangsglieder der ω, ω' -Diphenylpolyene geben mit 1,3,5-Trinitrobenzol, Pikrin- u. Styphninsäure gut krystallisierende Additionsprodd., während solche von den höheren Gliedern noch nicht rein gewonnen werden konnten. Es scheint — in Übereinstimmung mit BRUNT (Chem.-Ztg. 46 [1906]. 568) — in bevorzugter Weise pro C_6H_5 1 Mol. Nitroverb. angelagert zu werden, während der Bau der C-Kette nur für die Beständigkeit u. Isolierbarkeit der Prodd. bestimmend ist. Wesentlich scheint aber die unmittelbare Nachbarschaft wenigstens einer Doppelbindung zu einem C_6H_5 zu sein, denn alle Dibenzylpolyene geben keine Addukte. Auch dies entspricht der BRUNTSchen Regel, welche daher, obwohl sie nicht ohne Ausnahme dasteht, wertvoll für die Konst.-Best. ist. Die Farbe der Trinitrobenzolverb. vertieft sich mit steigender Zahl der konjugierten Doppelbindungen etwa doppelt so rasch als die der KW-stoffe selbst. Unterbrechung der Konjugation bewirkt starke Farbaufhellung.

Versuche. Diphenylbuten-(1). $C_{16}H_{16} + 2 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 102°. $C_{16}H_{16} + 2 C_6H_3(NO_2)_3$, gelbe Nadeln aus Chlf., F. 101°. — Diphenylhexadien-(1,5). $C_{18}H_{18} + 2 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, hellbraungelbe Nadeln aus Eg., F. 112°. $C_{18}H_{18} + 2 C_6H_3(NO_2)_3$, hellbraungelbe Nadeln aus Chlf., F. 145—145,5°. — Diphenylhexatrien. *Pikrat*, dunkelrote Nadeln, F. unscharf 170°, nicht rein erhalten. $C_{18}H_{18} + C_6H(OH)_2(NO_2)_3$, granatrote Nadeln aus Bzl., F. 193—194°. $C_{18}H_{18} + 2 C_6H_3(NO_2)_3$, rote Nadelchen mit Oberflächenglanz aus Chlf., F. 161—162°. — Die höheren Homologen geben mit den Nitroverb. in der Hitze dunkelrote Lsgg., aber beim Abkühlen trennen sich die Komponenten wieder. — Dibiphenylenbutadien. $C_{28}H_{18} + 2 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, dunkelorange rote Nadeln aus Chlf., F. 262° (Zers.). $C_{28}H_{18} + 2 C_6H_3(NO_2)_3$, hellbraune Nadeln aus Chlf., F. 240° (Zers.). — Dibiphenylenhexatrien. $C_{30}H_{20} + 2 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, rotviolette Nadelchen aus Chlf., F. 270° (Zers.). — Biphenylenphenyl

hexatrien. $C_{24}H_{18} + 2 C_6H_5(OH)(NO_2)_3$, rote Nadeln aus Chlf., F. 177° (Zers.). — Biphenylenphenyloctatetraen. *Pikrat*, dunkelrotviolette Nadelchen aus Chlf., F. 194°, nicht rein erhalten. — Dibrombiphenylenphenylbutadien. *Trinitrobenzolverb.*, rote Nadeln aus Chlf., F. 158°, nicht rein erhalten. — Vom Trien aufwärts geben die Diphenylpolyene mit konz. H_2SO_4 farbige Lsgg., deren Tiefe mit der Zahl der konjugierten Doppelbindungen zunimmt. Mehrere derselben zeigen charakterist. Absorptionsbänder (Tabelle im Original). Mit $C(NO_2)_4$ in Chlf. geben die KW-stoffe gleichmäßig braunrote Färbungen. (Helv. chim. Acta 11. 144—51. Zürich, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Marie Reimer und Marion Howard, *Die Dibromide der Methylcumarinsäure und Methylcumarinsäure*. Methylcumarinsäure wurde aus Dimethylsulfat u. Cumarin in wss. NaOH u. Hydrolyse der gebildeten Methyl ester hergestellt (F. 92—93°). Durch Dest. des Methylcumarinsäuremethylesters wurde der Methylcumarinsäuremethylester (Kp. 293°) gewonnen, die bei der Hydrolyse die Methylcumarinsäure (F. 182°) liefert. Würden beide Säuren in CS_2 bromiert, so wurde ein Gemisch von Isomeren gebildet, das mit Toluol in eine Dibromverb. vom F. 134° unter Zers. u. in eine in geringerer Menge zugegebene Dibromverb. vom F. 177° unter Zers. getrennt werden konnte. Beim Erhitzen über den F. geht die niedrigschmelzende Verb. in das Isomere vom F. 177° über. Die beiden isomeren Dibromsäuren unterscheiden sich deutlich in der Löslichkeit u. in ihrem Verhalten gegen Alkalien. Die Verb. F. 177° reagiert leicht mit 50%/ig. wss. KOH, während die Verb. F. 134° nur langsam reagiert. — α -Brom-*o*-methoxyzimtsäure vom F. 171°. Aus der Dibromsäure vom F. 134° u. KOH bei Zimmertemp. neben etwas α -Brom-*o*-methoxystyrol. Beim Kochen mit 10%/ig. KOH liefert die Säure *o*-Methoxyphenylpropionsäure vom F. 124—125°. — α -Brom-*o*-methoxyzimtsäure vom F. 136°. Darst. analog vorst. Verb. aus der Dibromsäure vom F. 177°. Daneben entsteht α -Brom-*o*-methoxystyrol, das bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *o*-Methoxybenzoesäure liefert. Wird die Säure vom F. 136° in gesätt. wss. Lsg. dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wandelt sie sich in die Säure vom F. 171° um; beide sind also geometr. Isomere. Methyl ester. Aus der Säure u. Diazomethan. — 5-Brom-2-methoxyzimtsäuredibromid. Aus der Dibromsäure vom F. 177° u. wss. Bromlsg. F. 201° aus Bzl. Die Dibromsäure vom F. 134° lieferte unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch aus einer Tribrom- u. einer Dibromverb., aus dem durch Umkrystallisieren die Tribromverb. vom F. 201° isoliert werden konnte. — α -Brom-5-brom-2-methoxyzimtsäure vom F. 163—164°. Bei Einw. von methylalkoh. KOH aus vorst. Verb. Gelbe Nadeln aus Bzl. Methyl ester, Nadeln aus Methanol, F. 94°. — α -Brom-5-brom-2-methoxyzimtsäure vom F. 221°. Bldg. neben vorst. Verb. oder aus der Säure vom F. 163—164° in Bzl. im Sonnenlicht. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2-Methoxy-5-brombenzoesäure. Methyl ester, Nadeln aus Methanol, F. 106—107°. — 5-Brom-2-methoxyphenylpropionsäure. Bldg. aus den beiden vorst. Verbb. Zers.-Punkt 174°. — α -Brom- β -oxy-*o*-methoxyhydrozimtsäure. Aus den Säuren F. 134 u. 177° beim Schütteln mit H_2O . Liefert beim Behandeln mit wss. Bromlsg. α -Brom- β -oxy-5-brom-2-methoxyhydrozimtsäure (F. 137 bzw. 154°), die bei Einw. von Diazomethan α -Brom- β -methoxy-5-brom-2-methoxyhydrozimtsäuremethyl ester vom F. 93—95° ergibt. Die beiden Säuren F. 137 u. 154° sind also wahrscheinlich dimorph. — α -Brom- β -methoxy-2-methoxyhydrozimtsäure, $C_{11}H_{13}O_4Br$. Durch Schütteln der Dibromsäure F. 177° mit Methanol. F. 118°. Wurde die Dibromsäure nach WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 27 [1906]) mit Methanol + HCl erwärmt, so entsteht daneben in kleinen Mengen eine isomere Säure vom F. 136° aus H_2O . Wurde die Dibromsäure vom F. 134° mit k. Methanol geschüttelt, so entstand nur die Säure vom F. 136°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 196—203. New York, Barnard Coll.) KINDSCHER.

B. Menschutkin und M. Wolf, *Über die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Cyclohexan*. Zur Aufklärung der sich beim Reinigen von Erdöl mit rauchender H_2SO_4 abspielenden Vorgänge wurde die Einw. von rauchender H_2SO_4 auf Cyclohexan untersucht. Als Hauptprod. wurde Benzolsulfonsäure neben wenig Benzoldisulfonsäure erhalten. C_6H_{12} wird also durch SO_2 dehydriert, wobei gleichzeitig SO_2 entsteht.

Versuche. Das verwendete Cyclohexan hatte F. 6,15°. Schüttelt man es mit rauchender H_2SO_4 (mit 25% SO_3) bei 20—25°, so lösen schließlich 11 ccm Säure ca. 1 ccm Cyclohexan; bei höherer Temp. scheint H_2SO_4 weniger C_6H_{12} aufzunehmen. Die entstandene dunkelbraune Fl. wurde durch einen Luftstrom vom SO_2 befreit u. mit $BaCO_3$ versetzt. Die vom $BaSO_4$ abfiltrierte Fl. wurde eingedickt; die sich abscheidenden Bariumsalze, sowie die daraus gewonnenen K-Salze (A) wurden analysiert u. zeigten eine etwa den Salzen von $C_6H_5 \cdot SO_3H$ entsprechende Zus. Da aber eine Ba- u. S-Best.

schwerlich zwischen $(C_6H_5 \cdot SO_3)_2Ba$ u. $(C_6H_{11} \cdot SO_3)_2Ba$ entscheiden kann, wurde die Menge von $C_6H_5 \cdot SO_3H$ durch ihre Überführung in *Phenol* bestimmt. Diese Überführung ließ sich nicht quantitativ bewerkstelligen, es gelang aber bei wiederholten Verss. stets dieselbe Ausbeute von 77—80% zu erhalten. Dabei wurden 0,3 g $C_6H_5 \cdot SO_3K$ mit 0,51 g KOH in einem Nickeltiegel bei 270—280° 15—20 Min. lang gehalten. Das Phenol wurde mit Bromwasser titriert. Cyclohexansulfonsäure liefert beim Verschmelzen mit KOH kein Phenol. Die Phenol ausbeute aus dem Salzgemisch (A) betrug 68—70%, woraus folgt, daß das Gemisch ca. 90% $C_6H_5 \cdot SO_3K$ enthielt. Die Ausbeute an den Säuren — auf das verbrauchte C_6H_{12} bezogen — erreichte 70% der Theorie. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 340—42. St. Petersburg, Polytechn. Inst.)

BIKERMAN.

Sarbani Sahay Guha Sircar, Die Kondensation von Cyclohexanaldehyd und Malonsäure. Es entstehen je nach Vers.-Bedingungen β -Cyclohexylacrylsäure, $C_6H_{11} \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, β -Cyclohexylglutarsäure, $C_6H_{11} \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ oder Cyclohexanspirobutyrolacton (I). — β -Cyclohexylacrylsäure, $C_6H_{11}O_2$. Aus Cyclohexanaldehyd u. Malonsäure mit Pyridin oder Piperidin (vgl. HAWORTH, PERKIN u. RANKIN, C. 1924. II. 2163). Schuppen aus verd. A., F. 57—58°, Kp.₁₁ 153—154°. Sll. in organ. Mitteln, swl. in W. Kann durch Wasserdampfdest. gereinigt werden. Ag-Salz, $C_9H_{13}O_2Ag$. — Chlorid, Kp.₁₂ 142°. Methyl ester, $C_{10}H_{16}O_2$, Kp.₁₅ 92—93°. Äthylester, Kp.₁₁ 119°. Amid, $C_6H_{15}ON$, F. 158—159°. Anilid, F. 142°. Dibromid, $C_6H_{14}O_2Br_2$. Dicke farblose Fl., auch bei 9 mm nicht ohne HBr-Abspaltung destillierbar. — Beim Kochen mit KOH, HCl oder H_2SO_4 zeigt die Säure keine Neigung zur Verlagerung der Doppelbindung. Mit $KMnO_4$ entsteht Cyclohexanaldehyd. — β -Cyclohexylglutarsäure, $C_{11}H_{18}O_4$. Aus Cyclohexanaldehyd u. Malonsäure mit Diäthylamin. Daneben entsteht etwas Cyclohexylacrylsäure. Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 153—154°. Wl. in Bzl., swl. in W., fast unl. in Lg. Ag-Salz, $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$. Chlorid, Kp.₁₂ 159—160°. Dimethylester, $C_{13}H_{22}O_4$, Kp.₁₇ 106—108°. Diäthylester, Kp.₁₇ 118—120°. Diamid, $C_{11}H_{20}O_2N_2$, F. 190°. Dianilid, Nadeln aus Methanol-Aceton, F. 237° (Zers.). Anhydrid. Fl., erstarrt bei Eiskühlung. Anilsäure, $C_{17}H_{23}O_3N$. Nadeln aus verd. A., F. 151°. Geht bei 200° in das (wahrscheinlich polymolekulare) Anil (Nadeln aus verd. Aceton, F. 181°) über. — Das α, β -ungesätt. Keton aus Cyclohexanaldehyd u. Aceton (KON, C. 1926. II. 2163) liefert mit NaOBr-Lsg. Cyclohexylacrylsäure; das β, γ -ungesätt. Keton liefert eine Säure $C_6H_{11}O_2$ ($AgC_6H_{13}O_2$), die in Kältemischung nicht erstarrt u. mit $KMnO_4$ Cyclohexanon liefert. — Cyclohexanspirobutyrolacton, $C_9H_{14}O_2$ (I). Aus Cyclohexanaldehyd, Malonsäure u. Diäthylamin in A. Farbloses, leicht fl. Öl. Kp.₁₅ 150—155°. Swl. in W., außergewöhnlich beständig gegen NH_3 u. Alkalien. Beim Kochen mit 10%ig. NaOH (24 Stdn.) u. Ansäuern entsteht β -Cyclohexylacrylsäure. (Journ. chem. Soc., London 1928. 54—57. London, Imp. Coll. of Science and Techn.)

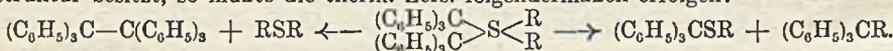
OSTERTAG.

K. H. Bauer, Zur Konstitution der Elemisäuren. Anknüpfend an die Unterss. von LIEB (C. 1924. II. 2649) über die Konst. der α -Elemisäure, $C_{27}H_{42}O_3$, welche die Ggw. einer COOH- u. CHOH-Gruppe ergeben hatten, wurde die Anwesenheit einer Doppelbindung in dieser Säure durch Ermittlung der JZ. nach HANUS (62,44) u. durch Hydrierung bei n. Druck mit dem Grünschen App. in Ggw. von Pd-Kieselgur bei 15°, die zu einer Dihydroelemisäure (Dihydroelemolsäure nach LIEB), $C_{27}H_{44}O_3$, farblose Nadeln aus CH_3OH , F. 238°, führte, erwiesen. Die Methylierung der letzteren Verb. mit CH_3N_2 ergab den Methyl ester, $C_{28}H_{46}O_3$, in Form einer zähen, im Exsiccator erstarrenden, aber nicht krystallisierenden M. Auf Grund dieser Befunde kann die LIEBSche Formel weiter aufgelöst werden in: $C_{24}H_{33}[(COOH)(CHOH)(C:C)]$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 343—44. Leipzig, Univ.)

HERZOG.

Victor C. Rogers und **Gregg Dougherty**, Die Hexaphenyläthan-Alkylsulfidadditionsverbindungen. Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) besitzt die Fähigkeit zur Bldg. von Additionsprod. mit verschiedenen organ. Verb. Vff. untersuchten solche Verb. mit Methyl-, Äthyl- u. Propylsulfid. Die Krystalle dieser Substanzen sind farblos bis hellgelb. Sie lösen sich in Bzl., Ä., Chlf. u. organ. Sulfiden u. die Lsgg. sind gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich unter Bldg. charakterist. weißer Peroxyde. Die Stärke der Bindung zwischen Sulfid u. dem Hexaphenyläthan scheint von derselben Größenordnung zu sein als bei Komplexen mit Äthern u. Estern. So werden die Sulfide durch Waschen der Krystalle mit Lösungsm. teilweise entfernt, auch geben die Krystalle das Alkylsulfid in CO_2 -Strom ab u. zwar in gewissem Umfange selbst bei

Zimmertemp. Beim Äthyl- u. Methylsulfid war das Verhältnis zu Hexaphenyläthan im Komplex 1:1, während beim Propylsulfid keine befriedigenden Ergebnisse erhalten wurden. Bei sehr sorgfältiger Trocknung ergab sich ein sehr niedriger S-Geh., während er bei weniger scharfer Trocknung etwas oberhalb des theoret. Wertes lag. Oxydationsverss. an Hexaphenyläthan in Ggw. von Alkylsulfiden u. anderer additionsfähiger Verb. ergaben, daß die Ggw. der Alkylsulfide einen deutlich beschleunigenden Einfluß hat. Messungen der Totalabsorption hierbei zeigten, daß diese durch die Ggw. der Sulfide nicht beeinflußt wird. Sofern der Hexaphenyläthan-Alkylsulfidkomplex Sulfoniumstruktur besitzt, so müßte die therm. Zers. folgendermaßen erfolgen:

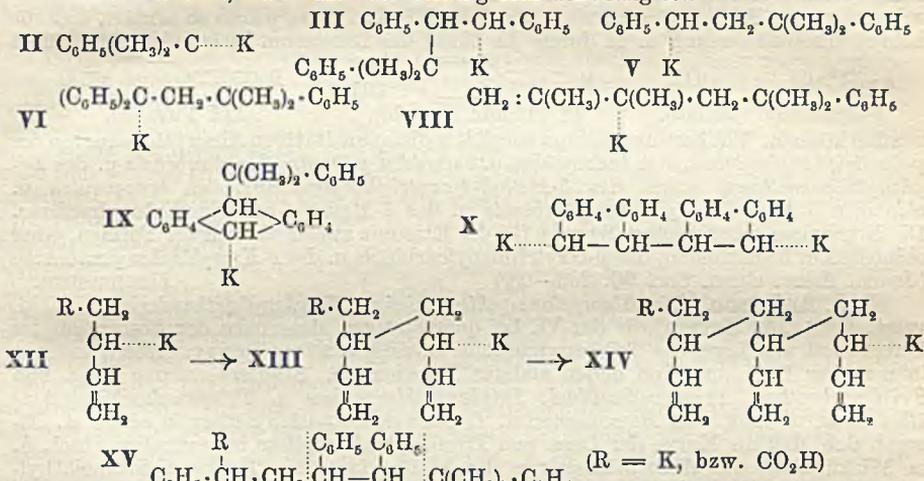


Man sollte also gemische Sulfide mit der Triphenylmethylgruppe u. KW-stoffe vom α, α, α -Triphenylparaffintypus erwarten. Beim Erwärmen verlieren die Komplexe in größerem oder geringerem Umfange die addierte Substanz. In einigen Fällen verläuft dies quantitativ, in anderen war das Ergebnis nicht dem Verhältnis 1:1 entsprechend. Auch wurde häufig beobachtet, daß das nach dem Vertreiben der addierten Substanz verbleibende Prod. nicht vollkommen die Eigg. des Hexaphenyläthans besaß. Im Falle der Sulfidadditionen zeigte ein positiver Test für S im Rückstand eine Zers. neben der einfachen Dissoziation der Additionsverb. Verss. zur Verzögerung der Dissoziation durch Erhitzen im geschlossenen Rohr ergaben, daß die verbleibenden Gemische in komplexe KW-stoffe geringer Flüchtigkeit, wahrscheinlich vom Typus der α, α, α -Triphenylparaffine u. S-haltige Verb. mit Triphenylmethylgruppen getrennt werden konnten. Diese Ergebnisse werden am einfachsten durch die Sulfoniumstruktur der Additionsverb. erklärt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 149—56. Princeton, New Jersey, Univ.)

KINDSCHER.

K. Ziegler und **K. Bähr**, *Über den vermutlichen Mechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle*. Vorl. Mitt. Beim Vers. der Synthese von Dikaliumdiphenyläthan aus Stilben (I) u. 2-Phenylisopropylkalium (II) (durch Spaltung von 2-Phenylisopropylmethyläther mit K) entsteht unter Anlagerung von II an die C:C-Doppelbindung von I die K-Verb. III, deren Konst. durch Überführung in die in 2 stereoisomeren Formen (2 asymm. C-Atome) auftretende α, β, γ -Triphenyl- γ -methylvaleriansäure (nach III, CO₂H statt K) durch Anlagerung von CO₂ erwiesen wurde. Da solche durchweg gefärbten Anlagerungsverb. auch mit Styrol (IV) zur Verb. V, mit 1,1-Diphenyläthylen zur Verb. VI, mit 2,3-Dimethylbutadien zur Verb. VIII (die Anlagerung in 1,4-Stellung ist hier weniger wahrscheinlich) u. mit Anthracen zur Verb. IX, nicht aber mit Cyclohexen, entstehen, dürfte die Rk. an die Ggw. konjugierter oder einem Bzl.-Kern benachbarter Doppelbindungen, bzw. an das Vorhandensein von entarteten arom. Systemen geknüpft sein. Die Stellung des K-Atoms ergibt sich nach SCHLENK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 50. 264 [1917]) stets in Nachbarschaft zum Bzl.-Kern oder einer Doppelbindung. Die Rk. hängt aber auch von anderen, bisher unbekanntem Bedingungen ab u. tritt nicht bei allen organ. K-Verb. ein. Auch kann das Metallalkyl nur als Alkaliquelle dienen, indem wie beim Phenanthren doppelter Umsatz erfolgt unter Bldg. der Verb. X. Da weiter auch eine Umsetzung nach dem Schema von SCHORIGIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41. 2723 [1908]): $RH + R'K = RK + R'H$, möglich ist, ergibt sich eine große Mannigfaltigkeit von Umsetzungsmöglichkeiten. Mit Hilfe dieser auch zu hochmolekularen Verb. führenden Rk. kann nun der Vers. unternommen werden, den Mechanismus der Polymerisation ungesätt. KW-stoffe durch Alkalimetalle, die ja bei den synthet. Kautschuken von Bedeutung ist, aufzuklären. So kann, z. B., die aus Butadien (XI) u. einem Metallalkyl RK entstehende, sehr reaktionsfähige Verb. XII mit einem weiteren Mol. XI unter Bldg. der Verb. XIII reagieren, die dann zur Bldg. der Verb. XIV usw. Veranlassung gibt, bis endlich durch irgendeinen Umstand (Luft-O₂, Verunreinigungen, Rk.-Trägheit zu großer Mol.-Komplexe usw.) die Rk. aufhört. In den Formulierungen XII—XIV ist die 1,2-Addition angenommen, da nur diese zu von den Naturkautschuken mit 1,4-Anlagerung verschiedenen Alkalimetallkautschuken führt, was auch mit den Ozonisierungsverss. von HARRIES beim Natriumisopren-Kautschuk in Übereinstimmung steht. Diese Deutung des Mechanismus der Polymerisation konnte durch weitere Anlagerung ungesätt. Verb. an die Addukte III, V u. VIII erhärtet werden. Man gelangt nämlich zu höhermolekularen Säuren, wenn mehrere Moll. des ungesätt. KW-stoffs mit der Verb. H, bzw. wenn III mit einer anderen ungesätt. Verb., z. B. IV, reagierten. In letzterem Falle muß dem Rk.-Prod. wohl die Formulierung XV

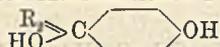
zukommen. Die analyt. Feststellungen wurden an den Ag-Salzen der mit CO₂ erhaltenen Carbonsäuren gemacht, deren Ag-Gehh. um so niedriger waren, je mehr Moll. in Rk. getreten waren (Tabelle). Die Abweichungen von der Theorie erklären sich aus der Schwierigkeit der richtigen Dosierung der Komponenten, da die Verb. II infolge Auftretens von Nebenrkk. sich schließlich im Unterschub befindet u. aus der Bldg. meist harziger oder ölgiger, vermutlich ein Gemisch von Racemkörpern vorstellenden Prodd., deren Herausarbeitung sehr schwierig ist.



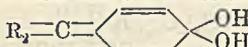
Versuche. *2-Phenylisopropylkalium u. Stilben.* Versetzen einer äth. Lsg. von II (aus 5 g *Phenylisopropylmethyläther*) mit einer Suspension von 6 g I in Ä. u. sofortige Einleitung von trockener, luftfreier CO₂ bis zur Entfärbung der orangefarbenen Fl. Extraktion der Carbonsäure aus dem Ä. mit verd. NaOH u. h. Fällung der Säure mit verd. H₂SO₄. F. der rohen α,β,γ -Triphenyl- γ -methylvaleriansäure (nach III) 200—220°. Die Trennung der beiden stereoisomeren Formen gelingt mit wenig h. Eg. Die Kopf- bzw. Endfraktion ergibt nach Kristallisation aus Eg. die *hochschmelzende Säure*, C₂₄H₂₄O₂, F. 245—46°, bzw. die *niedrigschmelzende Säure*, F. 215—16°. — *2-Phenylisopropylkalium u. 1,1-Diphenyläthylen.* Darst. analog. Die zunächst harzig ausfallende α,α,γ -Triphenyl- γ -methylvaleriansäure (nach VI, CO₂H statt K) bildet farblose Nadeln aus CH₃OH, F. 154—156°. *Ag-Salz*, C₂₄H₂₂O₂Ag. In der Mutterlauge vermutlich höhermolekulare Säuren. Ein in CH₃OH unl. geringer Rückstand der Rohsäure erwies sich als $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -Tetraphenyladipinsäure, aus einer vermutlich wie beim Phenanthren beobachteten Austauschrk. herrührend. — *2-Phenylisopropylkalium u. Anthracen.* Aus letzterem in Bzl.-Lsg. mit II unter kräftigem Schütteln. Die Aufarbeitung ergibt die *9-(Phenylisopropyl)-9,10-dihydroanthracen-carbonsäure-10* (nach IX, CO₂H statt K), Plättchen aus Eg., F. 206—207°. *Ag-Salz*, C₂₄H₁₈O₂Ag. Das in der Eg.-Mutterlauge verbleibende Säuregemisch scheint ein Stereoisomeres dieser Säure zu enthalten. — *2-Phenylisopropylkalium u. Phenanthren.* Aus dem orangegelben, in Ä. wl. K-Salz wurde eine *Dicarbonsäure* (nach X, CO₂H statt K), F. aus Eg. 223—224°, die mit der von SCHLENK (HOUBEN-WEYL, 2. Aufl. Bd. 4, S. 966, 972) aus *Phenanthren* u. Na gewonnenen Säure ident. sein dürfte, sowie deren *Ag-Salz* isoliert. — Umsetzung von *2-Phenylisopropylkalium* mit 1 Mol. u. 3 Moll. *Styrol*, mit 1 Mol. u. 2 Moll. *2,3-Dimethylbutadien* u. mit 1 Mol. *Stilben* + 1 Mol. *Styrol*. Durchführung der Rk. bei —20°. Bei Verwendung von 1 Mol. der ungesätt. Komponente wurden die orange- bis ziegelroten K-Verbb. gleich mit CO₂, bei Einsatz mehrerer Moll. erst nach 12-std. Stehen im mit N gefüllten Rohr bei Zimmertemp. aufgearbeitet. In letzterem Falle entsteht als Nebenprod. durch Zers. der K-Verb. mit Ä. etwas *Äthylen*. Die beim Ausschütteln der seifenartige Beschaffenheit aufweisenden Alkalisalze der hochmolekularen Säuren aus der Ä.-Lsg. mit sehr verd. NaOH auftretenden Emulsionen können durch Zentrifugieren zerstört werden. Ausziehen der ölgigen oder harzigen Fällung aus Ä.-Lsg. mit NH₃, Fällung aus ganz schwach ammoniakal. Lsg. mit AgNO₃ u. Trocknung der Ag-Salze bei 100° am W.-

Bad oder bei 60° im Hochvakuum (Tabellen mit den Analysen der erhaltenen Ag-Salze). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 253—63. Heidelberg, Univ.) HERZOG.

L. C. Anderson und M. Gomberg, *Tautomerie von Oxytriarylcarbinolen*. (Vgl. C. 1926. I. 391.) Früher wurde gezeigt, daß *p*-Oxytriarylcarbinol bei Krystallisation aus 50%ig. Eg. gelb ist u. bei 139—140° schmilzt, daß es aber beim Erwärmen 1 Mol. H₂O verliert u. das Fuchson III liefert. Wird das Carbinol aus A. krystallisiert, der etwas NH₃ enthält, so entsteht eine farblose Verb. vom F. 157—159°, die beim Erwärmen sehr langsam 1 Mol. H₂O verliert u. ebenfalls IH gibt. Dies wurde so erklärt, daß die beiden Modifikationen I u. II durch die Wahl des Lösungsm. ineinander übergeführt



I Benzenoid (farblos).



II Chinoid (gefärbt).

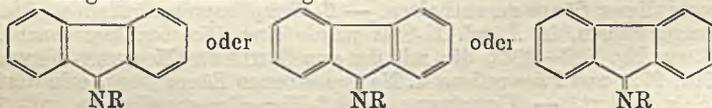


III Fuchson.

werden können. Vff. bestimmten nun sorgfältig die quantitativen Absorptionskurven des *p*-Oxytriphenylmethans, des benzenoiden u. chinoiden *p*-Oxytriarylcarbinols u. des Diphenylchinomethans, sowie des 3-Methyl-4-oxytriarylcarbinols, des benzenoiden u. chinoiden 3-Methyl-4-oxytriarylcarbinols u. des 3-Methyl-4-oxychinodiphenylmethans. Die Ergebnisse geben weitere Beweise für die Existenz zweier tautomerer Formen, einer chinoiden u. benzenoiden, des *p*-Oxytriarylcarbinols u. des *o*-Kresyldiphenylcarbinols. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 203—08.) KINDSCHER.

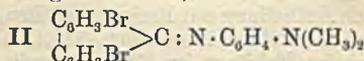
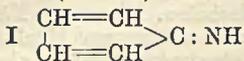
L. C. Anderson, *Die Absorptionsspektren einiger Triphenylmethanderivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Kurven, die der Vf. bei quantitativen Messungen der Absorption im Ultraviolet von Lsgg. des Triphenylmethans u. einigen seiner Derivv. erhielt, weichen in mancher Beziehung von denen anderer Forscher ab. Studiert wurden Lsgg. von Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, Triphenylchlormethan u. Triphenylcarbinoläthyläther in A. u. Lsgg. von Benzophenon u. Triphenylcarbinoläthyläther in absol. A. Es ergab sich, daß die Kurve der Lsgg. von Triphenylchlormethan in neutralem absol. A. in Wirklichkeit die Absorptionskurve der alkoh. Lsg. des Triphenylcarbinoläthyläthers ist, daß also auf Rkk. des Lösungsm. u. der gelösten Verb. Rücksicht genommen werden muß. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 208—12. Ann Arbor, Michigan, Univ.) KIND.

Armando Novelli, *Azomethinderivate des Fluorens*. Als Beispiele für Azomethine, d. h. für Kondensationsprodd. aus Verb. mit einer elektronegativen CH₂-Gruppe u. *p*-Nitrosoarylaminen, sollen solche mit cycl. gebundenem CH₂ untersucht werden, u. zwar Derivv. von Cyclopentadien, Inden u. Fluoren, die alle die dem Fulven analoge chromophore Gruppe des Cyclopentadienimins (I) enthalten. Von SCHIFFSchen Basen, die meist auch als Azomethine bezeichnet werden, unterscheiden sich die wahren Azomethine außer durch ihre Bildungsweise durch den Umstand, daß sie bei der Hydrolyse andere als die Ausgangssubstanzen liefern, nämlich Keton u. Diamin. Von Bedeutung sind die Azomethine des Fluorens 1. als neue Farbstoffklasse, 2. als Mittel zur Darst. solcher subst. Fluorenone, deren Darst. durch Oxydation der Fluorene sich verbietet. Die Bldg. von Azomethinen erlaubt ferner weitgehende Schlüsse auf die größere oder geringere Elektronegativität von CH₂-Gruppen. — Das den hier beschriebenen Verb. zugrunde liegende 9-Iminofluoren, von KLIEGL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2494) durch Red. des Fluorenonoxims erhalten, ist fast farblos im Gegensatz zu den stark gefärbten Derivv. Diese Abweichung erklärt Vf. mit Isomerie, die auf verschiedener Lagerung der konjugierten Doppelbindungen beruht, im Sinne der möglichen Formulierungen:



Im folgenden werden Azomethine von 2,7-Dibromfluoren untersucht. Die Kondensation findet nur mit Hilfe von Kondensationsmitteln statt, als welche sich KCN u. C₂H₅ONa, nicht dagegen organ. Basen eignen. — 2,7-Dibromfluoren (vgl. SIEGLITZ, C. 1920. III. 280). 50 g reines Fluoren in 200 cem Chlf. unter Eiskühlung mit 35 cem Brom im Laufe von 2 Stdn. versetzen; das von Chlf. u. überschüssigem Brom befreite Prod. mit A. zur Entfernung des unverbrauchten Fluorens behandeln. Ausbeute 80 g. — *p*-Dimethylaminophenyl-2,7-dibromdibenzocyclopentadienimin. C₂₁H₁₆N₂Br₂ (II). Zu einem sd. Gemisch von 3,24 g 2,7-Dibromfluoren in 200 cem 95%ig. A. (besser in absol. A.) u. von 1,5 g *p*-Nitrosodimethylanilin in 30 cem A. läßt man eine Lsg. von 0,23 g Na in 20 cem A. eintropfen. Unter lebhafter Rk. schlägt die vorher

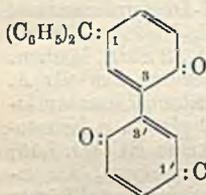
grüne Farbe in rot um; nach einer Min. entfernt man die Flamme u. läßt einige Stdn. stehen. Dunkelrote Nadeln mit glänzenden u. schillernden Reflexen, aus sd. A., F. 205—206° (unkorr.). L. in den meisten organ. Mitteln, swl. in PAe. Die Lsgg.



sind intensiv rot u. zeigen bei Zusatz starker Säuren keine Halochromie; bei der Hydrolyse mit verd. Säuren wird die Lsg. gelb unter Bldg. von 2,7-Dibromfluorenon. — *p*-Diäthylaminophenyl-2,7-dibromdibenzocyclopentadienimin, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_2$. Analog dem vorigen oder, bei Verwendung von KCN an Stelle von $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, 2 Stdn. kochen. Rote, sehr leichte, seidige, gewebeartig zusammenhängende Nadelchen aus sd. A. F. 176°. Übrige Eig. wie oben. — *p*-Methylaminophenyl-2,7-dibromdibenzocyclopentadienimin, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$. Analog aus 2,7-Dibromfluoren, Na-Äthylat u. *p*-Nitrosomethylanilin (zu dessen Darst. 10,9 g frisch dest. Methylanilin in 30 ccm HCl (D. 1,19) u. 30 ccm W. bei 0° tropfenweise mit 7,1 g NaNO_2 in 30 ccm W. versetzen, das erhaltene Öl, in Ä. gel., in 10 Teile mit HCl gesätt. absol. A. gießen, das kristallisierte Hydrochlorid mit Na_2CO_3 zersetzen u. das erhaltene Prod. aus CCl_4 kristallisieren) Rote Krystalle aus sd. A., F. 201—202° (unkorr.). — *p*-Äthylaminophenyl-2,7-dibromdibenzocyclopentadienimin, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_2$. Analog aus 2,7-Dibromfluoren, *p*-Nitrosoäthylanilin u. $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Seidige Krystalle aus sd. A., F. 171° (unkorr.). — *p*-Methyläthylaminophenyl-2,7-dibromdibenzocyclopentadienimin, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$. Analog aus 2,7-Dibromfluoren, *p*-Nitrosomethyläthylanilin u. $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ oder KCN. Rotviolette, seidige Nadeln aus sd. A., F. 168°. — *Methyläthylanilin*. Aus 45 g Monomethylanilin u. 80 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Zur Entfernung unverbrauchten Methylanilins 2 Stdn. mit Acetanhydrid kochen. Kp. 203—205°. — Die Hydrochloride obiger Azomethine lassen sich nur, in Abwesenheit jeglicher Feuchtigkeit, in wasserfreiem Ä. durch HCl-Gas darstellen. Dabei fällt aus der zuvor roten Lsg., z. B. des *Azomethins* aus *p*-Nitrosodiäthylanilin, das *Hydrochlorid* als gelber Körper vom F. 185—186° aus, der durch Spuren Feuchtigkeit lebhaft rote Färbung annimmt, die im Exsiccator über P_2O_5 wieder in Gelb umschlägt; außer der HCl-Anlagerung kann also auch eine Wasseranlagerung stattfinden. — Durch verd. Säuren werden die Azomethine sehr leicht *hydrolysiert* unter Bldg. von 2,7-Dibromfluoren u. des jeweiligen *p*-Aminoalkylanilins. Hydrolyse von 0,3 g *p*-Dimethylaminophenyl-2,7-dibromdibenzocyclopentadienimin (15 Min. mit 10%_{ig} HCl in sd. Wasserbad) liefert 0,22 g 2,7-Dibromfluoren. Gelbe, leicht sublimierbare Nadeln aus A., F. 199—200°. — *Oxim*. F. 235° (Zers.). — *Semicarbazon*. Gelbe Nadeln, zers. sich bei 240°. — Das bei der Hydrolyse entstehende *p*-Dimethylaminoanilin läßt sich durch seine intensiv reduzierenden Eig. nachweisen. (Anales Assoc. quim. Argentina 15 [1927]. 187—209. Buenos Aires.) RADT.

A. Bistrzycki und W. Niederberger, Über das 3,3'-Difuchsonyl und verwandte Verbindungen. Anschließend an ältere Arbeiten von BISTRZYCKI u. Mitarbeitern (Literatur vgl. im Original) über die Kondensation der Benzilsäure mit ein- u. mehrwertigen Phenolen u. die Entcarbonylierung der gebildeten tertiären Säuren haben Vff. diese Rk. auf die Phenole des Diphenyls übertragen. — 2,2'-Dioxy-5,5'-dibenzhydryldiphenyl- α,α' -dicarbonsäure, $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_6 = [\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$. Lsg. von 2 Moll. Benzilsäure u. 1,1 Mol. 2,2'-Dioxydiphenyl in Eg. unter Rühren langsam mit konz. H_2SO_4 versetzen (Temp. nicht über 30°), nach 24 Stdn. in W. gießen, letzteres mehrmals erneuern, Prod. in sd. W. eintragen, schließlich in Soda lösen, mit Essigsäure fast neutralisieren, Harze abfiltrieren, mit Essigsäure fällen. Mkr. gelbliche Nadelbüschel oder Prismen mit 2 H_2O aus A. + W. oder Aceton + W., Zers. bei 269—271°. — *Tetramethylätherester*, $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{O}_6$. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. NaOH. Nadelchen oder Prismen aus Eg., Zers. bei 260—261°. H_2SO_4 -Lsg. orangebraun. — *Difuchsonyltetrahydrat*, $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Obige Säure in konz. H_2SO_4 eintragen, bis zur bedendeten CO-Entw. auf ca. 50° erwärmen, in W. gießen, rotbraunes Prod. mit verd. NH_4OH digerieren, auf Ton trocknen, in h. Eg. lösen, W. zugeben, gelbe Nadelchen unter der Mutterlauge 1—2 Tage stehen lassen, wobei sie heller werden. Gibt im Luftstrom bei 120° 4 H_2O ab; Rückstand ist tiefrotbraun. Wird im Röhrchen bei ca. 100° tiefgelb, dann rotbraun, schm. bei 142°, wird wieder fest u. heller, bei ca. 240° wieder gelblich, bei ca. 298° rotbraun, schm. bei 308°. Unl. in verd. wss. Laugen. Gibt aber ein farbloses *Na-Deriv.*, $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$, wenn man die rotbraune äth. Lsg. mit 2-n. NaOH versetzt, äth. Lsg. abgießt u. mit Ä. wäscht. — 2,2'-Dioxy-5,5'-bis- $[\alpha$ -oxybenzhydryl]-diphenyl, $[\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Voriges möglichst in sd. absol. A.

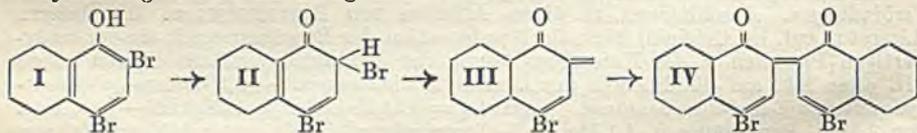
lösen, Filtrat nach Erkalten mit 10%ig. KOH bis zur plötzlichen Farbvertiefung versetzen, nach 1 Stde. filtrieren, mit 1—2%ig. Essigsäure bis zur Trübung versetzen, schnell ausfallendes Prod. sofort in w. A. lösen, nach Erkalten mit verd. KOH versetzen, nach Aufhellung mit Essigsäure fällen, event. wiederholen. Mkr. weiße Nadelchen, welche bei 145° nicht 2, sondern 4 H₂O abgeben (wieder rotbrauner Rückstand) u. sich auch beim Erhitzen im Röhrchen wie obiges Tetrahydrat verhalten, aber merklich schwerer l. sind, besonders in Aceton. Unl. in verd. wss. Laugen, aber auf Zusatz



von wenig A. schnell l., daraus durch CO₂ fällbar. — 3,3'-Difuchsonyl, C₂₆H₂₂O₂ (nebenst.). Lsg. des rohen Tetrahydrats in h. Eg. vorsichtig mit wenig W. versetzen, Krystalle sofort absaugen, im Luftstrom trocknen. Gelbe Prismen aus Chlf. + absol. A. oder Bzl. + PAc., F. ca. 322°, zl. in Eg. (bräunlich orangerot), swl. in A., Aceton, H₂SO₄-Lsg. bräunlichgelb. Bei längerem Kochen l. in 10%ig. wss.-alkoh. KOH. — 2,2'-Dioxy-5,5'-dibenzhydryldiphenyl, C₂₈H₂₀O₂. Aus vorigem mit Zn in sd. Eg., mit W. fällen.

Prismen aus Eg. + W., Büschel aus absol. A., F. 186—187°, kaum l. in 2-n. KOH, wohl aber in Ggw. von Aceton, kaum l. in k., l. in h. konz. H₂SO₄. — 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dibenzhydryldiphenyl- α,α' -dicarbonsäure, C₄₂H₃₄O₆. Aus Benzilsäure, 2,2'-Dimethoxydiphenyl u. SnCl₄ in sd. Bzl. (3 Stdn.), nach Durchschütteln mit 3%ig. HCl u. W. mit 50° w. 5%ig. Soda ausziehen, mit HCl fällen. Schuppen aus Pyridin + schwach essigsäurem W., Zers. bei ca. 291°, swl. — 2,2'-Dimethoxy-5,5'-bis[α -oxybenzhydryl]diphenyl, C₄₀H₃₄O₄. Aus vorigem mit konz. H₂SO₄ (75°, 1 Stde.), weiter wie oben. Gelbliche Blättchen aus Bzl. + PAc., F. 163—164° unter Gasentw. H₂SO₄-Lsg. orange-farbig. (Helv. chim. Acta 11. 261—72. Freiburg im Ue., Univ.) LINDENBAUM.

Richard Willstätter und Leonhard Schuler, *Über Bildung indigoider Verbindungen aus halogenierten Naphtholen*. (Vgl. auch nachst. Ref.) Die Beobachtung, daß viele halogenierte Naphthole bei Einw. von Ag₂O oder PbO₂ unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in farbige, wenig beständige Verb. übergehen, wird besonders am 2,4-Dibrom-1-naphthol genauer verfolgt. Der durch Einw. von Alkali (vgl. ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1035; DAHMER, LIEBIGS Ann. 333 [1904]. 352. 369) oder von Kupfer (vgl. FRANZEN u. STÄUBLE, Journ. prakt. Chem. [2] 103. 362; C. 1922. III. 504) entstehende blaue Farbstoff läßt sich durch Einw. von Pyridin krystallin. erhalten. Durch Red. mit Zn u. Essigsäure geht er in farbloses Dibrom- α -dinaphthol über, das ident. ist mit dem durch direkte Bromierung von α -Dinaphthol gewonnenem. Der Verlauf der Rk. wird analog den Anschauungen von PUMMERER u. Mitarbeitern (C. 1926. II. 2174 u. frühere Arbeiten) u. von ST. GOLDSCHMIDT u. Mitarbeitern (C. 1923. III. 1316 u. frühere Arbeiten) über Dehydrierung von Phenolen folgendermaßen formuliert:



Die Konst. von IV ist nicht streng bewiesen; es kann auch Kondensation in p-Stellung zum OH erfolgen; teilweise wird auch das zweite Br abgespalten. Die Bldg. des Radikals III, also die Abspaltung von Halogenwasserstoff, erfolgt bei den halogenierten Naphtholen mit großer Leichtigkeit, mitunter explosionsartig; beim 2-Brom-1-naphthol scheiden sich bereits beim Vers. seiner Darst. aus α -Naphthol u. Br in alkal. Lsg. schön blaue Flocken aus. Auch die Chlorkalkrk. u. die Rk. mit Hypobromit (nach LÉGER, Bull. Soc. chim. France [3] 17 [1897]. 546) auf α -Naphthol sind in diesem Zusammenhang zu erwähnen.

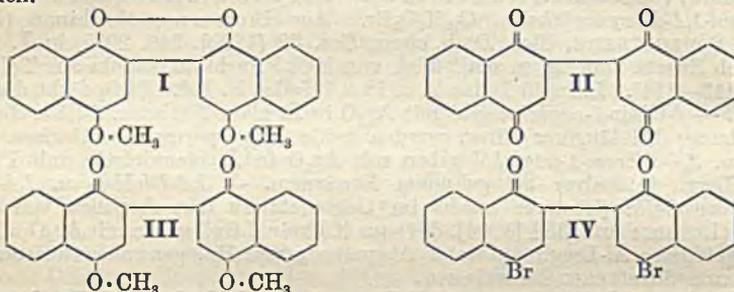
Versuche. 4,8-Dichlor-1,5-diacetoxynaphthalin, C₁₄H₁₀O₄Cl₂. In 1,5-Dioxy-naphthalin in der 50-fachen Menge Eg. etwas mehr als die berechnete Menge Cl bei 0° einleiten, mit W. bis zur beginnenden Trübung versetzen. Schwach gelbliche Krystalle. F. 154° (korr.; Grünfärbung u. Zers.). Ll. in h. Eg.; l. in 125 Voll. Bzl. bei gewöhnlicher Temp. — 4,8-Dichlor-1,5-dioxy-naphthalin, C₁₀H₆O₂Cl₂. Aus dem Diacetat u. 1/2-n. Lauge (Doppelte der berechneten Menge) im Vakuum. Blaugelbe Nadeln aus Eg. u. Bzl. F. 189—190° (korr.). Sl. in h. A. u. h. Bzl., in k. Bzl. 0,5 g in 100 ccm. Die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft rasch rotviolett, dann braun. Mit

Diazobenzol entstehen Mono- u. Disazofarbstoff. Ag_2O in Ä. wirkt sehr langsam ein. Mit der 5-fachen Menge PbO_2 entstehen, wie auch aus dem folgenden Dibromprod., tiefgrüne, mit Säure in gelb umschlagende Lsgg. — *4,8-Dibrom-1,5-dioxy-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$. Aus dem Acetat u. kalter, überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. NaOH im Vakuum. Bläßgelbliche Nadeln. F. $147,5^\circ$ (Zers.). 1 g l. in 50 ccm Bzl., mäßig l. in h. Lg. — *Monoacetat*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$. Aus 1,5-Diacetoxynaphthalin in gesätt. Eg.-Lsg. u. Brom in der Kälte (einige Stdn.). Ausbeute ca. 80%. Langgestreckte, dreieckige Blättchen. F. $165,5^\circ$ (korr.). Sll. in h. A., h. Bzl., h. Eg.; ll. in Ä. Ag_2O färbt die äth. Lsg. rasch rotviolett, dann blau, PbO_2 sofort blau (auf Zusatz von HJ gelb). — *Diacetat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$. Aus dem Monoacetat mit Acetanhydrid u. wenig Pyridin. Rautenförmige Täfelchen. F. 131° (unkorr.). Sll. in h. A., h. Bzl. u. Toluol; wl. in k. Toluol; fast unl. in Lg. — *4-Brom-1,5-diacetoxynaphthalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$. Entsteht neben der 4,8-Dibromverb. (s. o.). Dreieckige Blättchen aus Bzl. F. 138° . L. in 33 Teilen k. A., ll. in h. A. u. Bzl. — *4-Brom-1,5-dioxy-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}$. Farblose Prismen aus A. oder Toluol. F. 116° . — *2-Chlor-4-brom-1-oxynaphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OClBr}$. Aus 2-Chlor- α -naphthol in $20\frac{0}{10}$ ig. Eg.-Lsg. u. Brom. Ausbeute fast quantitativ. Nadeln. F. 112° . Sll. in A., Ä., Lg.; 100 ccm Toluol lösen bei 0° 5 g, bei Zimmertemp. 10 g. Mit Alkalihydroxyd oder -carbonat entsteht unter HCl- u. HBr-Abspaltung ein leuchtend blauer Farbstoff. Ähnlich verhält sich *2-Chlor- α -naphthol*. — *4-Chlor-2-brom-1-oxynaphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OClBr}$. Aus 4-Chlor- α -naphthol u. Brom in Eg. quantitativ. Farblose Nadeln. F. 96° . Wl. in Lg., sonst zll.; 100 ccm Toluol lösen bei 0° 9 g, bei Zimmertemp. 20 g. Unter HBr- u. wenig HCl-Abspaltung entsteht ein blauer Farbstoff bei Einw. von Alkalien, von Cu in A. oder von Pyridin, in letzterem Falle krystallin. — *2-Brom-1,4-dioxy-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}$. Aus Brom- α -naphthochinon (LIEBERMANN u. SCHLOSSBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 546. 2095) in Ä. u. Zinkstaub nach Zusatz von Eg. u. schließlich von HCl. Farblose Nadeln aus Toluol oder Bzl. F. 113 — 114° . L. in 46 Teilen k. u. in 8,7 Teilen h. Bzl. PbO_2 färbt die benzol. Lsg. gelb. — *4-Chlor-1-naphthol* gibt mit Ag_2O in Ä. blaue Färbung, *2-Chlor-1-naphthol* rote Färbung; bei längerer Einw. werden beide Lsgg. permanganatfarben. — *2,4-Dichlor-* u. *2,4-Dibrom-1-naphthol* geben mit Ag_2O in Ä. blauviolette, mit PbO_2 rotviolette Lsgg., intensiver bei gelindem Erwärmen. — *1,4-Dichlor-* u. *1,4-Dibrom-2,3-dioxy-naphthalin* (letzteres macht im Gegensatz zu den Angaben von ZINCKE u. FRIES [LIEBIGS Ann. 334 [1904]. 361) aus KJ kein J frei) geben mit Ag_2O u. anderen Oxyden goldgelbe Ä.-Lsgg., die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff orangerote u. granatrote Substanzen hinterlassen.

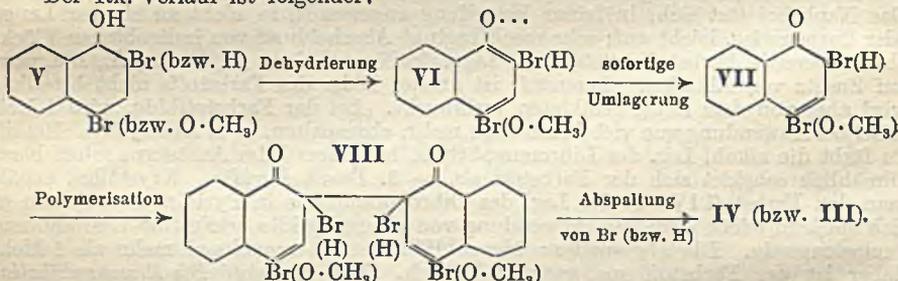
Farbstoffbildung aus 2,4-Dibrom-1-naphthol. 1. *Durch Alkalien*. Das Naphthol löst sich, in feiner Verteilung angewandt, in nicht zu starker Lauge oder Carbonatlsg. leicht auf; sehr rasch beginnt Abscheidung von indigoblauen Flöckchen. Derselbe Farbstoff entsteht aus Lsgg. des Naphthols in A., Aceton, Ä., Bzl. usw. auf Zusatz von Alkalien. Sauerstoff ist an der Bldg. des Farbstoffs nicht beteiligt, wird aber von dem fertig gebildeten verbraucht. Bei der Farbstoffbildg. wird 1 Mol. HBr, bei Anwendung von viel Alkali auch mehr, abgespalten. — 2. *Katalytisch*. Metall. Cu färbt die alkoh. Lsg. des Dibromnaphthols, besonders beim Ansäuern, sofort blau, allmählich scheidet sich der Farbstoff ab. — 3. *Durch Pyridin*. Krystallin. erhält man den Farbstoff IV aus der Lsg. des Dibromnaphthols in Pyridin, in welchem es sich spielend leicht löst. Bei Anwendung von wenig Pyridin erfolgt die Umwandlung explosionsartig. Die abgespaltene Menge HBr beträgt manchmal mehr als 1 Mol., daher ist der Farbstoff nie ganz einheitlich. Der Farbstoff *Bis-Bromnaphthalin-indigo*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$, krystallisiert in kupfrig glänzenden Prismen u. Nadeln. Zwl. in Ä. (rotstichig violett), besser in Aceton u. Bzl., ll. in Chlf. (blaustichig violett bis blau), unl. in PaE. Die Lsgg. sind unbeständig. L. in konz. H_2SO_4 (intensiv grün). Wird in äth. Suspension durch Zinkstaub u. wenig Eg. unter teilweiser Zers. mit Ausbeuten bis 66% red. zum *Dibrom- α -dinaphthol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$. Farblose Nadeln aus Toluol, Nitrobenzol u. Äthylbromid. F. 219° (Zers.). Färbt sich an der Luft u. am Licht allmählich grau u. schwach violett. Ll. in Aceton, l. in h. A. u. h. Eg., 1 g l. in 200 ccm sd. Bzl. u. in 5 l Toluol von 0° . L. in Alkalicarbonat. Die äth. Lsg. gibt mit Ag_2O u. PbO_2 über ein gelbes Zwischenprod. Lsgg. des obigen Farbstoffs. Ferricyankalium u. Brom fallen aus der alkal. Lsg. blaue Farbstoffflocken. — *Diacetat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$. Aus vorigem mit Acetanhydrid u. einem Tropfen Pyridin. Kurze Nadeln aus Toluol oder CCl_4 . F. 239° . Durch HBr leicht verseifbar. Gegen PbO_2 u. Red.-Mittel beständig. — *Dimethyläther*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$. Aus dem Dibrom- α -dinaphthol

in Aceton u. Diazomethan in Ä. Flimmernde, sechsseitige Blättchen. F. 225—226°. Ll. in Toluol u. h. Lg. PbO_2 wirkt nicht ein. — α -*Dinaphthol* (vgl. DIANIN, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 6 [1874]. 183) vom F. 301—302° (unkorr.) gibt mit Br in Eg. über eine hellrötliche Zwischenverb. (aus CCl_4 ; l. in Eg. mit rotvioletter Farbe; enthält 3 Atome Br) das gleiche Dibrom- α -dinaphthol wie oben. — *2,4-Dichlor-1-naphthol* gibt analog dem Dibromprod. mit Alkalicarbonat oder -hydroxyd in der Kälte, schneller bei gelindem Erwärmen oder mit Ferricyankalium (in nicht stöchiomet. Verhältnissen), aber nicht mit Pyridin, den analogen Farbstoff $C_{20}H_{10}O_2Cl_2$; ultramarinblaue Flocken; Lsg. in Ä. violett, in Bzl. tiefblauviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 362—72.)

Stefan Goldschmidt und Herrmann Wessbecher, *Über o,o'-Dichinone der Naphthalinreihe*. (Vgl. vorst. Ref.) Das von RUSIG (Journ. prakt. Chem. [2] 62 [1900]. 30) aus 1,4-Dioxynaphthalinmonomethyläther durch Oxydation erhaltene tiefblaue Prod. $C_{22}H_{16}O_4$, das ohne Beweis als I formuliert wurde, konnten Vff. durch Oxydation mit HNO_3 in das Dichinon II überführen, dessen Bldg. aus 2,4-Dibrom-1-naphthol (vgl. MELDOLA u. HUGHES, Journ. chem. Soc., London 57 [1890]. 393. 631. 808) u. dessen Konst. (vgl. WITT u. DEDICHEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 2663) bekannt sind. Für den Farbstoff selbst ergibt sich daraus Formel III. Dasselbe Dichinon II konnte aus dem durch Oxydation von 2,4-Dibrom-1-naphthol erhältlichen violettblauen, als IV formulierten Chinon durch Oxydation mit HNO_3 gewonnen werden. Dichinon II ist wahrscheinlich auch in den durch Oxydation von α -Naphthol (vgl. ST. GOLDSCHMIDT, C. 1923. I. 75) erhaltenen unbeständigen violettblauen Lsgg. vorhanden.



Der Rk.-Verlauf ist folgender:



Zwischenstufe VIII folgt aus der leichten Abspaltung von Br, das hier nicht aromatisch gebunden ist, während es in V noch sehr fest sitzt.

Versuche. *4,4'-Dimethoxy-2,2'-dinaphthyl-1,1'-dichinon*, $C_{22}H_{16}O_4$ (III). Aus 15 g 1,4-Naphthohydrochinonmonomethyläther in 1 l sd. Bzl. u. 150 g PbO_2 ; noch sd. filtrieren, Filtrat wiederholt oxydieren. Blaue Nadelchen aus Bzl. F. 253°. Mäßig l. in Bzl., Chlf. u. sd. Eg., sonst sehr wl. Die Lsgg., die sich, wenn nicht ganz rein, bald zers., werden durch Triphenylmethyl entfärbt. Gibt mit Zinkstaub in Bzl. auf Zusatz von Eg. bei weiterer Verarbeitung unter Luftausschluss *Red.-Prod.* $C_{22}H_{18}O_4$; Nadeln aus Bzl.; F. 205°; fast unl. in A., Ä., Lg., l. in Chlf. u. h. Bzl.; in trockenem Zustand beständig; die Lsgg. färben sich an der Luft sehr schnell blau. — *Diacetat des vorigen*, $C_{26}H_{22}O_6$. Kurze Prismen aus A. F. 180° (nach Trocknen im Vakuum bei 80°). Swl. Beständig gegen PbO_2 . — Zinkstaubdest. des *Red.-Prod.* $C_{22}H_{18}O_4$ liefert einen *KW-stoff* $C_{20}H_{14}$ oder $C_{20}H_{12}$ (gelbe Nadeln aus $\frac{2}{3}$ A. u. $\frac{1}{3}$ Bzl.; F. 257°; l. in Bzl., sonst

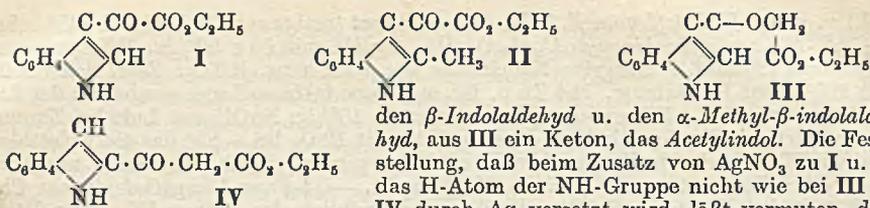
wl.) u. einen *KW-stoff* vom F. 175°, dessen *Pikrat* (rotbraune Nadeln) bei 145° schm. — 2,2'-*Bis- α -naphthochinonyl*, $C_{10}H_{20}O_4$ (II), 2 g III mit 50 g 50%ig. HNO_3 schwach erwärmen (30 Min.). Hellgelbe Nadeln aus Bzl. oder konz. HNO_3 . Zers. sich bei 260 bis 265° unter Rotfärbung. Mit Zn u. Eg. erhaltene farblose Lsgg. werden an der Luft violettbraun. — 2,4-Dibrom- α -naphthol liefert in 10%ig. NaOH mit Luft bei Zimmertemp. oder mit Ferricyankalium u. in Chlf. mit PbO_2 bei —23° das tiefviolettblaue Chinon IV, das durch Hydrazobenzol entfärbt wird u. durch Oxydation mit konz. HNO_3 bei Zimmertemp. in Chinon II übergeht. — 4-Brom-1-naphthol gibt in Chlf. mit PbO_2 bei —20° ein violettes Prod., wahrscheinlich das Chinon IV. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 372—77. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) RADT.

E. Börnstein, *Berichtigung über Methylanthracene*. In der Arbeit von E. BÖRNSTEIN, H. SCHLEWIENSKY, G. V. SZCZESNY-HEYL (C. 1927. I. 776) sind die Bezeichnungen α - u. β -Methylantracen miteinander zu vertauschen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 443.) RADT.

H. Funk und K. Niederländer, *Über die Einwirkung von Niob- und Tantal-pentachlorid auf organische Verbindungen*. Es wird die Einw. von $NbCl_5$ u. $TaCl_5$ (aus den bzgl. Pentoxyden mit CCl_4 bei 230—250° bzw. 280—300° im Bombenrohr) auf Phenol, β -Naphthol u. Anthranol studiert, wobei unter Ausschluß von Feuchtigkeit zunächst Bldg. der einfachen Additionsverbb. stattfindet, wonach erst unter HCl-Abspaltung Substitution des Phenol-H durch Nb bzw. Ta erfolgt. Unter gleichen Bedingungen reagieren von den höhermolekularen organ. Komponenten scheinbar weniger Moll. mit 1 Mol. des Chlorids. Die Nb-Verbb. sind entsprechend den Färbungen der Chloride stärker gefärbt als die Ta-Verbb. — Verb. aus $NbCl_5$ u. Phenol, $Nb(OC_6H_5)_4Cl$. Kurzes Erwärmen einer Lsg. von überschüssigem Phenol in CS_2 mit festem $NbCl_5$ auf dem W.-Bad. Abscheidung aus Filtrat nach Dest. von CS_2 . Orange gefärbte, rhomb. Blättchen, F. 233—235°, die sich mit W. zersetzen. Analyse dieser Verbb. durch Zers. in H_2 (+ etwas NH_3) u. Überführung der Nb- bzw. Ta-Säure in das Pentoxyd. Best. des Halogens titrimetr. mit Ag-Lsg. oder gravimetr. — Verb. aus $TaCl_5$ u. Phenol, $Ta(OC_6H_5)_4Cl$. Darst. analog. Mikroskop. gelbe Blättchen, F. 240°. — Verb. aus $NbCl_5$ u. β -Naphthol, $Nb(OC_{10}H_7)_3Cl_2$. Zutropfenlassen einer filtrierten Lsg. von $NbCl_5$ zu einer Lsg. von überschüssigem Naphthol in CS_2 u. Waschen des Nd. nach $\frac{1}{4}$ -std. Stehen mit CS_2 . Lanzett- oder wetzsteinförmige mikroskop., bromfarbene Krystalle, F. 215° (Zers. ?), die sich an der Luft u. mit W. schneller als das Phenolprod. zersetzen. — Verb. aus $TaCl_5$ u. β -Naphthol, $Ta(OC_{10}H_7)_3Cl_2$. Kurzes Kochen von festem $TaCl_5$ mit einer Lsg. von überschüssigem Naphthol in CS_2 . F. 210° (Zers.). Die Naphtholverbb. können auch durch kurzes Kochen der Komponenten in CS_2 gewonnen werden. Bei 6-std. Erhitzen ergeben sich in letzterem Falle nach Einengen im Vakuum bei Zimmertemp. gelbe, chlorfreie Prismen, F. 180° der Zus. $Ta(OC_{10}H_7)_3$. — Verb. aus $NbCl_5$ u. Anthranol, $Nb(OC_{14}H_9)_2Cl_3$. Eintropfen einer filtrierten Lsg. von $NbCl_5$ in eine Lsg. von überschüssigem Anthranol in CS_2 u. Filtrieren, sowie Waschen mit CS_2 nach $\frac{1}{2}$ -std. Stehen. Grüne Substanz, zersetzt sich mit W. u. ohne Schmelzung beim Erhitzen. — Verb. aus $TaCl_5$ u. Anthranol, $Ta(OC_{14}H_9)_2Cl_3$. Darst. u. Eig. wie bei der Nb-Verb. Arbeitet man statt bei Zimmertemp. unter Eiskühlung, so gelingt hier bei raschem Arbeiten die Isolierung eines primären, gelben Zwischenprod., $C_{10}H_{14}O \cdot TaCl_5$, dann eines braunen, sekundären Zwischenprod., $Ta(OC_{14}H_9)Cl_3$, die in der Lsg. allmählich in die Verb. $Ta(OC_{14}H_9)_2Cl_3$ übergehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 249—53. München, Techn. Hochsch.) HERZ.

Hans Eduard Fierz-David, *Berichtigung, betreffend die Sulfuration des Anthrachinons*. (Vgl. C. 1927. I. 2418.) Die l. c. angegebene Darst. der Anthrachinon- β -sulfonsäure ist zu berichtigen. 208 g Anthrachinon in 280 g 30%ig. Oleum einrühren, 6 Stdn. auf 145° erhitzen, in 2 l W. gießen. Weiter wie l. c. Zurückgewonnen 65 g Anthrachinon. Erhalten 182,3 g rohes, nach wiederholtem Umkrystallisieren 128,1 g reines „Silbersalz“. 100 ccm W. von 15° lösen 0,59 g desselben. (Helv. chim. Acta 11. 197—98. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Bernardo Oddo und Adolfo Albanese, *Synthese mittels des Magnesylpyrrols*. Serie II. Mitt. XI. α - und β -Ketosäuren. (X. vgl. C. 1927. II. 1696.) Analog den Pyrrolen reagieren Indol u. Methylketol in Form ihrer Magnesylverbb. mit Äthyloxalyl- u. Äthylmalonylchlorid unter Bldg. der Ester I, II, III u. IV, die die substituierende Gruppe in α - u. β -Stellung enthalten. Durch Verseifung der Ester erhält Vf. die freien Säuren, durch Einw. von Alkalien unter CO_2 -Entw. aus I u. II die entsprechenden Aldehyde,



die Verbb. I u. II unter gewissen Bedingungen in eine Pseudoform übergehen, also in der Enolform oder nach Art einer quaternären Ammoniumbase konstituiert, reagieren.

Versuche. *Äthylester der Indolyglyoxylsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, (I). Aus Äthoxyalylchlorid u. in Ä. gel. Magnesiylindol. Nach Abfiltrieren eines Nd. u. Neutralisieren des in Eiswasser gel. Teiles mit Na-Bicarbonat Extraktion mit Ä. Aus Ä. u. dann aus A. Plättchen vom F. 186° , unl. in Bzl., PAe. u. Bzn., ll. in Essigester u. Aceton. — *β-Indolyglyoxylsäure (Indoylameisensäure)*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Aus I u. 2,5%ig. NaOH. Nach Ansäuern mit verd. H_2SO_4 hellgelber Nd. Aus einem Gemisch von wenig A. u. viel Bzl. Nadeln vom F. 215° unter Zers., ll. in CH_3OH u. A., wl. in Bzl., unl. in PAe. Beim Erhitzen entsteht unter starker CO_2 -Entw. *β-Indolaldehyd* vom F. 195° . Das *Ammoniumsalz* gibt mit neutralem Pb-Acetat, Cu-Sulfat u. Fe-Chlorid charakterist. gefärbte Ndd. — *Amid dieser Säure*. Durch Erhitzen von I mit einer gesätt. Lsg. von Ammoniak in absol. A. im Bombenrohr auf 120° (5 Stdn.). Dunkelgelbe Krystalle vom F. 248° . — *Äthylester der α-Methyl-β-indolyglyoxylsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (H). Aus Äthoxyalylchlorid u. Magnesiylmethylketol in äth. Lsg. Reinigung durch Extraktion mit PAe. im Soxhlet-App. Aus sd. W. kanariengelbe Krystalle vom F. $129,5^\circ$, l. in A. u. konz. HCl, wl. in Bzl., unl. in Ä. u. PAe. — *α-Methyl-β-indolyglyoxylsäure (Methylketoylameisensäure)*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Durch Verseifen von II. Aus A. orangefarbene Krystalle, die bei 186° schm. u. unter starker CO_2 -Entw. in *α-Methyl-β-indolaldehyd* übergehen. Die Säure ist in Bzl. u. PAe. unl. u. die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit FeCl_3 u. SnCl_2 grüne bzw. gelbe Ndd. — *Äthylester der β-Indolylessigsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (III). Aus Äthylmalonylchlorid (dargestellt in besserer Ausbeute wie nach MARGUERY (vgl. Bull. Soc. chim. France 33. 547 [1905]) aus Malonsäureäthylesterkalisalz u. Thionylchlorid) u. Magnesiylindol in äth. Lsg. Beim Trocknen des Ä.-Extrakts mit CaCl_2 Abscheidung einer kleinen Menge eines orangefarbenen Prod. (Prod. B). Aus Ä. tiefgrüner öliger Rückstand, der beim Erwärmen mit PAe. erstarrt (Prod. A). Aus Bzl. unter Zusatz von wenig Bzn. (78°) gelbliche Krystalle vom F. 121° . Mit AgNO_3 blaßrosa Nd., mit verd. Alkalien Bldg. von CO_2 , A. u. *β-Acetylindol* (F. 189°), welches durch sein *Pikrat*, rote Nadeln vom F. 183° , identifiziert wird. — Prod. B, vermutlich *Äthylester der α-Indolylessigsäure* (IV). Aus w. W. Krystalle vom F. 116° . Mit 2%ig. Alkali entsteht eine sauer reagierende Verb., die unter CO_2 -Entw. bei 315° schm., aber noch nicht näher untersucht werden konnte. — *β-Indolylessigsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Durch Verseifen von III (Prod. A) mit 25%ig. KOH. Aus A. in Ggw. von wenig Ä. Nadeln vom F. 192° . (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 827—35. Pavia, Univ.)

BENCKISER.

L. Chas. Raiford und **H. L. Davis**, *Kondensationsprodukte des Benzalacetophenons und einiger seiner Derivate*. AUWERS u. VOSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42. 4412 [1909]) schlossen aus ihren Verss., daß die Phenylhydrazone α,β -ungesätt. Ketone des Typus $\text{RCH} = \text{CHCOR}$ nur dann isoliert werden können, wenn R ein Arylradikal ist. Das Mißlingen der Isolation des Benzalacetophenonphenylhydrazons führte sie zu dem Schluß, daß die Stabilität dieser Prodd. auch von der Natur des Radikals R' abhängig ist u. daß das *Benzalacetophenonphenylhydrazon* so labil ist, daß es selbst bei niederen Temp. nicht isoliert werden kann. Bei Durchführung dieses Vers. in Eg. bei Zimmertemp. u. Innehaltung der Angaben dieser Autoren erhielten die Vff. ein Prod. vom F. 117 — 120° , welches durch Prüfung des Red.-Prod. u. seine Umlagerung in *1,3,5-Triphenylpyrazolin* vom F. 135 — 136° als Benzalacetophenonphenylhydrazon erkannt wurde. Um den Einfluß von Substituenten im Keton u. Hydrazinrest zu prüfen, wurden Verss. von STRAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 51 [1918] 1458) wiederholt, welche ergaben, daß in allen geprüften Fällen nicht die Hydrazone, sondern die entsprechenden Pyrazoline erhalten werden konnten.

Versuche. *Methyl-3-brom-4-acetylaminophenylketon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$. Durch Bromieren des Acetylaminoderiv. in Eg. bei Zimmertemp. Blättchen aus A., F. 138 — $138,5^\circ$. Liefert bei der Oxydation mit KMnO_4 in Ggw. von MgSO_4 *3-Brom-4-acetylaminobenzoe-*

säure in Nadeln aus A. vom F. 226—229°, die auch aus 3-Brom-4-acetylaminotholuoel erhalten wurde. Wurde das Keton mit der 4-fachen Menge 6-n. HCl am Rückflußkühler gekocht, so entstand das Hydrochlorid der Aminoverb., $C_8H_9ONClBr$ in farblosen Nadeln vom F. 155—156°. — Styryl-4-acetylaminothylketon, $C_{17}H_{15}O_2N$. Aus Methyl-4-acetylaminothylketon u. Benzaldehyd (+ NaOH). Gelbe Krystalle aus A., F. 160 bis 161°. — Styryl-3-brom-4-aminothylketon, $C_{17}H_{14}O_2NBr$. Aus Acetylaminothylketon u. Benzaldehyd (+ NaOH) in A. Gelbe Nadeln aus A., F. 146—147°. Liefert bei der Acetylierung das Diacetylderiv., $C_{19}H_{16}O_3NBr$ in Blättchen aus A. vom F. 130—131°. — Styryl-3,5-dibrom-4-aminothylketon, $C_{15}H_{11}ONBr_2$. Aus Dibromoacetophenon u. Benzaldehyd in A. (+ NaOH). Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 133 bis 134°. Liefert bei der Acetylierung ein Diacetylderiv., $C_{19}H_{10}O_3NBr_2$ vom F. 173—174°. — Styrylphenylketonphenylhydrazon, $C_{21}H_{18}N_2$. Aus Benzalacetophenon u. Phenylhydrazin in Eg. Nadeln aus A., F. 117—120°. Liefert beim Kochen in Eg. das 1,3,5-Triphenylpyrazolin in gelben Nadeln vom F. 135—136° u. bei der Red. mit Na-Amalgam in A. + Eg. Anilin u. α,γ -Diphenyl- α -propylamin mit einem Hydrochlorid vom F. 195 bis 195,5°. — 1,3-Diphenyl-5-(4-chlorphenyl)-pyrazolin, $C_{21}H_{17}N_2Cl$. Aus 4-Chlorbenzalacetophenon in Eg. u. Phenylhydrazin. Blättchen aus A. F. 129—130°. — 1,5-Diphenyl-3-(4-acetylaminothyl)-pyrazolin, $C_{23}H_{21}ON_3$. Aus Styryl-4-acetylaminothylketon in Eg. u. Phenylhydrazin. Gelbe Nadeln aus A., F. 241—242°. — 1,5-Diphenyl-3-(3-brom-4-aminothyl)-pyrazolin, $C_{21}H_{15}N_3Br$. Aus dem entsprechenden Keton u. Phenylhydrazin in Eg. Cremefarbige Nadeln aus A., F. 200,5°. — 1,5-Diphenyl-3-(3,5-dibrom-4-aminothyl)-pyrazolin, $C_{21}H_{13}N_3Br_2$. Aus dem entsprechenden Keton u. Phenylhydrazin in Eg. Orange Nadeln aus A., F. 180—181°. — 1-(p-Bromphenyl)-3-phenyl-5-(p-chlorphenyl)-pyrazolin, $C_{21}H_{16}N_2ClBr$. Aus p-Bromphenylhydrazin u. p-Chlorbenzylidenacetophenon in Eg. Cremefarbige Krystalle aus A., F. 142—143°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50, 156—62. Jowa City, Jowa, Univ.) KINDSCHER.

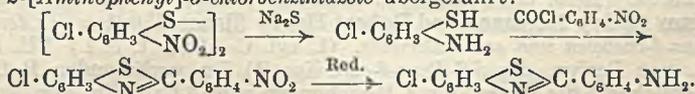
Wilfrid Hubball und Frank Lee Pyman, Glyoxalin-4(5)-formaldehyd. Dieser Aldehyd reagiert mit HCN u. mit Phenylhydrazin (PYMAN, C. 1916. II. 265), mit Malonsäure (BARGER u. DAKIN, C. 1917. I. 107), sowie mit Anilin, NH_2OH , Semicarbazid, $NaHSO_3$, Brenztraubensäure + β -Naphthylamin u. Dimethylanilin normal; andererseits reagiert er nicht oder nur sehr mangelhaft mit Na-Acetat, Essigester, Aceton oder anderen Methylenverb., sowie mit Sauerstoff, NH_3 , CH_3MgJ , Fuchsinchwefligsäure, gibt keine CANNIZZAROSCHE u. keine Benzoinrk. Dieses Verh. ist durch Rk. in der Oxy-methylenform: $CH \cdot OH$ erklärbar; tatsächlich zeigt 1-Methylglyoxalin-5-aldehyd die CANNIZZAROSCHE Rk. — Die Aldehydgruppe beeinflußt die Methylierung wie NO_2 im 4(5)-Nitro- u. Br im 4(5)-Bromglyoxalin im Sinne der Bldg. von 5.1-Methylderiviv; es entstehen geringe Mengen 1-Methylglyoxalin-5-aldehyd als Hauptprod. Der richtende Einfluß der CO-Gruppe wurde weiter bei der Methylierung von Glyoxalin-4(5)-carbonsäuremethylester u. 4(5)-Methylglyoxalin-5(4)-aldehyd untersucht. Der Ester gab 1-Methylglyoxalin-5-carbonsäuremethylester neben sehr wenig 4-Carbonsäuremethylester u. erheblichen Mengen 1,3-Dimethylglyoxalin-4(5)-carbonsäuremethylester. Der Aldehyd ließ sich leichter methylieren als sein niedrigeres Homologes u. lieferte ausschließlich 1,4-Dimethylglyoxalin-5-aldehyd.

Versuche. Glyoxalin-4(5)-aldehyd. Salze, $C_4H_7ON_2 + HNO_3$. Tafeln aus W., F. 165° (korr.). $C_4H_7ON_2 + HCl$. Sehr hygroskop. Tafeln aus W., F. 169—170° (korr.). — Anil, $C_{10}H_9N_3$. Nadeln aus W., F. 142—143° (korr.). Wl. in k. W., ll. in A., Aceton. — Oxim, $C_4H_5ON_3$. Prismen aus A., F. 183—184° (korr.). Swl. in k. W., A., Aceton. — Semicarbazon, $C_5H_7ON_3$. Nadeln mit 1 H₂O. F. (wasserfrei) 223—224° (korr.). Wl. in k. W. u. h. A. — Bisulfiterb., $C_4H_5O_3N_2SNa$. Tafeln aus W. Bei 200° Dunkelfärbung. Sll. in h., zl. in k. W., fast unl. in A. — Der Aldehyd reagiert nicht mit Aceton in Ggw. von KOH. Äthylacetat lieferte (mit Na) einmal eine Verb. (Glyoxalin-4(5)-acrylsäure-äthylester?; Pikrat, $C_8H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus W., sintert bei 230°, zers. bei 250°), die nicht wieder erhdelt werden konnte. Mit Acetophenon u. HCl in Eg. entsteht etwas Glyoxalin-4(5)-methylenacetophenon [Pikrat, $C_{12}H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus W., F. 201° (korr.)]. — 2-[Glyoxalinyll-4(5)]- β -naphthochinoninsäure, $C_{17}H_{11}O_2N_3$. Aus Glyoxalin-4(5)-aldehyd, Brenztraubensäure u. β -Naphthylamin in A. Feine gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure. Zers. bei 300°. — p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-[glyoxalinyll-4(5)]-methan, $C_{20}H_{24}N_4$. Aus Glyoxalin-4(5)-aldehyd, Dimethylanilin u. konz. HCl bei 100°. Nadeln aus A. durch Ä. F. 190° (korr.). Wird an der Luft grün. Liefert bei Oxydation mit PbO_2 in schwach saurer Lsg. die Farbbase, purpurfarbiges, krystallines Pulver, l. in Säuren mit tiefgrüner Farbe, färbt tannierte Baum-

des Verhältnisses bekannter Oxyde u. der analog konstituierten Furoxane erschien es möglich, daß dieses Oxyd außerordentlich empfindlich sein würde u. in stabilere Verb. durch Säuren u. Basen umgewandelt würde. Entsprechend dem Verh. des Phenylfuroxan in Ggw. von Basen würde methylalkoh. Na_2CO_3 das Isoxalinoxid zunächst in ein Methoxyisoxazolidin umwandeln, da aber der Isoxazolinring durch Basen leicht gesprengt wird, so würde das Endprod. ein Hydroxamsäureäther sein. Wenn also HBr aus α -Brom- γ -nitroketonen abgespalten wird, so erscheint nach den bisherigen Unters. sicher, daß die 2 möglichen primären Prodd. Nitrocyclopropanderiv. u. Isoxazolinoxido sind. Da erstere Verb. von verd. Säuren u. Basen nicht angegriffen werden, können sie isoliert werden. Da die Isoxazolinoxide gegen Säuren u. Basen empfindlich sind, so können sie in günstigen Fällen isoliert werden, u. es entstehen gewöhnlich sek. Prodd., deren Natur von der des Nitroketons u. des Mediums abhängig ist, in dem HBr abgespalten wird. In bas. Medien geben Bromketone, welche eine primäre Nitrogruppe enthalten, entweder eine Hydroxamsäure oder ihren Äther. Sek. Nitroverb. liefern unter denselben Bedingungen entweder Monoxime von Triketonen oder Isoxazolderiv. In sauren Medien sind die Prodd. primärer Nitroverb. Oximidoester oder Oxazinderiv. Die entsprechenden Prodd. der sek. Nitroverb. sind Oxyisoxazoline oder Oxazine von verschiedenem Typus.

Versuche. Wurde das niedrig schmelzende Bromnitroketon (I) mit H_2O -freiem Na_2CO_3 in trockenem Methanol geschüttelt, so ergab die Lsg. nach der Konz. eine große Menge des bekannten Cyclopropanderiv. vom F. 95° . Das Filtrat ergab ein Öl, das sich langsam verfestigte, u. aus dem 2 Verb. F. 88° u. 140° isoliert werden konnten. Beide gaben mit konz. Na-Alkoholat die charakterist. Rk. auf Nitrocyclopropanketone. Die vom höher schmelzenden I erhaltene Lsg. ergab auch erst das bekannte Cyclopropanderiv., das Filtrat davon lieferte aber eine viel höher schmelzende Verb., die als Isomeres des Oximidoesters erkannt wurde. Es enthielt eine Methoxylgruppe u. reagierte mit 3 Moll. Methyl-MgJ unter Bldg. von 2 Moll. Methan. Die Verb. enthält also 2 akt. H-Atome, wahrscheinlich als Hydroxyl u. eine Gruppe, die sich mit Methyl-MgJ verbindet, wahrscheinlich Carbonyl. Sie gibt nicht wie der Oximidoester ein Cu-Deriv. u. enthält daher nicht die Gruppe $-\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{NOH})-$. Es kann sich nur um IV handeln, das mit Eg. u. verd. Lsgg. von Mineralsäuren in Methanol III liefert, während konz. HCl in Methanol *trans*- α -Phenyl- β -benzoylacrylsäure ergibt. Bleibt die alkal. Lsg. einige Stdn. vor dem Ansäuern stehen, so ergibt sich eine Säure, welche die charakterist. Rkk. der Hydroxamsäuren gibt, u. die zu einer Oxsäure bekannter Struktur hydrolysiert werden kann. — Cyclopropanderiv. Die beiden neuen Deriv. krystallisieren in feinen Nadeln. Beide geben das Cu-Deriv. des Benzoylphenacetylmethan, müssen also Stereoisomere des bekannten Benzoylphenylnitrocyclopropan sein. — Hydroxamäther IV. Krystallisiert aus Aceton in Tafeln mit Krystallaceton, aus Ä. u. PAe. in Blättchen, Zers.-Punkt ca. 190° . Gibt mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, in Nadeln aus Methanol, in Prismen aus PAe., F. ca. 185° unter Zers. Bleibt IV 5 Stdn. in überschüssiger 10% wss. NaOH stehen u. wird die Lsg. dann angesäuert, so wird die entsprechende Hydroxamsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ erhalten; Tafeln aus Ä. + PAe., F. ca. 160° unter Zers. Bei Einw. von Säuren lagert sich IV in den Oximidoester III um. — *trans*- α -Phenyl- β -benzoylacrylsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Entsteht, wenn IV oder die entsprechende Hydroxamsäure, III oder die Ketonsäure mit methylalkoh. HCl erhitzt werden. Tafeln aus Aceton + PAe., F. 202° . Liefert bei der Oxidation u. Behandeln des Prod. mit Phenylhydrazin das Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon, F. 161 – 162° . Die Säure wurde auch durch Bromieren von α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure (F. der beiden stereoisomeren β -Bromderiv. 195 u. 208° unter Zers.) u. Behandeln des niedriger schmelzenden Prod. mit Na_2CO_3 -Lsg. erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 221–28. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCHER.

Hermann Hauser, Zur Kenntnis der 2-[Aminophenyl]-benzthiazole. Vorliegende Unters. werden mit Rücksicht auf die Arbeit von BOGERT u. ALLEN (C. 1927. II. 429) bekannt gegeben. — p-Dichlorbenzol wird in bekannter Weise durch Nitrieren u. Umsetzen mit Na_2S_2 in 2,2'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenylsulfid u. dieses wie folgt in die drei 2-[Aminophenyl]-5-chlorbenzthiazole übergeführt:

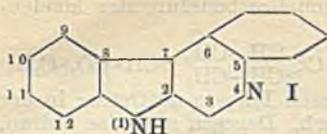


Die o- u. p-Aminoverb. fluorescieren in A. blau bzw. blauviolett, die m-Verb.

grün. Nur die p-Verb. liefert Azofarbstoffe, welche Affinität zur vegetabil. Faser zeigen. Von den analog dargestellten 2-[p-Aminophenyl]-5-brom-, 2-[o- u. p-Chlor-m-aminophenyl]-5-chlorbenzthiazolen verhält sich ersteres wie das Cl-Analogon. Von den beiden anderen fluoresciert das erste in A. grün, das zweite nicht; die Azofarbstoffe beider ziehen nicht auf vegetabil. Faser. — Eine Anzahl weiterer o-Aminothiophenole wurde nach D. R. P. 370 854 (C. 1923. IV. 538) u. daselbst angegebenen früheren Patenten dargestellt u. event. — unbedingt nötig ist dies für die Überführung in die Nitrothiazole nicht — als Zn-Mercaptide isoliert. Aus ihnen wurden das 4-Methyl-6-chlor-, 4-Methoxy-6-chlor-, 4,6-Dichlor-, 4,6,7-Trichlor- u. 6-Äthoxyderiv. des 2-[p-Aminophenyl]-benzthiazols gewonnen. Diese Basen fluorescieren in A. blauviolett. In konz. H₂SO₄ fluoresciert nur das Äthoxyderiv., u. zwar grün, in verd. Säure auch dieses nicht. — Sämtliche Thiazole sind wl. in k. A., Bzl., Toluol, Chlf., ll. in Nitrobzl., Pyridin, Anisol; die Löslichkeit nimmt mit der Einführung von Halogen ab. — Die Thiazole wurden durch Diazotieren u. Kuppeln mit s-Säure in Azofarbstoffe übergeführt. Deren Farbe u. Absorption werden durch die Substituenten kaum, wohl aber durch die Stellung der Azogruppe beeinflusst. Die Farbstoffe aus den p-Aminothiazolen zeigen fast übereinstimmend 2 Absorptionsstreifen bei 507 u. 543, nur das Trichlorderiv. bei 490 u. 521, die aus den o- u. m-Aminothiazolen etwa bei 492 u. 525 μ . Alle Farbstoffe aus den p-Aminothiazolen färben Baumwolle direkt, u. zwar mit steigendem Halogengeh. schwächer. Das schönste Rot liefert das Äthoxyderiv. — Starkes Oleum führt die Thiazole bei 25—50° in Monosulfonsäuren über, die am wenigsten substituierten am leichtesten, das Trichlorderiv. erst bei 90°. Die Na-Sulfonate der p-Aminothiazole werden von NaOCl zu gelben, Baumwolle direkt färbenden Farbstoffen oxydiert, deren Ausfärbungen etwas schwächer sind als die von Siriusgelb RR; nur das 4-Methyl-6-chlorderiv. färbt stärker (goldgelb). Letztere Tatsache fügt sich den Beobachtungen von BOGERT u. ALLEN (l. c.) bzgl. der Stellung des CH₃ bestens an. Halogen beeinflusst die Nuance nicht.

Versuche. 2-[p-Aminophenyl]-5-chlorbenzthiazol, C₁₃H₉N₂ClS. Dinitrodichlor-diphenylsulfid in sd. Na₂S-Lsg. eintragen, 3 Stdn. kochen, nach Abkühlen p-Nitrobenzoylchlorid zusetzen, kurz kochen, event. noch NaOH zugeben, Nitrothiazol [aus Nitrobzl.-A., F. 211—212° (korr.)] mit Sn, konz. HCl u. A. 8 Stdn. kochen. Statt Sn ist auch Fe verwendbar. Nadelchen aus A., F. 183—184°. — 2-[m-Aminophenyl]-5-chlorbenzthiazol, C₁₃H₉N₂ClS, gelbliche Nadeln aus A., F. 158—159° (korr.). Nitrothiazol, F. 202—203° (korr.). — 2-[o-Aminophenyl]-5-chlorbenzthiazol, C₁₃H₉N₂ClS, schwach gelbgrüne Nadelchen aus Bzl., F. 161—162° (korr.). Nitrothiazol, F. 196—197° (korr., Zers.). — 2-[p-Aminophenyl]-5-brombenzthiazol, C₁₃H₉N₂BrS, gelbliche Nadelchen aus Bzl., F. 188—189° (korr.). — 2-[o-Chlor-m-aminophenyl]-5-chlorbenzthiazol, C₁₃H₈N₂Cl₂S. Mit o-Chlor-m-nitrobenzoylchlorid (aus o-Chlorbenzoesäure). Nadelchen aus A., F. 176—177° (korr.). — 2-[p-Chlor-m-aminophenyl]-5-chlorbenzthiazol, C₁₃H₈N₂Cl₂S. Mit p-Chlor-m-nitrobenzoylchlorid (aus p-Chlorbenzoesäure). Nadelchen aus A., F. 164,5—165,5° (korr.). — 2-[p-Aminophenyl]-4-methyl-6-chlorbenzthiazol, C₁₄H₁₁N₂ClS. Prod. aus o-Toluidin u. S₂Cl₂ mit W. einige Stdn. rühren, Krystalle mit NaOH von 40° Bé. u. Na₂S₂O₄ anrühren, in verd. NaOH eintragen, nach einigem Rühren auf 70—80° erhitzen, Filtrat mit p-Nitrobenzoylchlorid umsetzen, weiter wie oben. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 150—151° (korr.). — 2-[p-Aminophenyl]-4-methoxy-6-chlorbenzthiazol, C₁₄H₁₁ON₂ClS. Prod. aus o-Anisidin u. S₂Cl₂ mit A. anrühren, in Gemisch von A., NaOH u. Na₂S₂O₄ eintragen, ca. 100 Stdn. auf 60—70° erhitzen, mit ZnCl₂ fällen, Mercaptid aus konz. HCl + etwas A. mit Na-Acetat umfällen, in W. mit p-Nitrobenzoylchlorid kochen usw. Nadelchen aus Bzl.-Lg., F. 220 bis 221° (korr.). — 2-[p-Aminophenyl]-6-äthoxybenzthiazol, C₁₅H₁₄ON₂S. Prod. aus p-Phenetidin u. S₂Cl₂ in wss. Suspension mit Zinkstaub versetzen, langsam Eg. zulaufen lassen, 8 Stdn. rühren, Mercaptid wie oben reinigen usw. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 199,5—200,5° (korr.). — 2-[p-Aminophenyl]-4,6-dichlorbenzthiazol, C₁₃H₈N₂Cl₂S. Aus 2,4-Dichloranilin. Grünliche Nadelchen aus Bzl.-Lg., F. 198° (korr.). — 2-[p-Aminophenyl]-4,6,7-trichlorbenzthiazol, C₁₃H₇N₂Cl₃S. Aus 2,5-Dichloranilin. F. 224 bis 225° (korr.). (Helv. chim. Acta 11. 198—209. Zürich, Techn. Hochsch.) LB.

William Ogilvy Kermack und Robert Henry Slater, *Synthesen in der Indolreihe*. II. 5,6-Benz-4-carbolin und seine Derivate. (I. vgl. C. 1925. I. 512.) Vff. beschreiben die Darst. von Derivv. des 5,6-Benz-4-carbolins (I) (im vorliegenden Ref. als Benz-carbolin bezeichnet) die wegen ihrer Beziehungen zum 4-Carbolin, von welchem sich einige Alkaloide ableiten, physiolog. untersucht werden sollen. — Kondensation von



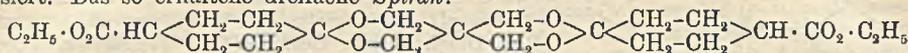
o-Nitrobenzylchlorid u. Acetessigester lieferte statt des erwarteten *o*-Nitrobenzylacetessigesters den Bis-*[o*-nitrobenzyl]-acetessigester (F. 103⁹) von REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 637 [1896]) u. eine Verb. $C_{20}H_{20}O_7N_2$ [wahrscheinlich $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$], bräunlichgelbe, mkr. Nadeln aus A., F. 183⁰ (Zers.), l. in sd.

A. mit starker rötlichbrauner Farbe zu ca. 2%, sonst swl. — *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure. Aus *o*-Nitrotoluol u. Diäthylloxalat mit KOC_2H_5 (vgl. BLAIIKE u. PERKIN, C. 1924. I. 2368). Blaßgelbe Nadeln aus Bzl., F. 121⁰, reiner aus A. mit F. 130⁰, Zers. bei 140⁰. Phenylhydrazon. Blaßgelbe prismat. Nadeln aus Bzl., F. 153,5⁰ (Zers.), löst sich beim Erwärmen in Soda unverändert, in NaOH unter Hydrolyse. Unl. in konz. HCl. — 3-*o*-Nitrophenylindol-2-carbonsäure, $C_{15}H_{10}O_4N_2$. Beim Sättigen der alkoh. Lsg. des Phenylhydrazons mit HCl; man kocht den mit Ä. isolierten Äthylester mit alkoh. KOH. Blaßgelbe prismat. Nadeln aus Bzl. + absol. A., F. 276⁰ (Zers.). Ca-Salz, goldgelbe Nadeln, Ba-Salz, gelbe Tafeln, Mg-Salz, hellgelbe Rosetten. Brucinsalz, $C_{15}H_{10}O_4N_2 + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 230⁰. $[\alpha]_D^{10} = -50,5^0$ (1%/ig. Lsg. in Chlf.). — Als Nebenprod. entsteht 3-*o*-Nitrophenylindol, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, hellorange, prismat. Nadeln aus PÄe. + Bzl., F. 119⁰. — 3-Keto-3,4-dihydrobenzcarbolin, $C_{15}H_{10}ON_2$. Aus 3-*o*-Nitrophenylindol-2-carbonsäure mit Zinkstaub in Eg. oder mit $FeSO_4 \cdot u. NH_3$. Mkr. Prismen aus Pyridin. Schm. bei 316⁰ noch nicht. Unl. in Bzl., A., PÄe., zll. in sd. Eg., Pyridin. In essigsaurer oder schwach salzsaurer Lsg. entsteht eine blaue Fluorescenz. — 3-*o*-Nitrophenylindol, $C_{14}H_{12}N_2$. Bldg. s. oben oder aus 3-*o*-Nitrophenylindol-2-carbonsäure bei 275—290⁰; besser aus deren NH_4 -Salz bei 270—280⁰. Riecht schwach nach Indol, ll. in A., Bzl., viel schwerer in PÄe. — 3-*o*-Aminophenylindol. Aus der Nitroverb. mit Eisenfeile u. wenig konz. HCl in A. Aufarbeitung verwickelt. Nadeln aus PÄe. + Bzl. unter Zusatz von KOH-Stücken (zur Verhütung von Carbonatbildg.). Riecht schwach anilinartig. Ll. in A., Bzl., schwerer in PÄe. $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Tafeln, F. 288⁰, wl. in W. mit schwach blauer Fluorescenz. Pikrat, $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orange Nadeln aus Bzl., F. 190⁰, Zers. bei 200⁰. Das HCl-Salz wird schwierig diazotiert u. gibt dann mit alkal. β -Naphthol einen gelben Nd. — 5,6-Benz-4-carbolin, $C_{16}H_{10}N_2$. Man kocht 3-*o*-Aminophenylindol mit 98—99%/ig. Ameisensäure u. erhitzt das rohe Formylderiv. mit $POCl_3$ in Toluol. Entsteht in geringer Menge bei der Dest. von 3-Keto-3,4-dihydrobenzcarbolin mit Zinkstaub. Gelbe, mkr. Nadeln aus Bzl. mit etwas KOH. F. 245⁰. Gibt keine der üblichen Indolrkk. Fluoresciert in sauren Lsgg. bläulichgrün. — 3-Methylbenzcarbolin, $C_{16}H_{12}N_2$. Aus 3-*o*-Acetaminophenylindol (Tafeln aus wss. A., F. 158⁰) mit $POCl_3$ in sd. Toluol. Schwach gelbe Nadeln aus Bzl. + PÄe. mit etwas KOH. F. 204—205⁰. Ll. in A., Bzl., Chlf., swl. in PÄe., die Lsgg. fluorescieren blau. Vergleich mit Harman s. Original. HCl-Salz, schwach gelbe Nadeln, wl. in W. mit lebhaft grüner Farbe, welche beim Verdünnen blau, auf Zusatz von NaCl schwächer wird. Pikrat u. Chloroplatinat, gelbe Tafeln. — 3-Äthylbenzcarbolin, $C_{17}H_{14}N_2$. Aus rohem 3-*o*-Propionylaminophenylindol u. $POCl_3$ in Toluol. Blaßgelbe Tafeln mit $\frac{1}{10}$ -n. $C_4H_8O_2$ aus Essigester. F. 158⁰. Fluoresciert in saurer Lsg. bläulichgrün u. gibt keine Indolrkk. — 3-*o*-Nitrophenyl-1-methylindol-2-carbonsäure, $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Man erhitzt *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Phenylmethylhydrazin in Eg. u. behandelt das Prod. mit konz. HCl. Gelbe Nadeln aus A., F. 234⁰ (Zers.). Unl. in W., wl. in Bzl., zll. in A. Ca-Salz u. Ba-Salz, gelbe Nadeln aus W. Mg-Salz, orange Tafeln. — 3-Keto-1-methyl-3,4-dihydrobenzcarbolin, $C_{16}H_{12}ON_2$. Aus 3-*o*-Nitrophenyl-1-methylindol-2-carbonsäure u. Zinkstaub in Eg. Nadeln aus Pyridin, F. 302⁰. Fast unl. in W., A., Bzl., wl. in sd. Eg. Fluoresciert blau in h. Pyridin, Eg. oder verd. HCl. — 3-*o*-Nitrophenyl-1-methylindol, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Aus der Carbonsäure bei 250⁰. Orange Krystalle aus PÄe. oder A., F. 98⁰. Gibt mit Eisenspänen, A. u. wenig HCl 3-*o*-Aminophenyl-1-methylindol, $C_{15}H_{14}N_2$, goldfarbige Nadeln aus A. + etwas NH_3 , F. 129⁰, wl. in A., PÄe., A., ll. in Bzl. HCl-Salz, Tafeln, F. 246⁰ (Zers.), wl. in W., Ä., Bzl. Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orange Prismen aus A., F. 196⁰, Zers. bei 205⁰. — Acetylverb. Blaßgelbe Prismen aus A., F. 159⁰; liefert mit $POCl_3$ in Toluol 1,3-Dimethylbenzcarbolin, $C_{17}H_{14}N_2$, schwach gelbe Tafeln aus A. + etwas NH_3 , F. 154⁰; fluoresciert in sauren Lsgg. grün, gibt keine Indolrkk. (Journ. chem. Soc., London 1928. 32—45. Edinburgh, Royal Coll. of Physicians.)

OSTERTAG.

P. Pfeiffer und P. Backes, Über ein dreifaches Spiran. Vorl. Mitt. Zwecks Erforschung der Krystallstruktur des Pentaerythrits von der chem. Seite aus (vgl. ORTHNER,

C. 1928. I. 1016) wird Pentaerythrit mit Cyclohexanon-4-carbonsäureester kondensiert. Das so erhaltene dreifache *Spiran*:



darf nach der Tetraedertheorie nicht in cis-trans-isomeren Formen auftreten; in der Tat entsteht bei der Kondensation nur eine einzige Verb. Dagegen muß das *Spiran*, da Molekularasymmetrie vorliegt, in Form der freien Säure durch opt.-akt. Basen spaltbar sein; Verss. in dieser Richtung sind vorgesehen.

Bei der Darst. des *Cyclohexanon-4-carbonsäureäthylesters* nach PERKIN JUN. (Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 422) wird zur Synthese des Zwischenprod. $(C_2H_5 \cdot O_2C)(CN)C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ β -Chlor- statt β -Jodpropionsäureester ohne Verringerung der Ausbeute verwendet. — Zur Kondensation erwärmt man reinen Pentaerythrit mit 10 Moll. Ester vorsichtig bis zur klaren Lsg. u. noch einige Min. länger. Ausbeute 0,5 g Rohprod. (F. 137—139°) aus 0,2 g Pentaerythrit. Das *Spiran* $C_{36}H_{36}O_8$ kristallisiert aus wss. A. in farblosen Kryställchen vom F. 139,5—140,5° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 434—35. Bonn, Univ.) RADT.

F. Chemnitius, *Zur Darstellung des Coniins und des Conhydrins (Oxyconiins)*. Beschreibung der Gewinnung dieser beiden Alkaloide u. einiger Salze aus dem gefleckten *Schierling*, *Conium maculatum*. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 25—28.) BLOCH.

F. Chemnitius, *Zur Darstellung des Pilocarpins*. Beschreibung der Gewinnung dieses Alkaloids u. seiner Salze aus den *Jaborandiblättern*. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 20—24.) BLOCH.

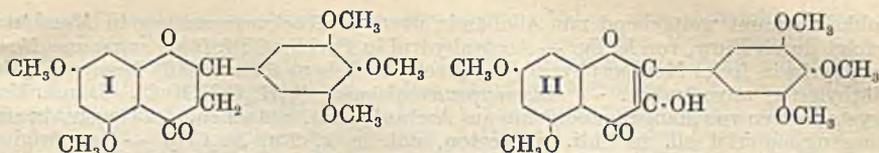
F. Chemnitius, *Zur Darstellung des Colchicins*. Beschreibung der Gewinnung dieses Alkaloids u. seines *Salicylats* aus der *Herbstzeitlose*, *Colchicum autumnale*. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 29—32.) BLOCH.

Sydney Smith, *Nor-d-pseudoephedrin, ein Alkaloid aus Ephedraarten*. (Vgl. C. 1927. II. 2404.) Aus der chines. Droge Ma Huang wurde neben dem früher beschriebenen *l-Methylephedrin* *Nor-d-pseudoephedrin* aufgefunden, das gut kristallisierte Salze bildet, alle Eigg. einer primären Base zeigt u. bei der Methylierung in *d-Pseudomethylephedrinjodmethylat* übergeht. Das *Nor-d-pseudoephedrin* liefert ein *N-Benzoylderiv.* aus dem bei partieller Verseifung mit methylalkoh. KOH das *N-Monobenzoyl-nor-d-pseudoephedrin* hervorgeht. Dieses lagert sich in Ggw. von Säuren in das entsprechende O-Deriv. um, das seinerseits in alkal. Medien in die N-Verb. übergeht.

V e r s u c h e. Der sirupöse Alkaloidrückstand von der Fabrikation des Ephedrins, der möglichst vollständig von *l-Ephedrin* befreit ist, wird fraktioniert mit KOH gefällt, bis der Nd. ölig wird. Aus dem äther. Extrakt der Mutterlauge wird das *Nor-d-pseudoephedrin* als *Sulfat*, $(C_9H_{13}ON)_2 \cdot H_2SO_4$, abgeschieden. Aus W. längliche sechseckige Platten, deren F. mit der Erhitzungsgeschwindigkeit variiert; höchster F. 295° (Zers.). $[\alpha]_{5461}^{20} = +42,9^{\circ}$ (W.; c = 1,0). — *Nor-d-pseudoephedrin*, $C_9H_{13}ON$, aus Bzl. Platten vom F. 77—78°, $[\alpha]_{5461}^{20} = +32,2^{\circ}$ (CH_3OH ; c = 2,89), zl. in W. u. organ. Lösungsmm. — *Chlorhydrat*, aus CH_3OH mit Ä. Platten vom F. 178—179°. — *Weinsaures Salz*, aus W. Nadeln, die wasserfrei den F. 149—151° u. $[\alpha]_{5161}^{20} = +43,0^{\circ}$ (W.; c = 1,7) zeigen. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{23}H_{21}O_3N$, aus verd. Aceton oder Bzl. Platten vom F. 156 bis 157°. $[\alpha]_{5161}^{20} = +28,0^{\circ}$ (CH_3OH ; c = 2,2). — *N-Benzoyl-nor-d-pseudoephedrin*, $C_{10}H_{17}O_2N$, aus Essigester mit wenig PAc. haarfeine Nadeln vom F. 132°, $[\alpha]_{5461}^{20} = +58,3^{\circ}$ (CH_3OH ; c = 2,9). — *Hydrochlorid des O-Benzoyl-nor-d-pseudoephedrins*, $C_{16}H_{17}O_2N \cdot HCl$, Nadeln vom F. 244—245° (Zers.), $[\alpha]_{5161}^{20} = -32,5^{\circ}$ (W.; c = 0,97). — Sämtliche FF. sind kor. (Journ. chem. Soc., London 1928. 51—53. Dartford, Wellcome Chemical-Works.) OHLE.

M. Nierenstein, *Zur Synthese des Myricitins*. Bei dem Vers. von dem *Flavanon I* über das Isonitrosderiv. zum *Myricetin-5,7,3',4',5'-pentamethyläther II* zu gelangen, erhielt DEAN (Dissert., Bristol [1924]. S. 53) statt der erwarteten Isonitrosverb. ein N-freies Prod. vom F. 228—229°, das jetzt als ebendieser *Pentamethyläther II* erkannt wurde. Das von SONN (C. 1925. II. 653) isolierte *Isonitrosderiv.* vom F. 210—211° ließ sich auch bei genauer Beachtung der dort angegebenen Arbeitsbedingungen nicht wieder erhalten. Das durch Entmethylierung des *Pentamethyläthers* gewonnene *Myricetin* erwies sich in Eigg. u. Derivv. ident. mit dem aus *Sumachblättern* dargestelltem Prod.

Myricetin-5,7,3',4',5'-pentamethyläther, $C_{20}H_{20}O_8$ (II). *Flavanon I* in A. mit Amylnitrit [die Angabe des Originals „mit Amylnitrat“ ist berichtigt nach einer Privatmitteilung des Autors] auf 60—70° erwärmen (2 Stdn.). Hellgelbe Nadeln aus verd.



Essigsäure, F. 228—229°. Mit hellgelber Farbe l. in konz. H_2SO_4 ; unl. in k., ll. in h. KOH. — *Myricetin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$. Aus II mit HJ (ZEISEL) unter Zusatz von Phenol u. Durchleiten von CO_2 bei 140° (30 Min.). Das rote Rk.-Prod. wird über das Hexaacetat durch längeres Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in alkoh. Lsg. gereinigt. Hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 357—360°. Färbemögen auf gebeizter Baumwolle: auf Chrom rotbraun, auf Tonerde braunorange, auf Eisen schwarz. — *Hexaacetylmyricetin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{14}$. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid u. entwässertem Na-Acetat. Farblose Nadeln aus A., F. 214—216° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 361—62. Bristol, Univ.) RADT.

Richard Kuhn und **Carl Seyffert**, *Verwandlung des Hämins und Mesohämins in Isomere*. (Vgl. C. 1928. I. 1048.) Um die Annahme zu stützen, daß das dritte akt. H-Atom des Hämins entsprechend der Formulierung von HAUROWITZ (C. 1927. II. 2312) einer NH-Gruppe angehört, versuchten Vff. *Eg.-Hämin* (α -Chlorhämin) mit Acetanhydrid in Pyridin-Chlf. zu acetylieren. Hierbei erfolgte jedoch keine Acetylierung, sondern Umlagerung zu einem neuen, *Allohämin* genannten Isomeren, das sich vom Hämin in vieler Beziehung unterscheidet. Es läßt sich aus Pyridin-Acetanhydrid unverändert umkrystallisieren; beim Eingießen der Chlf.-Lsg. in h. Eg. erfolgt jedoch wieder Umlagerung; das Prod. (*Hämin II*) ist wahrscheinlich nur eine besondere Ausbildungsform des gewöhnlichen (*Eg.*) Hämins (*Hämin I*); es liefert mit Pyridin-Acetanhydrid ebenfalls Allohämin. — Allohämin erleidet beim Aufbewahren Alterungserscheinungen (abnehmende Löslichkeit in Chlf., zunehmende in h. Soda); diese beruhen auf eingeschlossenem Acetanhydrid, welches mit Feuchtigkeit Eg. bildet; dieser wirkt umlagernd. Präparate, die fein gepulvert bei 110° im Vakuum getrocknet werden, bleiben unverändert. — Bei der Isomerisierung von Hämin zu Allohämin spielt *Acetanhydrid* die entscheidende Rolle; man kann aus Hämin auch durch Umkrystallisieren mit viel sd. Eg. zum Allohämin gelangen. — Unter den zahlreichen, von *Eg.-Hämin* abweichenden Häminpräparaten der Literatur findet sich keines mit den Eig. des Allohämins. — Auch *Mesohämin* u. *Manganmesohämin* werden durch Acetanhydrid umgelagert.

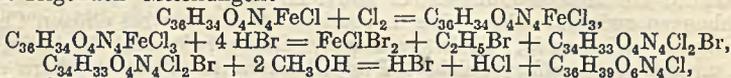
Allohämin, $\text{C}_{34}\text{H}_{32}$ (oder $\text{C}_{34}\text{H}_{30}$ oder $\text{C}_{33}\text{H}_{32}$) $\text{O}_4\text{N}_4\text{ClFe}$. Aus α -Chlorhämin (SCHALFEJEFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. Ref. 232 [1885]) in Pyridin + Chlf. mit Acetanhydrid. Wetzsteinförmige Krystalle. Absorptionsspektrum in Chlf. 648, 548,5 u. 512 $\mu\mu$; Spektrum in Pyridin ist von dem des Hämins nicht zu unterscheiden. Aus Acetanhydrid umkrystallisierbar; in sd. absol. A. unl., auf Zusatz von konz. HCl nur spurweise l., kaum l. in k., sll. in sd. Eg. u. Ameisensäure, ll. in k. Chlf., Aceton, Bromoform, sll. in sd. Anisol, unl. in Essigester, CS_2 , Ä., Lg. (Kp. 90—120°) u. CCl_4 . L. in 2-n. NH_3 (rotbraun) u. in 2-n. Soda bei kurzem Kochen. Beim Stehen der Chlf.-Lsg. mit Soda erfolgt Verteilung des Farbstoffs zwischen beiden Mitteln, anscheinend unter Rückverwandlung in Hämin. — *Hämin II*, $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$. Die Lsg. von Allohämin in Chlf. wird in h. Eg. eingetragene u. bis 105° erhitzt. Rechteckige Täfelchen, in einigen Vers. den TEICHMANNschen ähnliche Krystalle. Stimmt in den Löslichkeiten mit α -Chlorhämin überein, gibt mit Acetanhydrid in Pyridin *Allohämin*, beim Eintragen der mit Chinin versetzten Chlf.-Lsg. in h., mit NaCl gesätt. Eg. ein einheitliches *Hämin*, welches aus igelförmig gruppierten, von den TEICHMANNschen verschiedenen Krystälchen besteht. Katalyt. Hydrierung mit Pd-Kohle in Chlf. liefert ein stark porphyrinhaltiges Prod. — Bei Einw. von HJ in Eg. auf Allohämin entsteht sehr reines *Mesoporphyrin*, $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$, 2 HCl, tiefrote Nadeln, beim Kochen mit Ameisensäure u. Fe unter einigen Schwierigkeiten *Protoporphyrin*. Kochen mit Methanol- H_2SO_4 liefert dasselbe *Tetramethylhämatoorphyrin*, wie *Eg.-Hämin*; Methanol-HCl führt in einen gut krystallisierenden *Dimethylester* über; ein Prod. von gleicher Zus., Löslichkeit u. Absorption entsteht aus Hämindimethylester mit Acetanhydrid in Pyridin-Chlf.; beide liefern nach ZEREWITINOFF 1 CH_4 ; ob sie voneinander u. vom Hämindimethylester von KÜSTER verschieden sind, steht noch nicht fest. — *Allo-mesohämin*, $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$. Durch Umkrystallisieren von Mesohämin aus sd. Acetanhydrid. Violette Nadeln u. Stäbchen mit tiefblauvioletter Oberflächenglanz. Lös-

lichkeit stimmt weitgehend mit Allohämin überein. Rückverwandlung in *Mesohämin* erfolgt durch Einw. von h. Eg. — Acetanhydrid in Pyridin-Chlf. führt salzsaures Mesoporphyrin in freies Mesoporphyrin (violettrote Stäbchen) über u. läßt Mesoporphyrindiäthylester unverändert. — *Allomanganmesohämin*, $C_{34}H_{36}O_4N_4MnCl$. Durch Umkrystallisieren von Manganmesohämin aus Acetanhydrid. Stäbchen. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial sll. in Chlf. u. Aceton, unl. in k. 2-n. Na_2CO_3 . — Im Original Mikrophotos von *Hämin*, *Allohämin*, *Mesohämin* u. *Allomesohämin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 307—14. Mit 1 Tafel. Zürich, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

William Küster und Hermann Bosch, *Über die Addition von Halogen an Hämin*. 14. Mitt. *über den Chemismus der Porphyrinbildung*. (13. vgl. C. 1927. II. 2062.) Halogen wirkt auf *Eg.-Hämin* u. *Hämindimethylester* in verschiedenartiger Weise ein, entsprechend der früher von KÜSTER u. SCHLAYER (l. c.) für diese beiden Verbb. angenommenen verschiedenartigen Konstst. Bei der Einw. von Br geht nach Zusatz von 4 Atomen Br von dem in Chlf. suspendierten *Eg.*-(Chlor)Hämin etwa die Hälfte in Lsg. In dem aus der Lsg. gefällten Prod. waren 2 Atome Br an das Radikal addiert u. das Cl größtenteils durch Br ersetzt. Der charakterist. Streifen im Rot des Spektrums war nur noch schwach vorhanden. Häminester addiert glatt 2 Atome Br. Noch deutlicher waren die Unterschiede bei der Einw. von Cl in Chlf. Von *Eg.-Hämin* ging nur ein geringer Teil in Lsg., der kein Häminspektrum mehr zeigte. Das aus einer Lsg. von *Eg.-Hämin* in Anilin gefällte *Anilinhämin* erwies sich als ein Gemisch von *De(hydrochlorid)hämin* u. *Hydroxyhämin*, teilweise l. in Eg. Der unl. Teil, ca. 75%, besitzt die Zus. von *De(hydrochlorid)hämin*, $C_{34}H_{36}O_4N_4Fe$. Kleine Nadelchen beim Eintragen der Lsg. in methylalkoh. KOH in Eg. Vielleicht ident. mit dem *Hydroxyhäminanhydrid* von HANSIK (C. 1924. I. 2269). Bei der Einw. von Br in schwefelsaurer alkoh. Lsg. treten 3 Atome Br ein, wovon sich eines an Fe anlagert u. 2 addieren. Bei der Bromierung des Dehydrochloridhämins in Chlf.-Lsg. entsteht ein Bromierungsprod., das dem *Dibrom(brom)hämin*, $C_{34}H_{36}O_4N_4FeBr_3$, entspricht. Es scheidet sich aus der Chlf.-Lsg. mit PAe. ab. Undeutliche Krystalle aus Eg., in Chlf.-Lsg. das Spektrum eines *Dibromdimethyl(brom)hämins*. Durch HBr-Eg. u. nachfolgende Behandlung mit CH_3OH entsteht *Dibromhämatoporphyrindimethyläther*. Beim Kochen mit CH_3OH wird ein Br-Atom durch Methoxyl ersetzt u. ein Carboxyl verestert, so daß ein in 5%/ig. Sodalslg. bei Zimmertemp. unl. Prod. entsteht. Mit Diazomethan erfolgt Dimethylierung. Die experimentell ermittelten Tatsachen lassen sich durch die Annahme erklären, daß unter der dissoziierenden Wrkg. des Pyridins u. Anilins das Doppelmol. des *Eg.-Hämins* einen Zerfall in die Radikalmoll. erleidet. Durch die Base wird die Rk.-Bindung des Hämins gel. Beim Eintragen der Pyridin-Chlf.-Lsg. in das sd. Methylalkohol-HCl-Gemisch findet aber Veresterung beider Carboxyle statt u. die Oxyvinylgruppe spaltet entweder aus sich selbst W. ab oder sie reagiert mit der zweiten Seitenkette. Alle diese Verhältnisse werden im Original unter Bezugnahme auf früher aufgestellte Formeln näher erörtert. (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 72—97.) GUGGENHEIM.

William Küster und R. Fleischmann, *Über die Porphyrinbildung aus monoäthylierten Häminen*. 15. Mitt. *über Porphyrine*. (14. vgl. vorst. Ref.) Die prosthet. Gruppe des Hämoglobins ist bei den verschiedenen Tierarten nicht ident. u. auch verschieden von dem prozent. gleich zusammengesetzten *Eg.-Hämin*, das als ein in den Seitenketten verändertes Kunstprod. aufgefaßt werden muß. Die verschiedenen isomeren Verbb., deren Isomerien sowohl bei den Bromhäminen wie im Verh. der mono- u. dialkylierten Hämine zum Ausdruck gelangt, lassen sich ineinander überführen. Zur Klärung der Isomerieverhältnisse wurde an 3 nach verschiedenen Methoden hergestellten Monoäthyl(chlor)häminen Cl angelagert u. dann die Porphyrinspaltung vorgenommen. Das erste *Äthylchlorhämin*, $C_{36}H_{38}O_4N_4FeCl$, wurde aus dem Blutkoagulum eines rotzkranken Pferdes erhalten durch Fällen des sd. alkoh. schwefelsauren Auszuges mit HCl. Extrahiert man mit $CH_3OH + H_2SO_4$, so entsteht unter den gleichen Bedingungen ein *Dimethylchlorhämin*. Das unterschiedliche Verh. äußert sich bereits bei der Sprengung des koagulierten Hämins, also beim Übergang in Methämoglobin, bei welchem Vorgange Methylierung, aber nicht Äthylierung des einen Carboxyls erfolgt. Beim Zusatz der HCl findet dann die Alkylierung am zweiten Carboxyl statt, wobei die Vollständigkeit der Veresterung von dem Veresterungsgrade dieses Carboxyls mit Cholesterin abhängt. Derjenige Anteil des Hämins, der während der Verarbeitung des Blutes dieses Carboxyl aus der Sterinbindung löslöste, entgeht bei der Darst. des Äthylhäminchlorids der Veresterung u. liefert bei der

Darst. von Dimethylhäminchlorid nur Monoester. Neben dem Äthylchlorhämin, $C_{36}H_{34}O_4N_4FeCl$, findet sich daher bei der Einhaltung des obigen Verf. ungefähr eine gleiche Menge des unveränderten Hämins, das von ersterem auf Grund seiner Unlöslichkeit in Chlf. abgetrennt wurde. Das Äthylchlorhämin ist mit Diazomethan nicht methylierbar, spaltete mit 5%ig. Na_2CO_3 bei Zimmertemp. 70,9% des Cl ab, ohne sich zu lösen u. addiert in Chlf.-Lsg. 2 Atome Cl. Dieses *Dichlormonoäthyl(chlor)hämin*, $C_{36}H_{34}O_4N_4FeCl_3$, gibt bei der Spaltung mit Eg.-HBr *Monochlorhämato-porphyrindimethyläther*, $C_{36}H_{39}O_6N_4Cl = 2, 3, 6, 7$ -Tetramethyl-1,8-dipropionsäure-4-(β -methoxyvinyl)-5-(β -chlor- α -methoxyäthyl)porphin, das 2 ätherartige Methoxyle enthält, von denen sich das eine mit Zn-Acetat unter Bldg. eines komplexen Zn-Salzes verseift. Die Bldg. des Dichlormonoäthyl(chlor)hämins erfolgte offenbar durch Addition des Cl an der Vinylseitenkette des Hämins, während die 2. Seitenkette unberührt bleibt u. erst mit Eg.-HBr aufgespalten wird. Die Bldg. des Porphyrins entspricht folgenden Gleichungen:



welche im Original durch Konst.-Formeln illustriert werden. Die unveränderte prosthet. Gruppe des Hämoglobins besitzt im Gegensatz zum Monoäthyl(chlor)hämin 2 freie Carboxyle u. keine Lactongruppe, weshalb auch das Hämoglobin sich mit Diazomethan unter Dimethylierung spaltet. Die Oxyvinylgruppe findet sich in einer Vorstufe u. erleidet bei der Sprengung des Mol. eine Umlagerung unter Austritt von W. — Zur Darst. des Äthylchlorhämins II wurde die H_2SO_4 des alkoh. Auszuges bis zur schwach sauren Rk. abgestumpft u. darauf heiß mit HCl gefällt. Das Rk.-Prod. war zu 70% in Chlf. l. u. krystallisierte in TEICHMANNschen Krystallen. Es war monoäthylirt, aber l. in k. Soda u. wurde durch Diazomethan monomethyliert. Mit Bicarbonat Abspaltung von 64% Cl, jedoch keine Lsg. In Chlf. Anlagerung von 2 Atomen Cl. Aus dem Additionsprod. entstand mit Eg.-HBr ein Porphyrin, das sich als ein Gemisch von Monochlorhämato-porphyrindimethyläther mit wenig Chlorbrommesoporphyrindimethyläther erwies. Bei der Behandlung mit Zn-Acetat in CH_3OH blieb das komplexe Zn-Salz des Chlorbrommesoporphyrindimethyläthers gel., während ein Gemisch von Zn-Salzen ausfiel, das zu $\frac{1}{3}$ aus dem Zn-Salz $C_{36}H_{35}O_6N_4ClBrZn$, zu $\frac{2}{3}$ aus dem Zn-Salz des komplexen Zn-Salzes des *Monochlorhämato-porphyrinmonomethyläthers*, $(C_{35}H_{35}O_6N_4Cl)Zn$, bestand. Die Abstumpfung der H_2SO_4 im schwefelsauren Extrakt des Blutkoagulums bedingte also eine teilweise Veränderung der prosthet. Gruppe, welche auf Grund der Vorstellungen über die chem. Konst. der prosthet. Gruppe erklärt werden. Zur Darst. eines Äthylchlorhämins III wurde der alkoh. schwefelsaure Auszug mit alkoh. Kali alkal. gemacht, wodurch der Farbstoff als Hydroxyhäminkalium gefällt wurde. Der Nd. wurde darauf mit schwefelsaurem A. extrahiert u. heiß mit HCl gefällt. Das mit PAe. extrahierte Rohhämin läßt sich mit Chlf. in einen l. u. unl. Teil trennen. Ersterer krystallisierte in TEICHMANNschen Formen, l. in Soda, in Bicarbonat unl., jedoch Abspaltung von 65% Cl. Mit Diazomethan langsam monomethylierbar. Mit Cl Bldg. von Dichlormonoäthyl(chlor)hämin. Bei dessen Spaltung mit Eg.-HBr entstand dasselbe Gemisch von Porphyrin wie beim Äthylchlorhämin II, welches über die Zn-Salze getrennt wurde. Diesmal überweg jedoch die Menge des komplexen Zn-Salzes des Chlorbrommesoporphyrindimethyläthers. Die stärkere Einw. des Alkalis hatte also eine größere Menge des Hämins umgewandelt. — Verss., durch Mischung von Dimethylhämin in Chlf. u. Prolin in A. eine Molekularverb. herzustellen, verliefen negativ. Eine Verb. dieser beiden Komponenten entstand auch nicht beim Zusammenbringen von Dimethylhämin in Chlf. u. Prolinmethylester in Aceton oder Ä. Prolin vereinigt sich auch nicht mit Hämochromogen-Na in wss. Lsg. (Ztschr. physiol. Chem. 192 [1927]. 98—125.)

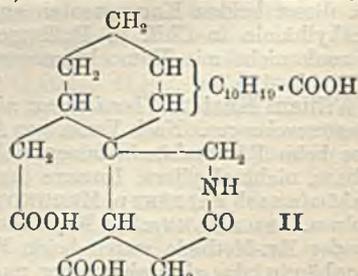
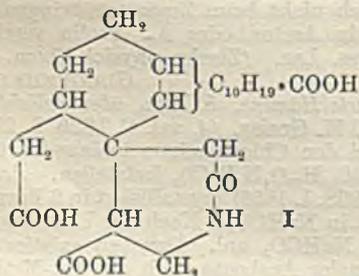
GUGGENHEIM.

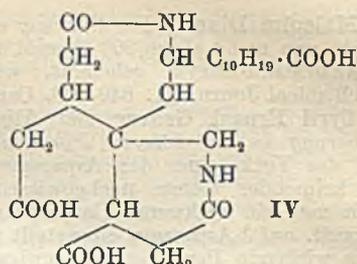
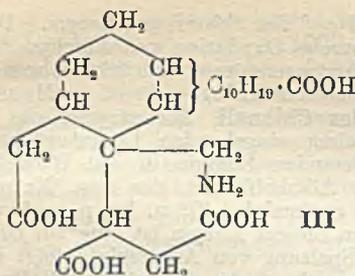
William Küster, Über isomere nicht alkylierte Hämine. 5. Mitt. über individuelle Blutuntersuchungen. Nach Verss. von A. Job und M. Greiss. (4. vgl. C. 1926. I. 2203.) Außer beim Rhodanhämin lassen sich auch bei den Chlorhäminen ineinander überführbare, nicht alkylierte Isomere des Hämins $(C_{34}H_{29}O_4N_4FeCl)_2$ feststellen. Acetonchlorhämin nach ZALESKI u. MERUNOWICZ (C. 1908. I. 1058) krystallisiert in 2 Formen: Nadeln u. TEICHMANNschen Krystallen, beide l. in $NaHCO_3$. Nach der Umscheidung nach der Eg.-Methode waren beide Formen in $NaHCO_3$ unl. Daneben existiert ein Acetonhämin, das sich nicht oder nur in minimaler Ausbeute nach der Eg.-Methode

umscheiden läßt. Die 4 verschiedenen Isomeren erklären sich durch die Annahme der Lactonstruktur (vgl. 4. Mitt. I. c.). Die Anzahl der Isomeren erhöht sich aber, da im Hämin mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Doppelmol. vorliegt, durch Zusammenschluß zweier Moll. an der Radikalstelle entstanden, denn dann können Kombinationen dieser 4 Formen vorhanden sein. Die verschiedenen Formen kennzeichnen sich durch ihre verschiedene Methylierbarkeit durch Diazomethan u. durch ihr Verh. beim Umscheiden aus Pyridin u. Anilin. Eg.-Hämin verliert beim Umscheiden aus Pyridin u. Anilin sein Cl viel schwerer u. unvollständiger als die Acetonhämine. (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 138—58. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Isidor Morris Heilbron, Richard Alan Morton und Wilfred Archibald Sexton, Studien in der Sterinreihe. I. Die Absorptionsspektren einiger Cholesterinderivate. Um aufzuklären, zu welcher Körperklasse das bei der Bestrahlung von Ergosterin entstehende, von diesem durch die Absorption im Ultraviolett unterschiedene Vitamin D (vgl. MORTON, HEILBRON u. KAMM, C. 1927. II. 2206) gehört, untersuchen die Vff. die Beziehungen zwischen Absorption u. ungesätt. Charakter bei einigen Cholesterinabkömmlingen. *Cholesterin*, *Cholesterylchlorid*, *Cholesterylacetat*, *Cholesten*, *Pseudocholesten* u. *Dicholesteryläther*, welche 1 Doppelbindung im Cholesterinkern enthalten, zeigen keine selektive Absorption; diese tritt nur bei Verbb. mit mindestens 2 Doppelbindungen auf; so absorbieren *Cholestenon* bei 243 u. 312 $\mu\mu$, *Cholesterylen* bei 294, 304 u. 321 $\mu\mu$, *Oxycholesterylen* bei 277 $\mu\mu$, *Ergosterin* bei 270, 281,5 u. 293,5 $\mu\mu$; die beiden ersteren enthalten 2, die beiden letzteren 3 Doppelbindungen. Die maximale Absorption ist bei Ergosterin gegenüber Cholesterylen um ca. 25 $\mu\mu$ nach der ultravioletten Seite verschoben. Die mol. Extinktionskoeffizienten von Ergosterin u. Cholesterylen verhalten sich wie 10000 zu 2400. — Besonders interessant ist das Verh. des *Cholestenons*. Das flache Band bei 312 $\mu\mu$ ist wahrscheinlich ein gewöhnliches Ketonband, während das Band bei 243 $\mu\mu$ dem Band des Vitamins D (247 $\mu\mu$) auffallend ähnlich ist u. wie dieses bei längerer Bestrahlung der alkoh. Cholestenonlg. verschwindet. Weder Cholestenon, noch eines der anderen selektiv absorbierenden Cholesterinderiv. zeigt bei längerer Bestrahlung neue Bänder, obwohl bei allen photochem. Zers. erfolgt. Nach unveröffentlichten Verss. ist anzunehmen, daß Cholesterin im Licht zunächst zu Cholestenon dehydriert wird, so daß möglicherweise der Übergang von Ergosterin in Vitamin D ähnlich verläuft. Obwohl das Vitamin kein Band zeigt, welches dem 312 $\mu\mu$ -Band des Cholestenons entspricht, ist dieser Verlauf doch nicht ausgeschlossen, da bei unvollständiger Umwandlung des Cholesterins ein solches Band verdeckt bleiben würde. — *Cholesterin*, aus Dorschlebertran, F. 148,5° (aus A.), $[\alpha]_D^{20} = -39,08^\circ$ (c = 2,124 in Chlf.). — *Cholesterylchlorid*, F. 96°. — *Cholesterylen*, F. 78° (aus Ä.-A.), $[\alpha]_D^{20} = -102,1^\circ$ (c = 4,00 in Chlf.). — *Dicholesteryläther*, F. 194—195° (aus Essigester u. etwas Bzl.). — *Cholestenon*, F. 79° (aus Methanol), Semicarbazon, F. 234°. — *Oxycholesterylen*, F. 110° (aus 80%_{ig}. A.). — *Cholesten*, F. 90—91° (aus Ä.-A.), $[\alpha]_D = -53,05^\circ$ (c = 3,544), α -Dibromid, F. 140°; β -Dibromid, F. 106°. — *Pseudocholesten*, F. 78—79° (aus Ä.-A.); $[\alpha]_D = +60,13^\circ$ (c = 3,176 in Chlf.), Dibromid, F. 116°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 47—51. Liverpool, Univ.) OSTERTAG.

Martin Schenck und Henry Kirchhof, Zur Kenntnis der Gallensäuren. XVIII. Mitt. (XVII. vgl. C. 1927. II. 2315.) *Isodesoxybiliansäure*, C₂₄H₃₆O₇ (WIELAND, C. 1920. I. 570) liefert ein Oxim, das sich mit H₂SO₄ in ein Isoxim bzw. Lactamsäure (I oder II) umlagert, welches bei der Aufspaltung mit HCl eine Aminotetracarbonsäure C₂₄H₃₉NO₈ liefert, die mit der früher (I. c.) aus Isoxim der Desoxybiliansäure gewonnenen isomer ist. Beim Erhitzen u. beim Erwärmen in Eg. verwandelt sich die Aminosäure in die Lactamsäure zurück, für welche die Formel II bevorzugt





wird, weil die Aminosäure III beim Erhitzen kein NH_3 abspaltet, was man von einer aus I abgeleiteten Aminosäure erwarten müßte. Das Dioxim der *Isobiliansäure* lagert sich in entsprechender Weise in ein Isoxim um, dem die Formel IV zuerteilt wird. Beim 1-std. Erhitzen mit 20—25%ig. HCl erfolgt Bldg. eines krystallisierten Chlorhydrats, voraussichtlich unter Aufspaltung eines Lactamringes.

Isodosoxybiliansäureisoxim, zl. in A., wl. in Aceton, l. in k. 25%ig. HCl. Kugelige, undeutlich krystallisierte Gebilde aus A. + W. — *Isodosoxybiliansäureisoxim*, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{N}$, Bldg. aus dem Dioxim beim Erhitzen mit starker H_2SO_4 . Prismen aus Eg., schaumige Schmelze bei 262—264° nach vorherigem Sintern. L. in w. 25%ig. HCl. — *Aminotetracarbonsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_8$, Bldg. beim Kochen des Isoxims mit 25%ig. HCl. Das Chlorhydrat krystallisiert aus der Lsg. in Nadeln, welche bei 184° sintern, bei 194° unter Aufschäumen schmelzen. Bei weiterem Erhitzen erfolgt Trübung, bei 250° abermals klare Schmelze. Die freie Aminosäure, aus viel W. krystallisiert, bildet Täfelchen oder Prismen. Sintern von 200° ab. Bei 262—264° bräunlich schaumige Schmelze. Der Amino-N ist nach VAN SLYKE titrierbar. In anderen Vers. schied sich die Aminosäure als Gallerte aus verfilzten Nadeln ab. — *Diisoxim der Isobiliansäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8$, kleine Täfelchen aus Eg., u. Mk. gleichseitige Dreiecke. Nach vorherigem Sintern F. 239—240° (Zers.). L. in k. 25%ig. HCl. (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 159—68. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Bunsuke Suzuki und Tsutomu Maruyama, *Über die Umkehrbarkeit der Enzymwirkung*. I. Bei Einw. einer von Maltase befreiten Lsg. der β -Glucosidase (aus Hefe) auf Glucose wird *Isomaltose* gebildet. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3 [1927]. 533 bis 535. Kyoto, Imp. Univ.) HESSE.

Hans v. Euler und Edvard Brunius, *Enzymatische Mutation und enzymatische Abbau Glykogen-Milchsäure*. Untersucht wurden die Beziehungen zwischen Aldehydmutation u. Milchsäurebildung. Die Spaltung des Aldehyds durch Lebersaft erfolgt nur in Ggw. von Co-Zymase. Die Rk.-Geschwindigkeit nimmt während der Rk. stark ab. Diese Erscheinung zeigen mit Essigsäure ausgefällte Präparate nicht, woraus auf Abtrennung hemmender Substanzen durch die Essigsäurefällung geschlossen wird. Bei dieser isoelekt. Fällung wird der Reinheitsgrad des Enzyms nicht wesentlich erhöht. Dagegen konnte durch fraktionierte Fällung mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ der Reinheitsgrad um fast das Zehnfache erhöht werden. — Lebersaft wies keine Bldg. von Milchsäure aus Glykogen oder aus Zymophosphat auf. Mit Muskelsaft wurde eine Milchsäurebildung beobachtet, deren Rk.-Geschwindigkeit die gleiche Größenordnung wie die Mutasewrkg. zeigt. (Svensk Kem. Tidskr. 39 [1927]. 287—95.) HESSE.

Hans v. Euler und Stig Proffe, *Versuche mit zwei Trockenpräparaten aus Muskel*. Es werden Verss. mit Präparaten aus Ochsenmuskel u. Kaninchenmuskel mitgeteilt, wobei Milchsäurebildung. (die durch Hefenkochsaft stark beschleunigt wird) u. Mutasewrkg. verfolgt wurden. (Svensk Kem. Tidskr. 39 [1927]. 295—97.) HESSE.

John Y. Sugg, William L. Fleming und James M. Neill, *Studien über Bakterienenzyme*. VI. Die Maltase des *Diphtheriebacillus*. (V. vgl. C. 1927. II. 834.) Diphtheriebazillen enthalten eine gegen Hitze unbeständige, endozelluläre Maltase, die ihre Wirksamkeit in sterilen Lsgg. der intrazellulären Substanzen behält. Der Angriff der Maltose durch den lebenden Bacillus erfolgt nach vorangehender Hydrolyse. (Journ. exp. Med. 46 [1927]. 909—16. Nashville, Vanderbilt Univ.) HESSE.

Malcolm Dixon, *Die Wirkung von Cyanid auf das Schardinger-Enzym*. Durch Konz. von mehr als m/200 Cyanid wird die aerobe Oxydation von Aldehyd durch SCHARDINGER-Enzym gehemmt, was auf Enzymzerstörung zurückzuführen ist. (Biochemical Journ. 21. 840—43. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

Cyril Ernest Grover und **Albert Charles Chibnall**, *Die enzymatische Desamidierung in den höheren Pflanzen*. Nach einer eingehenden Literaturübersicht wird das Vork. eines das Asparagin desamidierenden Enzyms in den Würzelchen von keimender Gerste nachgewiesen. Durch Alkoholfällung des wss. Extraktes erhält man ein wirksames Enzympräparat, das optimal bei 37° u. bei $p_H = 7$ wirkt u. spezif. auf l-Asparagin eingestellt ist. Neben diesem Enzym ist eine auf *Glycylglycin* wirkende *Peptidase* nachgewiesen. Die Spaltung von Asparagin erfolgt nicht durch eine spezif. Amidase (Asparaginase), sondern durch das desamidierende Enzym. (Biochemical Journ. 21. 857—68. London, Univ. Coll.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz und **Gerhard Künstner**, *Fraktionierte enzymatische Hydrolyse des Histons*. IV. Mitt. über enzymatische Proteolyse. (III. vgl. C. 1927. II. 836.) An der Spaltung von *Histonsulfat* mit *Pepsin*, *Trypsin*, *Trypsin-Kinase*, *Darmerepsin*, *Papain*, *Papain-Blausäure* in wechselnder Reihenfolge konnte gezeigt werden, daß die Wrkg. des Pepsins ebenso wie die der anderen Proteasen lediglich in der Auflösung gewöhnlicher Peptidbindungen zum Ausdruck kommt u. einen gleichmäßigen Zuwachs von Carboxyl- u. α -Aminogruppen bedingt. Der Wirkungsbereich des Pepsins beim fraktionierten Abbau des Histons, der etwa 10% der bei vollständiger Hydrolyse lösbaren Bindungen umfaßt, steht zur Leistung der anderen Enzyme in einfachen Verhältnissen u. kann vollständig durch die anderen Enzyme ersetzt werden. Die Einw. von Pepsin wie von Papain führt nicht zur Freilegung von Dipeptiden (da die Spaltprodd. durch Erepsin nicht angreifbar sind), sondern zur Zerlegung des Mol. in größere Bruchstücke. Papain-HCN bewirkt dagegen Freilegung von Dipeptiden. — Pepsin, Trypsin, Papain, Papain-HCN bewirken ausschließliche Freilegung von Peptiden, während Trypsin-Kinase u. Erepsin neben Peptiden überwiegend freie Aminosäuren aspalten. — Der gesamte Prozeß der Hydrolyse des Histons besteht in der Freilegung äquivalenter Mengen von Carboxyl- u. α -Aminogruppen; für eine Beteiligung anderer Gruppen (Guanidindergruppe des Arginins oder auch der ϵ -Aminogruppe des Lysins) an den Peptidbindungen des Histons bestehen keine Anhaltspunkte mehr. (Ztschr. physiol. Chem. 171 [1927]. 290—315. München, Akad. d. Wiss.) HESSE.

Walter Deutsch, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel*. XVII. Mitt. *Zur Kenntnis der Lebernucleotidase*. (XVI. vgl. C. 1927. I. 913.) Bei der Spaltung von *thymusnucleinsäurem Natrium* durch Leberextrakte wurde das Optimum der Phosphatabspaltung bei $p_H = 8,7$ gefunden. Auf Grund einer empir. Kurve, die annähernd lineare Abhängigkeit zwischen Fermentmenge u. Umsatz zeigt, werden „vorläufige Einheiten“ als Maße der Enzymmengen angegeben. Bei Verlängerung der Enzymwrkg. von 1 Stde. auf 2 Stdn. werden Kurven gefunden, für die sich die Beziehung zwischen Fermentmenge u. Umsatz durch die SCHÜTZSCHE Regel ausdrücken läßt. Die Extraktion des Enzyms erfolgt am besten mit schwach alkal. Glycerin. Trocknen der Organe mit Aceton + Ä. führt zu fast vollständiger Vernichtung des Enzyms. Glycerin hemmt die Nucleotidase, A. unterdrückt die Enzymwrkg. fast vollständig. Besser als die verschiedenen untersuchten Adsorptionsmittel eignet sich infolge der Elutionschwierigkeiten zur Reinigung des Enzyms Fällung beim isoelektr. Punkt, womit eine Steigerung des Reinheitsgrades auf das 3,2-fache erreicht werden konnte. (Ztschr. physiol. Chem. 171 [1927]. 264—75. Heidelberg, Univ.) HS.

K. Scheer, *Über Lipase im Speichel*. Entgegen herrschenden Ansichten ließ sich im Speichel als eigentlicher Bestandteil eine deutliche Lipase nachweisen. Sie wird bei 65° zerstört, ist im Parotisspeichel stärker als in den übrigen Sekreten u. hat ihr Wirkungsoptimum bei $p_H = 7$. Die Lipase wird durch $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ u. Natriumoleat bis auf 300% aktiviert u. läßt sich durch Eintrocknen des Speichels konzentrieren. Ihre Bedeutung scheint auf dem Gebiete der Mundreinigung zu liegen. (Klin. Wchschr. 7. 163—65. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Edmund O. von Lippmann, *Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen*. (Vgl. C. 1927. I. 1172.) Vf. berichtet über die Bldg. von *Citronensäure* u. α -*Glykonsäure* aus Zucker durch Oxydationsgärung unter dem Einfluß gewisser Mikroben, die jedoch

nicht sicher nachgewiesen werden konnten. Eine ähnliche Bldg. von α -Glykonsäure beschreibt bereits STANĚK (C. 1909. II. 662). — Vf. konnte ferner nachweisen, daß in unreifen Rüben ein Amid bzw. Amid der *Tricarbaldehylsäure* vorhanden ist (C. 1924. I. 1388). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 222—23.) BEREND.

Louis Genevois, *Über Atmung und Gärung in grünen Pflanzen*. II. Mitt. *Der Stoffwechsel der Phaenogamen*. (I. vgl. C. 1927. II. 2071.) Die Gärung bei Pflanzen scheint ebenso wie bei den tier. Geweben beim embryonalen Wachstum erhöht zu sein. In Keimlingen (vorwiegend *Lathyrus odorata*) sinken mit zunehmendem Alter vom 4.—21. Tage die Atmung (Q_{O_2}) von 4,3 auf 1,0, die Gärung ($Q_{CO_2}^N$) von 3,0 auf 0,5. Von den grünen Pflanzenteilen hat der Sproß die höchste Atmung, $Q_{O_2} = 3,5$, aber keine besonders hohe Gärung, $Q_{CO_2}^N = 1,0$. Bei den Blütenteilen sind beide Werte besonders in den ganz jungen Samenanlagen sehr hoch: 4,2 bzw. 3,7. Nur bei den intakten Samen ist in Luft die O_2 -Versorgung zu gering, um die Gärung aufzuheben, die erst in zerschnittenen Samen völlig zum Verschwinden gebracht wird. — Die HCN-Empfindlichkeit der Atmung älterer Keimlinge ist geringer als die jüngerer, während die durch Zucker gesteigerte Atmung stets hemmbar bleibt. Bei bestimmten HCN-Konz. (ca. 10^{-3} bis 10^{-4}), die die Atmung der Keimlinge selbst nicht oder nur unbedeutend hemmen, wird die PASTEURsche Rk., die Verkopplung von Atmung u. Gärung, vollständig gehemmt, so daß also aerob wie anaerob dieselbe Gärung gefunden wird. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 147—57. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

L. Rosenthaler, *Zur Prüfung der Treubischen Hypothese*. II. (I. vgl. C. 1923. III. 74.) Nach dem zweiten Satz der TREUBSchen Hypothese soll die in Pflanzen entstehende Blausäure aus Kohlehydraten u. Nitraten entstehen. Sie müßte also bei genügender Menge von Nitraten von dem Kohlehydratstoffwechsel abhängig sein u. wie dieser mit der Belichtung im Zusammenhang stehen. Die Vers. des Vfs. an Kirschlorbeerblättern ergaben aber keine Abhängigkeit der Blausäurebildung von der Belichtung, somit keine Bestätigung des zweiten Satzes der TREUBSchen Hypothese. Die während der Entfaltung der Blattknospen in den jungen Blättern des Kirschlorbeers vorhandene Zunahme der Blausäure wird auf einen „inneren, wahrscheinlich mit der Eiweißbildung in Zusammenhang stehenden Vorgang“ zurückgeführt. Die Blausäure der Kirschlorbeerblätter ist nach Vf. kein Exkret. Durch Düngung von *Sambucus nigra* mit Aminosäuren wurde eine Vermehrung der Blausäure erhalten. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 168—80. Bern, Univ.) K. BÖRNSTEIN.

Henri Coupin, *Über die Stickstoffnahrung von Penicillium glaucum*. (Vgl. C. 1927. II. 1586. 1971.) Sowohl anorgan. wie organ. gebundener N kann als N-Nahrung dienen; gewisse organ. N-Substanzen werden besonders gut assimiliert. N-haltige organ. Verb. wie *Amygdalin*, *Glykokoll*, *Asparagin*, *Hippursäure* können gleichzeitig sowohl als C- wie als N-Quelle dienen, während Substanzen wie *Harnstoff*, *Harnsäure* nur als N-Zufuhr reagieren. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 963—65.) HAMB.

A. A. Stheeman, *Die Rolle des Pyocyanins im Stoffwechsel von Pseudomonas pyocyanea*. Eine Kultur von *Pseudomonas pyocyanea* kann das *Pyocyanin* während seines Stoffwechsels entfärben. Die Überführung des *Pyocyanins* in seine Leukobase ist auf seine Funktion als H^+ -Acceptor zurückzuführen. Zufuhr von O bewirkt wieder Blaufärbung, diese Oxydation ist cyanunempfindlich. Die biol. Bedeutung des *Pyocyanins* in Kulturen beruht auf seiner Funktion als H^+ -Überträger bei den Dissimilationsprozessen. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 320—36. Delft, Techn. Hochschule.) HAMBURGER.

Carl Neuberg und Ernst Simon, *Die Verwirklichung der phytochemischen Reduktionen durch Bakterien*. Vff. konnten eine durch *Bacterium coli* u. durch *Bacterium lactis aerogenes* hervorgerufene phytochem. Red. nachweisen durch Umwandlung von p-Xylochinon in prakt. quantitativer Ausbeute zu p-Xylohydrochinon, von Valeraldehyd in einer Ausbeute von 73% zu Amylalkohol, beides durch *Bacterium coli*; ferner wurde durch *Bacterium lactis aerogenes* $Na_2S_2O_3$ zu H_2S reduziert, allerdings nur in 1—2%ig. Ausbeute. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 226—31. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) K. BÖRNSTEIN.

A. Lebedew, *Über die Wirkung der Oxydoreduktase der Hefe auf einige vermutliche Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung und auf Crotonaldehyd*. (Vgl. C. 1927. I. 469.) Die vom Hefezymasenkomples getrennte Oxydoreduktase (C. 1926. II. 2447)

wurde auf Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Methylglyoxal, CH_3CHO , $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ u. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ einwirken gelassen. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ wird durch die Oxydoreduktase der Hefe zum Unterschied von derjenigen der Milch fast ebenso stark oxydiert wie CH_3CHO . $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$ wird mindestens doppelt so stark oxydiert. Dioxyaceton wird dagegen nicht oder nur sehr schwach angegriffen. $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$ u. $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ erfahren bei Ggw. von Phosphaten u. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eine bedeutende Wasserstoffaktivierung, so daß sie ihren H, auch ohne Mitwrg. des Enzyms, an Methylenblau abgeben. Danach besteht die Wrkg. der Oxydoreduktase nur in der Aktivierung des labilen H, weshalb für das Ferment die Bezeichnung *Wasserstoffaktivase* vorgeschlagen wird. — Zur Darst. der Oxydoreduktase wurde Trockenbierhefe 2 Stdn. bei 35° mit 3 Voll. W. maceriert, das Filtrat auf 65° erwärmt, vom Koagulum abgetrennt, mit 2½ Voll. gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gefällt, der Nd. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gewaschen u. in wenig W. gel. dialysiert. (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 50—55. Moskau, I. Univ.) GUGGENHEIM.

Emil Aberdalden, *Vergleichende Untersuchung über den Einfluß von durch Synthese gewonnenem Thyroxin und von aus der Schilddrüse dargestelltem auf den Verlauf der alkoholischen Gärung*. Zu dem früheren Referat (C. 1927. II. 2612) ist nachzutragen, daß die beiden untersuchten Arten Thyroxin in einer größeren Anzahl von Fällen einen deutlich beschleunigenden Einfluß auf die Traubenzuckervergärung ausübten, daß aber wiederholt kein Einfluß, vereinzelt sogar eine geringfügige Hemmung gefunden wurde. (Fermentforsch. 9 [1927]. 243—45. Halle, Univ.) HESSE.

Edwin George Hastings und William Harmon Wright, A laboratory manual of general agricultural bacteriology: 3rd ed. Madison Wis.: Grimm Bk Bindery 1927. (86 S.) 8° apply.

E_g. Tierphysiologie.

Léon Binet und M. Kaplan, *Mobilisierung der Blutplättchen durch Adrenalin. Steigerung der Blutplättchen durch Milzkontraktion nach Adrenalin*. Die Milz ist ein Reservoir von Blutplättchen, fähig, unter dem Einfluß von Adrenalin diese zu mobilisieren u. im zirkulierenden Blut eine wenn auch nur temporäre Steigerung derselben hervorzurufen. Diese wiederholt sich bei jeder neuen Adrenalininjektion. Bei milzlosen Hunden bewirkt jedoch Adrenalin eine derartige Steigerung nicht mehr. (Compt. rend. Soc. Biologie 75 [1927]. 1659—60. Physiol. Lab. d. med. facultat.) REW.

Marcel Florkin, *Wirkung von Adrenalin, Atropin und Bariumchlorid auf die Chronaxie des isolierten Enddarmes des Frosches. Antagonismus Atropin-Eserin*. Adrenalin 1: 100 000 verlängert in der ersten Phase seiner Einw. die Chronaxie des isolierten Enddarmes des Frosches; in einer zweiten Phase, die der ersten folgt, fällt die Chronaxie langsam ab. Atropin, im Gegenteil, bei 1: 3000 vermindert die Chronaxie, in der zweiten Phase dagegen steigt sie an. Bei einer Konz. 1: 100 000 ist Atropin ohne Wrkg. auf die Chronaxie, aber es verursacht Ansteigen derselben, wenn diese vorher durch Eserin vermindert worden ist. Bariumchlorid verringert die Chronaxie. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1804—05. Univ. Liège, Inst. LÉON FREDERICQ.) REWALD.

H. Wales, J. C. Munch und E. W. Schwartze, *Die Wirkung einiger Farbstoffe auf Blut in vitro*. Spektrophotometr. Unterss. über die Einw. von 10 zur Nahrungsmittelfärbung zugelassenen Farbstoffen auf Blut in vitro ergaben, daß alle Farbstoffe mit dem Blut unter Bldg. von „reduziertem“ Hämoglobin reagierten. Anhaltspunkte für eine Methämoglobinbildung konnten nicht gefunden werden. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 81 [1927]. 473—79. Bureau of Chem., Univ. St. Dep. of Agric.) LOHM.

L. Pasteur Vallery-Radot, Pierre Blamoutier und François Claude, *Sensibilisierung des menschlichen Organismus mittels Peptoninjektionen*. Durch wiederholte Injektionen von Pepton unter die Haut konnte eine Sensibilisierung festgestellt werden. Nach der 8.—12. Injektion wurden diese Erscheinungen besonders deutlich (Ödeme, Erytheme bis zu sept. Abszessen). Daher kann das Pepton als abgebautes Eiweiß ebenso wirken wie die genuinen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1669 bis 1671.) REWALD.

Edgard Zunz und Jean La Barre, *Über die Ursachen der Vergrößerung des Insulingehaltes des venösen Pankreasblutes nach intravenöser Injektion von Dekamethyldiguainid*. (Vgl. C. 1928. I. 370.) Die doppelte Vagotomie des Blutpenders verhindert das Wachstum der Insulinssekretion, die durch *Synthalin* (Dekamethyldiguainid)

nidin) bei vagusintakten Hunden hervorgerufen wird. Die Hyperinsulinämie, die nach Synthalin entsteht, scheint ihren Ursprung vom Vagus aus zu nehmen, wie diejenige nach Dextroseinjektion auch. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1801—03. Brüssel, Therap. Inst. d. Univ.)

REWALD.

Robert Lindsay Mac Kay, *Beobachtungen über die Ausscheidungsschwelle von Glucose*. Beim Menschen steigt der Blutzucker während Ä.-Narkose steil u. über die n. Ausscheidungsschwelle von 180 mg^o/_o, um etwa bei einer 70 Min. dauernden Narkose bei 40 Min. sein Maximum von 220 mg^o/_o zu erreichen u. noch nach 250 Minn. 200 mg^o/_o zu betragen. — Von 44 Fällen hatten nur 30 Glucosurie. Von den 30 hatten 11 nie über 180 mg^o/_o im Blut, also unter der Ausscheidungsschwelle. Von 14 nicht Glucosurischen war 12-mal der Blutzucker über 180 mg^o/_o. — Die als n. angesehene Ausscheidungsschwelle von 180 mg^o/_o stimmt für den Menschen nicht. Sie scheint überhaupt individuell u. zeitlich zu schwanken, so in der Schwangerschaft u. unter dem Einfluß von Narkotics. (Biochemical Journ. 21. 760—64. Wolverhampton and Staffordshire Gen. Hosp.)

F. MÜLLER.

R. O. Neumann, *Die Sojabohnen und ihre Verwertung im Organismus*. Vork., Anbau u. Einfuhr der Sojabohnen, Zus. u. Eigg., Verwendung zu Brot, Verwertung im Organismus, Stoffwechselferss. (Arch. Hygiene 99. 1—51. Hamburg, Hygien. Staatsinst.)

GROSZELD.

K. Felix und A. Buchner, *Die Spaltung des Oxyhämoglobins mit Pepsin-Salzsäure*. Bei Verdauung von Oxyhämoglobin mit Pepsin-Salzsäure werden saure u. bas. Gruppen in gleicher Menge frei. Der Zuwachs an freien Aminogruppen (VAN SLYKE) deckt den an bas. Gruppen vollkommen, u. es scheinen neben freien Aminogruppen keine anderen bas. Gruppen frei zu werden. Eine Beteiligung des Imidazolringes in größerem Umfang ist somit nicht wahrscheinlich. (Ztschr. physiol. Chem. 171 [1927]. 276 bis 289. München, Univ.)

HESE.

Charles George Lambie und Francis Agnes Redhead, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel*. III. *Der Einfluß von Dioxyaceton auf den respiratorischen Gaswechsel und das anorganische Phosphat im Blut*. (II. vgl. C. 1927. II. 452.) Dioxyaceton bewirkt bei n. u. diabet. Personen stärkeres u. schnelleres Ansteigen von respirator. Quotienten, O₂-Verbrauch u. Gesamtstoffwechsel als Glucose bei intravenöser oder oraler Zufuhr. Es kann vom Diabetiker direkt ausgenutzt werden. Auch das anorgan. Phosphat des Blutes fällt parallel der Änderung des Gaswechsels schneller u. tiefer nach intravenöser oder oraler Zufuhr. — Besonders kleine Mengen Lävulose wirken mehr wie Glucose, größerer wie in der Mitte zwischen Dioxyaceton u. Glucose stehend. — Fettbildung aus Kohlenhydrat mit respirator. Quotient über 1,0 tritt auf nach oraler Gabe von 50 g Dioxyaceton. (Biochemical Journ. 21. 549—59. Edinburgh, Dept. of Therap. and Res. Lab. Roy. Coll. of Physicians.)

F. MÜLLER.

R. W. Gerard und O. Meyerhof, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Nerven*. III. Mitt. *Chemismus und Intermediärprozesse*. (II. vgl. GERARD, C. 1927. II. 2206.) In Fortsetzung der früheren Unters. über den Gaswechsel u. die Wärmebildung wird jetzt der Stoffwechsel des peripheren Nerven bei Ruhe u. Reizung untersucht. Der O₂-Verbrauch im ruhenden Froschischiadicus beträgt bei 15° 0,020—0,025 mg O₂ pro g u. Stde., die Milchsäurebildung in der Anfangszeit in der Rubanaerobie maximal 0,074 mg; beide Werte stimmen mit denen des ruhenden Froschmuskels überein. Die Milchsäurebildung nimmt anaerob zunächst bis zur 2. Stde. zu u. fällt nach der 4. Stde. infolge Kohlenhydratmangels stark ab. Die Gesamtbildg. beträgt in 20 Stdn. 0,5 bis 1,0 mg/g bei 20° u. entspricht dem Geh. des Nerven an Kohlenhydrat. In traubenzuckerhaltiger Ringerlösung bleibt die Milchsäurebildung mit 12,5 mg-%/Stde. mehr als 30 Stdn. konstant. In Ggw. von O₂ wird auch in traubenzuckerhaltiger Lsg. die Milchsäurebildung unterdrückt, wobei sich derselbe Oxydationsquotient von 4,5 wie beim Muskel ergibt. Während also bei der im status nascendi gebildeten Milchsäure ein ähnlicher Kreislauf wie im Muskel anzunehmen ist, kann im Gegensatz zum Muskel einmal entstandene Milchsäure durch den Nerven nicht mehr in Kohlenhydrat zurückverwandelt werden. Dasselbe gilt nach TAKANE auch für die graue Hirnsubstanz, bei der aber wieder im Gegensatz zum Nerven Lactat u. Glucose die Ruheatmung steigern u. oxydiert werden. Beim Nerven bleibt der respirator. Quotient auch in Ggw. von Glucose 0,8; hier verhindert also die Oxydation von zur Hauptsache Nichtkohlenhydraten die Milchsäurebildung bzw. macht sie rückgängig. Aus dem langsamen Einsetzen der anaeroben Milchsäurebildung wird gefolgert, daß im Nerven neben dem gel. O₂ eine größere Menge gebundener O₂ vorhanden ist, der in der Atmung verbraucht werden kann. Die anaerobe

Milchsäureldg. wird durch $4 \cdot 10^{-2}$ -n. KCN, wodurch die Atmung um 80—90% gehemmt wird, nicht beeinflusst. — Der NH_3 -Geh. des ruhenden Nerven schwankte zwischen 0,8—5,0 mg-%; die Zubldg. betrug im ruhenden Nerven aerob etwa 0,2 mg-%/Stde., anaerob 0,3 mg-%, dazu beim Reizen eine Extrabldg. von durchschnittlich 0,45 mg-%. — Durch Reizung in N_2 wird die Milchsäureldg. entweder gar nicht, oder nur ganz unbeträchtlich erhöht, während die Atmung bei der Reizung sehr stark erhöht wird. Der respirator. Quotient steigt dabei von 0,8 in der Ruhe auf 1,0 bei der Reizung. Es muß jedoch offen bleiben, ob diese Steigerung auf Kohlenhydratoxydation oder in Zusammenhang mit der NH_3 -Bldg. auf Eiweißoxydation zu beziehen ist. Nach den Unterss. ist auf jeden Fall der Erregungsvorgang mit einer Oxydation verknüpft. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 125—46. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

Miguel Ozorio de Almeida und Thales Martins, *Über die Starrheit ruhender Muskeln, die der Einwirkung von Monobromessigsäure unterworfen werden und die des O_2 beraubt sind.* Die mittels Monobromessigsäure vergifteten Muskeln werden unter der Wrkg. äußerer Anregungen starr, gleichermaßen auch in Ruhe, wenn man sie mittels Vakuum des O_2 beraubt, oder wenn man sie in indifferenten Gasen beläßt, wie N. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1782—83. Rio de Janeiro, Physiol. Lab. d. Inst. OSWALDO CRUZ.) REWALD.

Gustav Embden und Herbert Habs, *Über chemische und biologische Veränderungen der Muskulatur nach öfters wiederholter faradischer Reizung.* I. Mitt. Durch mehrtägig wiederholte kurzdauernde elektr. Reizbehandlung der Oberschenkelmuskulatur (insbesondere des M. biceps femoris) von Kaninchen, tritt im „trainierten“ Muskel gegenüber dem nicht behandelten eine überaus starke (2—3-fache) Glykogenvermehrung auf, die erst nach mehrwöchentlicher Ruhepause wieder zurückgegangen ist. Der aus dem trainierten Muskel hergestellte Muskelbrei zeigt demzufolge eine höhere spontane Milchsäureldg. Neben der starken Glykogenvermehrung kommt es ferner zu einer geringfügigen Vermehrung des Rest-N, die nicht auf einer Steigerung des Kreatingeh. beruht. Abweichungen in der Verteilung der P-Fractionen wurden nicht gefunden. (Ztschr. physiol. Chem. 171. 16—39.) LOHMANN.

Herbert Habs, *Über chemische und biologische Veränderungen der Muskulatur nach öfters wiederholter faradischer Reizung.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei tieferen Temp. erfolgt die Abspaltung von anorgan. H_3PO_4 im Muskelbrei von „trainierten“ Muskeln wesentlich langsamer als in dem Brei von untrainierten Muskeln, ebenso die Synthese von Hexosediphosphorsäure unter dem Einfluß von NaF, ferner die NH_3 -Bldg. Die Totenstarre tritt später ein. Dieses Verh. ist charakterist. für die langsamere Ermüdung u. das langsamere Absterben der trainierten Muskulatur. (Ztschr. physiol. Chem. 171. 40—61. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol., Univ.) LOHMANN.

Otto Meyerhof und J. Suranyi, *Über die Wärmetönungen der Reaktionsphasen im Muskel.* In fermenthaltigem Muskelextrakt (nach MEYERHOF) wurden die Wärmetönungen für die chem. Rk.-Phasen, die während der Muskelkontraktion bei der Spaltung von Glykogen in Milchsäure unter Beteiligung von Phosphaten auftreten, gemessen. Die Wärme der Hydrolyse des Glykogens zu reduzierendem Zucker beträgt pro 1 g Zucker 12—14 cal.; die Veresterungswärme des Glykogens mit Phosphat 10 bis 30 cal.; ein Betrag, der durch die Aciditätszunahme u. Entionisierung des im Muskel enthaltenen Eiweiß gedeckt wird; die Umwandlung der Hexosemonophosphorsäure in Hexosediphosphorsäure etwa 30 cal., die ebenfalls fast völlig durch die Aciditätszunahme erklärt werden können; die Spaltungswärme des Hexosediphosphats in Milchsäure u. Phosphat etwa 220 cal., abzüglich 25 cal. für Aciditätszunahme; die Spaltungswärme des Glykogens durchschnittlich 204 cal., abzüglich 25—30 cal. für die Zunahme der Acidität, mithin eigentliche Spaltungswärme 176 cal.; die Spaltung der Kreatinphosphorsäure in Kreatin u. H_3PO_4 150—160 cal. pro g H_3PO_4 . (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 106—24. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

Charles W. Bauer, *Beitrag zu den Beziehungen zwischen chemischer Struktur und pharmakologischer Wirkung.* Durch Einführung von Sulfo- bzw. Carboxylgruppen werden viele Verbb. wasserlöslich gemacht, aber gleichzeitig wird ihre therapeut. Wirksamkeit vernichtet. Esterifikation stellt letztere häufig wieder her. Hydrochloride der Amino- oder Glykokollderivv. von Arzneimitteln werden in W. l., ohne die Aktivität zu verlieren. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 1059—61. Omaha, Nebraska, Creighton University.) HARMS.

C. Contremoulin und **J. J. Gournay**, *Untersuchungen über die Dichtigkeit von Cäsiumeosalösungen gegenüber Röntgenstrahlen*. Eine 20%/ig. Lsg. genügt noch nicht, um ein radiograph. Bild der Blutkörperchen u. der Gallenblase zu erhalten. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1679—80.) REWALD.

C. Levaditi, **V. Sanchis-Bayarri** und **Y. Manin**, *Mechanismus der Präventivwirkung des Wismuts bei experimenteller Syphilis*. Lösliche Wismutverb. oder in Lsgg. gehaltene üben, auf intramuskulärem Wege einverleibt, eine Präventivwrkg. gegen experimentelle Syphilis aus. Deren Dauer u. Wrkg. ist jedoch geringer als die von zusammengesetzten unl. Verb. oder von Wismutmetall. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1687—92.) REWALD.

P. Chailley-Bert, **Edouard Peyre** und **F. Bertillon**, *Über die Entfernung eosinsauren Cäsiums, das auf dem Blutwege eingeführt wurde*. 3 Stdn. nach der intravenösen Injektion wird Cäsiumeosalat durch den Harn ausgeschieden, nach 12—18 Stdn. ist der Stuhl rot gefärbt, Speichel u. Tränen bleiben ungefärbt. Bei Hunden mit Gallenfistel verfärbt sich die Galle schon 9 Min. nach der Injektion u. bleibt 24 Stdn. gefärbt. Der Harn derartiger Tiere wird dagegen nicht gefärbt. Daher wird das Cäsiumeosalat nicht direkt durch die Galle ausgeschieden, es macht zuerst einen Weg über die Leber in die Eingeweide, wird von dort in die Zirkulation zurückgeführt u. erst dann durch die Nieren ausgeschieden. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1676—77.) REWALD.

Raymond Pearl und **Agnes Latimer Bacon**, *Neue Daten über Alkohol und die Dauer des Lebens*. Die Ergebnisse langjähriger Unterss. an zahlreichen Weissen u. Farbigen geben keinen Beweis dafür, daß mäßiger Alkoholgenuß das Leben verkürzt. (Nature 121. 15—16.) E. JOSEPHY.

J. H. Wadia, *Eine Bemerkung über die Wirkung von Diaminoaceton*. Das Diaminoaceton ist pharmakolog. fast ganz unwirksam. Tödliche Dosis bei Mäusen ca. 1,3 g/kg. Isolierte Gewebe sprechen erst bei höheren Konz. an. Im ganzen Tier wird ein kleiner Teil unverändert wieder ausgeschieden; die Abbauprod. des übrigen Teiles sind unbekannt. Glycerin, Alanin oder Aceton wurden nicht gefunden. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 31 [1927]. 481—83. Cambridge, Pharmacol. Lab.) LOH.

Leopold R. Cerecedo, *Studien über die Physiologie der Pyrimidine*. Die Verss., die mit Hunden ausgeführt wurden, ergaben, daß *Uracil* u. *Thymin* zu Harnstoff abgebaut werden. *4,5-Dioxyhydrothymin* tritt dabei wahrscheinlich intermediär auf. *Cytosin* u. *5-Methylcytosin* werden zum Teil unverändert ausgeschieden, zum Teil zu *Uracil* u. *Thymin* desaminiert. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 661—70. New Haven, Yale Univ.) OHLE.

A. W. Dox und **A. M. Hjort**, *Relative physiologische Eigenschaften einiger Trialkyl- und Dialkylbarbitursäuren*. Es werden vorwiegend die schlafmachenden Eigg. verschiedener Dialkyl- u. Trialkylbarbitursäuren an weißen Mäusen untersucht. Von den geprüften Dialkylbarbitursäuren 1. 5,5-Diäthyl-, 2. 5,5-Äthyl-i-propyl-, 3. 5,5-Äthyl-n-propyl-, 4. 5,5-Äthyl-i-butyl-, 5. 5,5-Äthyl-n-butyl-, 6. 5,5-Äthyl-i-amylyl-, 7. 5,5-Äthyl-n-hexylbarbitursäuren zeigen nur 4, 5, 6 u. 7 die Eig. als Hypnotica. Die 5,5-Äthylphenyl-, 5,5-Äthylphenäthyl-, 5-n-Hexyl-, 2-Thio-5,5-diäthylbarbitursäuren sind nicht als Ersatz der Dialkylverb. zu empfehlen. Von den untersuchten Trialkylbarbitursäuren erwies sich nur die *1-Methyl-5,5-äthyl-n-butylbarbitursäure* ($C_{11}H_{18}O_3N_2$; F. 73°, Kp.₇ 158—163°) als geeignet. Außerdem wurden neu hergestellt: *1-Äthyl-5,5-diäthylbarbitursäure*, $C_{10}H_{16}O_3N_2$, F. 93°. *1-n-Propyl-5,5-diäthylbarbitursäure*, $C_{11}H_{18}O_3N_2$, F. 110°. *1-n-Butyl-5,5-diäthylbarbitursäure*, $C_{12}H_{20}O_3N_2$, F. 87°. *1-n-Propyl-5,5-äthyl-n-butylbarbitursäure*, $C_{13}H_{22}O_3N_2$, F. 64—65°, Kp.₁₂ 175—185°. *1-Methyl-5,5-äthyl-i-amylylbarbitursäure*, $C_{12}H_{20}O_3N_2$, F. 70°, Kp.₆ 165—170°. *1-n-Propyl-5,5-äthyl-i-amylylbarbitursäure*, $C_{14}H_{24}O_3N_2$, F. 60°, Kp.₁₂ 180—187°. *1-n-Butyl-5,5-äthyl-i-amylylbarbitursäure*, $C_{15}H_{26}O_3N_2$, Sirup, Kp.₁₀ 185—190°. Die Verb. kristallisierten zum Teil sehr schwer. Sie sind prakt. unl. in W., l. in den üblichen organ. Lösungsm., sowie in verd. Alkali unter Bldg. l. Alkalisalze. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 31 [1927]. 455—72. Hanover [New Hampshire] u. Detroit [Michigan].) LOHMANN.

W. E. Dixon und **Premankur De**, *Die Wirkung verschiedener Chininderivate mit besonderer Beziehung zur Lokalanästhesie und zum Lungenödem*. Untersucht wurden Salze des Chinins, Chitenin, Isopropylhydrocuprein, Benzoylisopropylhydrocuprein, Isoamyhydrocuprein, Benzoylisoamyhydrocuprein, Eucupintoxin (isomer mit Isoamyhydrocuprein), Isooctylhydrocuprein u. Allylhydrocuprein in ihrer Wrkg. auf Paramacien, auf Cilia, Darm, quergestreiften Muskel, sympath. Nervenzellen, Herz,

Hämolyse, Lokalanästhesie, auf das ganze Tier nach Injektion, auf die Lungen. Im Gegensatz zum Cocain besitzen alle Chininderivv. keine spezif. Wrkg. auf die Nervenfasern, sondern sind allgemeine Protoplasmagifte u. wirken auf diese Weise als Lokalanästhetica, u. zwar durch Einw. auf die Nervenendigungen. Einige Derivv. lähmen auch mehr oder weniger stark die Nervenzellen des autonomen Systems. Besonders Eucupintoxin wirkt nach intravenöser Injektion infolge akuten Lungenödems tödlich. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 31 [1927]. 407—32. Cambridge, Pharmac. Lab.)

LOHMANN.

A. H. W. M. Hermans, *Cinchona febrifuge als Bekämpfungsmittel der Malaria*. Von der Verwendung des Mittels an Stelle von Chinin ist wegen des Geh. an Chinidin (Herzgift) u. der wechselnden Zus. abzuraten. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indie 5. 3—9.)

GROSZFELD.

Myer Coplans und **Arthur G. Green**, *Chemotherapeutische Untersuchungen. II. Innere Antisepsis mittels Sulfatverbindungen*. (I. vgl. C. 1927. I. 1336.) Untersucht wurden die Farbstoffe Sulfatgrün, Sulfatviolett u. ihre Leukoverbb. (H_2SO_4 -Ester der Tryphenylmethanreihe, die dem Brillantgrün u. dem Krystallviolett sehr ähneln). Die Farbstoffe werden nach Injektion in Harn u. Galle ausgeschieden, dabei erlangt der Harn, weniger die Galle, nach Durchgang der Farbstoffe durch den Körper eine bedeutende baktericide Kraft, während die Farbstoffe selbst nur sehr schwach wirken. Verss. mit Kaninchentyphusträgern lassen darauf schließen, daß die „Sulfat“-Verbb. der Triphenylmethanreihe eine gewisse sterilisierende Wrkg. auf Blut u. Galle gegenüber *B. typhosus* besitzen. Mitteilung zweier positiver klin. Fälle. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 31 [1927]. 433—43. London, Pharmacol. Lab., Guys Hosp.) LOH.

Paul Boyer, *Studie über die Wirkung einiger Arsenobenzolverbindungen auf Süßwasserfische (gewöhnliche Stichlinge, Epinochien)*. Untersucht wurden Verbb. vom Typ Neoarsenobenzol u. Sulfarsenol. Stichlinge sind sehr zuverlässige u. äußerst billige Testobjekte, man kann mit ihrer Hilfe die Toxizität verschiedener Präparate leicht feststellen. Es konnte so bestätigt werden, daß die Verbb. vom Typ Neoarsenobenzol giftiger sind als die vom Typ Sulfarsenobenzol. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1671—73. Pharmakolog. u. mediz. Lab. d. med. facultat.)

REWALD.

A. Machado, *Wirkung von Hexamethylentetramin auf die mit Neosalvarsan behandelten Tiere*. Die Maximaldosis, die Kaninchen von Neosalvarsan vertragen, ist 0,20 g pro kg Körpergewicht; wenn man im Augenblick der Anwendung dem Neosalvarsan eine gleiche Menge Hexamethylentetramin zusetzt, so kann man 0,40 g intravenös geben. Die Schutzwirkg. scheint physiolog. Art zu sein u. in einer Einw. auf die Leber zu bestehen, dadurch wird die Elimination des Neosalvarsans erleichtert. Man kann auf diese Weise größere Dosen Neosalvarsan mit gesteigerter Wrkg. verabreichen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1775. Rio de Janeiro, Inst. OSWALDO CRUZ.)

REWALD.

Emmett B. Carmichael, *Entgiftung von Klapperschlangengift durch Natriumricinoleat*. Getrocknetes Klapperschlangengift löst sich in W. oder physiol. Salzlsg. nur unvollkommen unter Absetzen eines Nd. (vorwiegend Mucin, Epithelzellen, Zelltrümmer), der in Ggw. der doppelten Menge Na-Ricinoleat fast ganz gel. wird. Mit Na-Ricinoleat versetztes Klapperschlangengift wird von Kaninchen bis zur 5-fachen letalen Dosis vertragen. Die Entgiftung beruht nicht auf autolyt. Prozessen oder einer spontanen Zers. des Giftes. Nach vorläufigen Verss. vermag das Ricinoleat auch das Gift in vivo zu entgiften. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 31 [1927]. 445—54. Cincinnati [Ohio], Coll. of Med., Univ. of Cincinnati.)

LOHMANN.

J. Lecloux, **R. Vivario** und **J. Firket**, *Gehalt an Glutathion beim Sarkom und bei den normalen Geweben*. Das Sarkomgewebe enthält mehr Glutathion als das normale. Der Schwanz der seiner Epidermis beraubten Maus enthält nichts, der Muskel enthält etwas, das Sarkom etwas mehr. Die Leber ist immer reicher an Glutathion als das Sarkom. Die Embryonen, n. u. sarkomatöse, enthalten Glutathion, u. zwar mehr als das Sarkom. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1823—25. Liège, Anatomopathol. Lab. u. Lab. d. chem.-mediz. Unterss.)

REWALD.

F. Pharmazie. Desinfektion.

R. Bing, *Ein neuer Ampullenfüller*. Beschreibung des Ampullenfüllers „Steril“ der BARTSCH, QUILITZ u. Co. A.-G., Berlin, der die Nachteile der bisher üblichen Ampullenfüllmaschinen durch Benutzung einer Membranpumpe an Stelle einer Kolben-

pumpe vermeidet. Mit dem App. lassen sich etwa 1000 Ampullen genau dosiert in der Stunde füllen, ohne daß die Fl. mit Teilen der Apparatur in Berührung kommt, die sich nicht bequem reinigen u. mit W.-Dampf sterilisieren lassen. (Chem.-Ztg. 52. 73.)

SIEBERT.

Wilbur L. Scoville, *Die Ursachen der Fällung in Tinkturen und Fluidextrakten*. Vf. untersuchte, welche Bedingungen u. Agentien das Absetzen von Tinkturen u. Fluidextrakten hindern oder beschleunigen. Der Einfluß von Licht, Säure, Basen, Oxydation, Red., stark ionisierender Körper, Salzpuffer u. dehydrierender Stoffe auf verschiedene Arten von Tinkturen wurde genau festgelegt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 1136—46. Detroit, Mich. PARKE, DAVIS u. Co.)

L. JOSEPHY.

John C. Krantz jr. und Frank J. Slama, *Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentrationsänderung auf zusammengesetzte Enziantinktur*. Die Prüfung des Präparates ergab bei Herst. mit Lösungsm. von verschiedener pH bei höherer $[H^+]$ stärkeres Absetzen der Tinktur. Wenig Bodensatz entsteht, wenn pH etwa = 7 ist, also nahe dem Neutralitätspunkt. Dieser Punkt kann erreicht werden durch Zufügen einiger Tropfen $\frac{1}{1000}$ -n. Alkalilsg. zu 500 cem des offiziellen Lösungsm. (Journ. Amer. pharmaz. Assoc. 16 [1927]. 1156—57. Univ. of Maryland u. SHARP u. DOHME.)

L. JOSEPHY.

Richard Holdermann, *Secale cornutum und Extract. Secalis cornuti fluid.* Vf. untersuchte ein von dem Bureau of Chemistry, Departement of Agriculture, Washington D. C. bezogenes Standardpräparat von *Extr. Secalis cornuti fluid.* Das Extrakt war eine braune, nicht ganz klare Fl., D. 1,0176. 100 g wurden mit Barytwasser oder Soda-lsg. neutralisiert u. mit 40 cem Chlf.- CCl_4 -Mischung (1:1) kräftig durchgeschüttelt. Das Ausschütteln wurde noch 2 mal mit je 20 cem der Mischung ausgeführt. Die vereinigten Ausschüttelungen wurden mit Na_2SO_4 entwässert u. 2-mal mit je 40 cem verd. HCl (1:99) ausgeschüttelt. Aus dem wss. Auszug fällte Na_2CO_3 -Lsg. die W.-unl. Alkaloide, die nach D. A. B. 6 bestimmt wurden. Das Standardextrakt enthielt 0,048% W.-unl. Alkaloide. — Weiterhin hat Vf. festgestellt, daß russ. u. poln. Mutterkorn das alkaloidärmste, deutsches neben dem span. aber das alkaloidreichste ist. Zur Bereitung des Extraktes empfiehlt Vf. die Verwendung von entfettetem *Secale cornutum* u. 2% Salzsäure enthaltendem 50%ig. A. Arbeitsweise wie bei *Extr. Aurantii fluid.* — Ein einfacher *Laboratoriumsvakuumpapparat* wird beschrieben. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 68. 57—59. Baden-Baden.)

HARMS.

David J. Macht und James A. Black, *Pharmakologische Bemerkung über Baptisia tinctoria*. Die viel zu Mundwässern verwendete Droge *Baptisia tinctoria* wirkte auf weiße Ratten, Kaninchen u. Katzen deutlich tox. Dagegen wirkten Infusionen u. Dekokte der Droge weder lokalnästhesierend noch antisept. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 1056—59. Hynson, Westcott and Dunning.)

HARMS.

F. F. Blicke und J. L. Powers, *Von der Schleimsäure sich ableitende pharmazeutische Produkte*. Anwendung der *Schleimsäure* als Substitut für K-Bitartrat im Backpulver u. an Stelle von Weinsäure in granulierten Brausesalzen ist wegen event. Wrkg. auf die Nieren nicht ungefährlich. — Zers. des Ammoniumsalzes beim Erhitzen unter Bldg. von *Pyrrrol*. Umsetzung von *Pyrrrol* zu *Indol* u. *Indigo*. Therapeut. wichtig sind Hg-Derivv. des *Pyrrrols*. — Vork. des *Pyrrrols* ferner im *Tetraiodpyrrrol* = *Jodol*. — Vf. weist ferner auf den Zusammenhang zwischen *Pyrrrol* u. den Alkaloiden *Atropin*, *Nicotin* u. *Cocain* hin u. auf die Beziehungen des *Pyrrrols* zu *Chlorophyll* u. *Hämoglobin*. (Journ. Amer. pharmaz. Assoc. 16 [1927]. 1146—49. Univ. of Michigan.)

L. JOSEPHY.

L. E. Warren †, *Die Konstanten des Chloroformliniments*. Gutes *Chloroformliniment* sollte schwach gelb aussehen, nach Chlf., Campher u. schwach nach Rosmarinöl riechen. D.₂₅ 1,050 bis 1,060; $\alpha = +1,14$ bis 1,6°; Trockenrückstand bei 110°: 3,90 bis 4,50 g per 100 cem; A.: 43—45 Vol.-%. Der Chlf.-Geh. kann noch nicht standardisiert werden, weil die Best.-Methoden nicht befriedigen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 1029—33.)

HARMS.

Florin J. Amrhein und Malcolm J. Macleod, *Vorschläge zur Standardisierung von Chloroformliniment*. Ein Standard-*Chloroformliniment* sollte folgenden Anforderungen genügen: A.: 44,5 bis 45,5 Vol.-%; D._{15,56} 1,0654 bis 1,0690; Brechungsindex bei 20° 1,3920 bis 1,3925; Trockenrückstand bei 100°: 4,200 bis 4,275 g per 100 cem; Asche: 0,690 bis 0,710 g per 100 cem; Chlf.: 43,5 bis 45,0 g bzw. 29,47 bis 30,48 cem per 100 cem Zur annähernden Best. des letzteren werden 50 cem Liniment im 100 cem-Meßzylinder mit 10 cem CS_2 versetzt u. mit gesätt. NaCl-Lsg. auf 100 cem aufgefüllt. Volumen der unteren Schicht nach gutem Schütteln u. Absetzenlassen 24,5 bis 25,5 cem für obige

Grenzzahlen. Sonst Ag-Titration des mit KOH verseiften Liniments. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 1062—64. Boston, Massachusetts College of Pharmacy.) HAR.

A. de Waele, *Die Injektion von Schwefel in Form von Natriumtetrathionat und Natriumjodid*. Vf. bereitet die zu injizierende sterile Tetrathionat- u. Jodidlsg. durch Mischung der vorher sterilisierten Lsgg. von J in NaJ (z. B. 25 mg J + 100 mg NaJ in 1 ccm W.) u. von Na₂S₂O₃ (z. B. 50 mg in 1 ccm) in der Spritze. (Journ. Pharmac. Belg. 9 [1927]. 841.) HARMS.

G. G. Colin, *Untersuchung einiger Calcium- und Magnesiumsalze des Handels*. Bericht über Verunreinigung von Magnesiumcitrat mit -tartrat sowie verunreinigtes CaCO₃, CaO, Magnesia alba. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 1053—56. Drogueriay, Botica Central, Mexico.) HARMS.

Ernst Gilg und Paul Norbert Schürhoff, *Über die zur Herstellung der „Lukutate“ verwendeten indischen Früchte und ihren mikroskopischen Bau*. (Apoth.-Ztg. 42 [1927]. 1545—47.) HARMS.

W. Beck, *Über neuere Arzneimittel. Adrenalinähnliche Präparate (Ephedrin, Ephetonin, Stryphnon, Synthol)*. Sammelreferat über Pharmakologie u. Klinik von Ephedrin, Ephetonin, Stryphnon u. Synthol. (Therapie d. Gegenwart 69. 36—38. Berlin, Univ.) HARMS.

P. S., *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Ferronovin* (Chem. Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg 26) wird aus Lebersubstanz von jungen Tieren hergestellt. „Blut- u. Ergänzungsahrung“ bei Störungen im intermediären Stoffwechsel, Anämie usw. — *Siderac* (Herst. d. ers.): „chem. u. biolog. aktiviertes Fe“ zur Eisentherapie. — *Theocallyl* (Chemosan-Union u. Fritz-Pezoldt A. G., Wien III): Theocal (Theobromincalcium-Calciumlactat) u. Knoblauchsaff. Pillen. Bei Atherosclerose, Hypertonie, Angina pectoris usw. (Pharmaz. Zentralhalle 68 [1927]. 769—70.) HARMS.

Willy Wobbe, *Spezialitäten und Geheimmittel. Flechtogan* (Chem. Fabrik E. FRIDERICI, Hamburg I): Acid. salicyl. 0,5. Balsam. peruv. 0,5; Benzoesäure 0,5; Glycerin 10,0; Hydrargyr. sulf. rubr. 0,75; Natr. chlorat. 1,0; Sulfur. 15,0; Zinc. oxyd. 15,0; Aq. dest. ad 1000,0. Gegen Flechten, Trichophytie u. andere Hautkrankheiten. — *Freiburger Pillen* (ALBERT C. DUNG, Chem. Fabrik, Freiburg i. Br.: Calcium-glycerinophosphat, Chinin-Eisencitrat, Baldrian- u. Rhabarberwurzel, Belladonna- u. Brechnußextrakt u. Arsen. Bei Chlorose, Anämie, Neuropathie, speziell bei Weißfluß. — *Fuco-Böhlen* (Chem. Labor. d. Adler-Apotheke, Teplitz-Schönanu; für Deutschland: Glückauf-Apotheke, Apotheker H. BRUNOTTE, Beendorf-Helmstedt): Rad. jal. 3,75%, Extr. Aloes cap. 12,5%, Fuc. pers. 8,75%; Extr. Alet., Extr. Guaj., Extr. Lept. ana 0,125; Extr. Fuc. pers. 8,75%; Extr. Rhamni pursh. 15%; Extr. Rhamn. Frang. 18,75%, mass. pro obduc. c. Cac. ad 100%, Gegen Fett-leibigkeit. — *Geheimrat Prof. Dr. Wilhelm Ostwalds Darm-Pflegemittel* (Dr. MADAUS u. Co., Radeburg, Bez. Dresden), auch *K. K.-Salz* genannt, ist wohlschmeckendes künstliches Karlsbader Salz in Tabletten. — *Hubertusbäder Quellsalz* (Lab. Hubertusbad CARL HOLZMANN, Komm.-Ges., Thale am Harz): enthält nach Analyse der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene (Berlin-Dahlem) 48% NaCl, 42% CaCl₂, ferner SiO₂, NaBr u. NaJ. Gegen Krankheiten, die auf Kalkmangel beruhen. — *Lebertran-Keks* (Dr. HERTEL u. Co., Gera (Thüringen): Lebertran enthaltende Einbacke. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265 [1927]. 654—61.) HARMS.

Willy Wobbe, *Neue Arzneimittel*. Zu den bereits besprochenen Präparaten Calcium Sandoz, Protargol granulat. u. Sandoptal werden Identitätsrkk. angegeben. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265 [1927]. 720—23.) HARMS.

Zernik, *Neue Arznei- und Geheimmittel. Agarol* (W. R. WARNER & Co., G. m. b. H., Berlin O 17): homogene Emulsion aus Agar-Agar, Paraffin, liqu. u. Phenolphthalein. Abführmittel. — *Nervenheil-Rigeoval* (Apotheke zum Ritter St. GEORG, Breslau V): wss. konz. Auszug aus Baldrian mit kleinen Zusätzen von Hypnoticis (Medinal u. a.) u. Exzitantien (campherartige Körper). (Dtsch. med. Wehschr. 54. 20—21.) HARMS.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel. Antiknesin-Watte* (WOORTMANN & MÖLLER, Hamburg): Sublimatwatte zu Waschungen bei Juckreiz, besonders am After. — *Berlan* (Rudit-Ges. Dr. RUDZICK u. DITTRICH, Berlin S 59): gelblich weißes Pulver mit ca. 70% Ca-Salzen (phosphormilchsaures u. glycerinphosphorsaures) u. Zusätzen von peptonisiertem Fe u. J. Gegen Bleichsucht u. Unterernährung. — *Asthma-Berlan* (Darst. d. ers.) enthält neben den genannten Ca-Salzen Spuren von Coffein u. Campher, sowie geringe Mengen Br- u. J-Salze. Soll krampfwidrig u. sekretionsfördernd wirken. —

Bromana (Reichs-Apotheke OTTO PAUL, Dresden-A.) enthält Baldriansäure-äthylester, Hexahydrothymol, Glycerinphosphorsäure, ERLENMEYERsche Bromsalze, Baldrianfluidextrakt, Schneeballbaumrindenfluidextrakt, Orangeblütenwasser, weißen Zuckersaft. Gegen Neurasthenie, nervöse Ermüdung, Schlaflosigkeit, nervöses Asthma. — *Calmitol* (Dr. SIDLER u. Co. G. m. b. H., Chem.-pharm. Präpp., Freiburg i. Br.) (vgl. C. 1925. I. 2246) besteht aus „weingeistig-äth. Öllsg. von Jodochlor-Kampferaldehyd, Menthol u. l-Hyoscin“. Fl. oder Salbe. Gegen juckende u. parasitäre Hautkrankheiten. — *Chenoposan* (Fabr. pharm. Präpp. KARL ENGELHARD, Frankfurt a. M.), amerik. Chenopodiumöl u. Menthol in Leimkapseln. Für Erwachsene je 0,5 g; für Kinder je 0,25 g des ersteren. Beigegeben: Tabletten aus Cascara Sagrada-Extrakt zum Abführen. Gegen Ascariden u. Ankylostoma. — *Citussin* (Schwanen-Apotheke, Worms a. Rh.): Natr. thymol. oxybenz. 5,0; Phenetid. citric. 2,0; Extr. Cocitan. fluid., Extr. Droser. fluid., Tet. Blattar. orient. ana 5,0; Sirup. Polygal. virgin. (Scnecg.) ad 100,0. Gegen Keuchhusten, Bronchial- u. Kehlkopfkatarrh. — *Euformal* (Medico G. m. b. H., Chem.-pharm. Fabr. Konstanz a. B.): Malzextrakt-Formaldehyd in Tablettenform. Antisept., linderndes u. schleiml. Mittel. Früher *Stoman-Tabletten* genannt. — *Gastronal Burow* (Dr. med. ROBERT BUROW, Wissenschaftl. biolog. Labor. f. angew. med. Chem., klin. Bakter. u. Pharmakol., Innsbruck): grauweißes Pulver, in W. teilweise mit alkal. Rk. l. Angeblich katalysator. aktivierte alkal. Fermentkohle (Carbenzym). Gegen Ulcus. — *Hust-Elman* (HANDKE u. BORRMANN, Chem.-pharm. Präpp., Magdeburg-Neustadt): Hustenbonbons mit Eucalyptus, Menthol- u. Thymianzusätzen. — *Jodprotasin* (Troponwerke DINKLAGE u. Co., Köln-Mülheim), organ. J-Präp. (mit 4% J) zur parenteralen Verabfolgung (intramusculär, intravenös). Ampullen zu 2,5 cem. Bei Bronchialasthma, Gelenkentzündungen, Arteriosklerose, Lucs). — *Livskraft*, richtig f. Lioskraft. — *Methylit* (Loewen-Apotheke, Magdeburg-Neustadt): Vasoliment. salicylic. et Sinapis, Extr. Caps., Hyoscyami, Camphor., Menthol, Chfl. u. einer organ. Salicylsäureverb. Bei Gicht, Hexenschuß, Neuralgien usw. *Methylit-Balsam*: dieselben Bestandteile in Salbenform. *Methylit-Tabletten* (Darst. ders.): Codein. phosphor., Acid. phenyleinchon., Lith. acetylsalicyl., Pyrazol. dimethylamino-phenyldimethyl. — *Neda-Früchtewürfel* (auf der Packung: Neda-Früchteölmwürfel) (EDUARD PALM, Fabr. chem.-pharm. Präpp., München 23): Zusc. nicht angeben. Erkennbar sind Feigen in großen würfelförmigen Stücken. Laxans. — *Neda-Wund- und Heilsalbe*, *St. Jakobsbalsam* (Darst. ders.): Past. Zinci salic., Balsam. peruv., Empl. Plumb., Liq. Alumin. acetic. mit Pankreas. Früher (vgl. C. 1926. II. 169) als Universal-Heilsalbe St. Jacobs-Balsam Neda. Bei Hautausschlägen, Wunden, offenen Beinen usw. — *Neo-Saprovitan* (Sächs. Serum-Werk A. G., Dresden A 1) unterscheidet sich von Altsaprovitan (vgl. C. 1926. II. 2614) durch das Fehlen des Milchpyocyaneus u. des saprophyt. Colistammes. Es ist ein „Bakterienciweißgemisch mit experimentell ausgewählten, lebenden Saprophyten“. Stärke A (schwächer) für die interne u. allgemeine Medizin, Stärke B (stärker) für neurolog. u. psychiatr. Fälle. Beide Stärken in je 2 Serien. Applikation: intravenös. — *Ovowop* (S. 719) mit Ovarialhormonzusatz wird hier als „Ovowop mit Einheiten“ bezeichnet. — *Perprotasin* (Troponwerke DINKLAGE u. Co., Köln-Mülheim): Milchproteinpräp. im Sinne der unspezif. Reiztherapie mit Strychninzusatz. (Je cem 0,00012 Strychninnitrat: Stärke I., 0,0007 Strychninkakodylat: Stärke II.) Ampullen mit 1 bzw. 5 cem. Intramusculär u. intravenös in der Augenheilkunde. — *Pitraphorin* (C. A. F. KAHLBAUM, Chem. Fabr. G. m. b. H., Abt. Organ-Präpp. Dr. FREUND u. Dr. REDLICH, Berlin N 39): fl. Extrakt aus d. Infundibularteil tier. Hypophysen. 1 cem = 4 VOEGTLIN-Einheiten. Bei sek. Wehenschwäche in der Austreibungsperiode, bei Uterusatonie nach der Geburt, Kollapszuständen usw. — *Pöschol* (EDUARD PALM, Fabr. chem.-pharm. Präpp., München 23): Gemisch aus Borsäure, Lsg. von Kresol in kresolsaurem Na., Mentholkampfer u. Phenylsalicylat nach Dr. med. PÖSCHEL. Heil- u. Vorbeugungsmittel gegen Schnupfen. Auch als Salbe (*Pöschol-Schnupfencreme*). Für Heufieberkranke mit Zusatz von Benzoepulver u. Chinin. — *Rhodan-Calcium-Diuretin* (KNOLL u. Co., Chem. Fabr. A. G., Ludwigshafen a. Rh.): Tabletten mit je 0,5 g Calcium-Diuretin u. 0,1 g K-Rhodanid. Gegen Hypertonie. — *Spirobismol solubile S. S.* (Chem.-pharm. A. G. Bad Homburg): durch Lecithinzusatz bewirkte Auflösung von Wismutchininjodid in Öl. Je cem 0,03 Bi, 0,075 J u. 0,045 Chinin. Zur intramusculären Injektion (Glutäen) bei allen Stadien der Lues. — *Torpidin-Salbe* (Apotheker SCHNÜTTGEN, Eschweiler (Kreis Aachen): hellgrüne Salbe mit 10% eines

Auszuges der ganzen, frischen, blühenden *Echinacea angustifolia*, 0,5% SiO_2 ; 0,1% $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ u. 0,5% Bismutylnitrat in leicht resorbierbarer Salbengrundlage. — *Universal-Heilsalbe Gentarin*, hier f. *Gentarinsalbe* (S. 720). Hieß früher *Argentini*. — *Uronedal-Tabletten* (EDUARD PALM, F a b r i c h e m.-p h a r m. P r ä p p., München 23): im Stück (0,5 g): Hexamethylentetramin 0,25; Natr. phosphor., Natr. salicyl. ana 0,05; Extr. Valerian. 0,016, Extr. Uvae Ursi, Extr. Herniar. ana 0,02. — *Vitajodin* (Dr. JOH. DIETR. M. SCHEEL, Brunsbüttelkoog, Bez. Hamburg): „geschonter Auszug von Gerstenkeimlingen, Saft jodgedüngter Möhren u. biolog. geprüfter Lebertran“. Vitaminmittel gegen Rachitis, Skrofulose, Drüenschwellungen u. bei allgemeiner Körperschwäche, (Apoth.-Ztg. 42 [1927]. 1496—97.) HARMS.

Adr. Goudswaard, *Über die Bereitung und Haltbarkeit von Dakins Lösung*. 77 g etwa 60%ig. *Caporil* werden mit 400 ccm W. im Mörser abgerieben u. dann in einem Literkolben mit 77 g Na_2CO_3 (wasserfrei) geschüttelt (Prüfung auf völlige Ausfällung des Ca mit Na_2CO_3 -Lsg.) u. schließlich abgesaugt. Die Lsg. hält sich, auch in den Tropen, im Dunkeln gut. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indie 5. 15—19.) GROSZFELD.

John Howard Helfrich, Wheaton, Illinois, V. St. A., *Kosmetikum*. Es handelt sich besonders um Schminken u. Gesichtspuder. Die M. besteht im wesentlichen aus einem Farbstoffträger, Mineralöl, einem Bindemittel, das gepulvertes Gummiarabicum enthält, wobei der Farbstoffträger aus kieselsäurefreiem Talk, Kreide u. gelbem Ocker zusammengesetzt ist. (A. P. 1 655 869 vom 4/12. 1926, ausg. 3/1. 1928.) SCHÜTZ.

Émile Dunan und Maurice Fréjaques, Frankreich, Seine, *Poliermittel*. Man verwendet die gewöhnliche fabrikmäßig hergestellte *Titansäure* zum Polieren. Als Pulver, im gepreßten Zustand, gegebenenfalls in Mischung mit Wachs, Seife u. dgl. als Paste oder Pastillen oder in Fl. suspendiert, kann sie auch als *Nagelpoliermittel* dienen. (F. P. 631 672 vom 14/3. 1927, ausg. 24/12. 1927.) SCHÜTZ.

Mededeelingen van het rijksinstituut voor pharmaco-therapeutisch onderzoek. Leiden: A. W. Sijthoff 1927. Nr. 14. (S. 169—238.) 8°. f. 1.—

G. Analyse. Laboratorium.

A. V. Hill, *Ein einfaches Bad zur Herstellung einer konstanten Temperatur*. Um 2—31 W. mehrere Stdn. lang auf konstanter Temp. zu erhalten, füllt man sie in ein größeres DEWARsches Gefäß u. erwärmt sie durch einen Ni-Cr-Widerstand, der sich in einer mit Paraffinöl gefüllten Glasröhre befindet u. mit einer 12 V-Batterie verbunden ist, 1—2° über die Zimmertemp. Die Temp. des Bades wird durch den Lichtfleck angezeigt, der durch ein in das W. tauchendes u. mit einem Galvanometer verbundenes Widerstandsthermometer durch Reflexion eines Lichtstrahls von dem Galvanometerspiegel hervorgerufen wird, u. der durch Einschaltung passender Widerstände in den Heizstrom stets an derselben Stelle erhalten wird. Die Temp. kann auf diese Weise, falls sich die des Zimmers nicht plötzlich ändert, bis auf $\frac{1}{2000}^{\circ}$ konstant erhalten werden. (Journ. scient. Instruments 5. 24—25.) BÖTTGER.

W. Lowson, „*Fettige*“ *Büretten*. Normalsäurelsgg. enthaltende Büretten machen nach kurzem Gebrauch den Eindruck, als wären sie innen fettig, es bleiben kleine Flüssigkeitströpfchen an den Glaswänden oberhalb der Säurelsg. haften. Das kann vermieden werden, wenn der Standardsäurelsg. eine ganz kleine Spur Saponin zugesetzt wird. (Nature 121. 14. Leeds, Univ.) E. JOSEPHY.

E. V. Fasse, *Verbesserte Lichtquelle für Schmelzpunktsapparate*. Vf. konstruierte einen App., der eine exakte F.-Best. an trüben Tagen oder bei Nacht gestattet. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 252—53. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

A. Simon und W. Neth, *Vergleichende Untersuchungen über Angreifbarkeit und Verwendbarkeit moderner Filtriergeräte*. Die Materialprüfung von Jenenser Glasfrittentiegeln, Berliner- u. Haldenwanger-Tiegeln ergab, daß alle Tiegel nach anfänglicher Gewichtsabnahme gegen die üblichen Reagenzien in den analyt. in Betracht kommenden Konz. mit Ausnahme von h. Alkalilaugen genügend widerstandsfähig sind. Bei Laugen erwiesen sich Jenenser u. vor allem Quarztiegel als beständiger als Porzellanttiegel. Die Verwendung von Jenenser Tiegeln mit blauer Fritte ist nicht zu empfehlen. Haldenwanger Tiegel sind den einzelnen Reagenzien gegenüber, mit Ausnahme von Ammoniak, weniger widerstandsfähig als Jenenser u. Berliner Tiegel. Um Gewichtszunahmen zu vermeiden, muß bei Filtrationen von konz. H_2SO_4 u. NaOH gut nachgewaschen werden.

— Bezüglich der Filtrationsgeschwindigkeit wird festgestellt, daß Ultra- u. Quarzfilter langsam, Berliner Tiegel A bis C, Haldenwanger-, Glas- u. Pt-Filtriertiegel gleich schnell, u. Membranen u. Berliner Tiegel D am schnellsten filtrieren. — Aus den vergleichenden Unterss. u. quantitativen Analysen geht hervor, daß sich zur Best. schleimiger Ndd., wenn Glühen erforderlich ist, Membranen u. Berliner Porzellantiegel D am besten eignen. Für fein kristallisierende u. schnell filtrierbare Ndd. sind jedoch sämtliche Porzellanfritten verwendbar. Die Best. schmieriger Ndd., wie CuS, kann in allen Porzellanfritten vorgenommen werden. Am besten eignen sich nicht völlig glasierte, poröse Porzellanfritten. — Für Ndd. wie AgCl, die nicht gegläht zu werden brauchen, sind die durchsichtigen Jenenser Fritten vorzuziehen, besonders wenn es sich um alkal. Reagenzien handelt. Ultratiegel können ohne Kollodiummembran vorteilhaft bei grobdispersen Solen benutzt werden. — Durch Auswaschen schleimiger, schwer filtrierbarer Ndd. mit vorfiltriertem W. lassen sich die quantitativen Bestst. bedeutend abkürzen, so daß man am besten stets mit vorfiltrierten Fl. auswäscht. (Chem. Fabrik 1928. 41—49. Stuttgart, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

Z. v. Marikovsky, *Kombinierter Scheidetrichter*. Der *Scheidetrichter* ist eine Kombination von 2 einfachen Scheidetrichtern, deren birnenförmige Teile durch einen mit doppelten Bohrungen versehenen Hahn abgesondert sind. Je nach der Lage des Hahnes steht die obere Birne entweder mit der unteren oder mit dem Abflußrohr in Verbindung. Die Birnen sind mit Stopfen versehen, die zu engen Röhren ausgezogen u. am Ende hakenartig zurückgebogen sind. Bei entsprechender Lage der Stopfen kann das Innere der Birnen durch diese Röhren mit der Außenluft in Verbindung gebracht werden, wodurch das Herablassen der Fl. in die untere Birne zwecks erneuter Extraktion ermöglicht wird. (Chem.-Ztg. 52. 73. Budapest, Chem. u. Nahrungsmitteluntersuchungsinst.) SIEBERT.

V. Schwarzkopf, *Ein neuer Laboratoriumsrührer*. Der Rührer stellt ein Scherengitter dar, das durch Hoch- oder Zurückziehen eines mit einer Stellschraube versehenen Stabes für jede Gefäßform u. jede Fl.-Menge die geeignete Form erhalten kann. Er kann in zusammengeklapptem Zustand auch in enghalsige Kolben eingeführt werden; die Durchlöcherung der Flügel bedingt eine intensive Durchmischung. (Chem.-Ztg. 52. 73. Hamburg.) SIEBERT.

H. G. Bos, *Die Disperso-Elektrizität. I. Messungen mit einem neuen Gerät, dem Disperselometer*. Beschreibung u. Abb. des Gerätes zur Messung der Disperso- (Ballo-, Wasserfall-, Zerstäubungs-) Elektrizität, mit dem das Potential des Zerstäubers, die Dispersionszeit, der Dispersionsdruck u. das *Dispersel*, nämlich der Optimumwert, den das Potential erreicht oder zu erreichen strebt, ermittelt werden kann. Verss. mit W., W.-NaCl, W.-Chloralhydrat, Leitungswasser, Gasolin u. Gasolin-A. Eine Fl. gab immer dispersoelekt. Potentiale u. Dispersel von gleichen Vorzeichen, wenn die Dispersion u. elektr. Felder in der Dispersionsröhre von einfachem Charakter waren. Bei Emulsionen änderte sich bei zunehmendem Druck bisweilen das Vorzeichen, vermutlich bedingt durch die disperse Phase. Ein Zerstäuber aus Messing lieferte gleiche Ergebnisse wie ein solcher aus Eisen. (Chem. Weekbl. 25. 66—72. Delft, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

—, *Analysen-Ultra-Lampe nach Dr. Ing. F. W. Müller, Essen*. Beschreibung einer *Analysenultralampe*, die eine Kohlenbogenlampe mit besonderen, Fe- u. Wolframhaltigen Kohlen benutzt, welche eine außerordentlich reiche Ultraviolettquelle darstellen mit nahezu kontinuierlichem Spektrum. Die Zündung des Bogens ist durch einen einfachen Hebelmechanismus leicht zu erreichen. Sämtliche Teile des Brenners sind leicht zugänglich, u. das Auswechseln der Kohlen ist leicht zu bewerkstelligen. Das angewandte Beobachtungsrohr ermöglicht eine Unters. bei Tageslicht. Die Lampe wird für Gleich- u. Wechselstrom geliefert. (Chem.-Ztg. 52. 37—38.) SIEBERT.

Ernst Lau, *Fortentwicklung der interferenzspektroskopischen Methoden*. Außer durch Versilberung der einen Seite einer LUMMER-GEHRCKE-Platte läßt sich eine Erhöhung des Auflösungsvermögens auch durch eine Kombination zweier LUMMER-GEHRCKE-Platten erreichen, die näher beschrieben wird. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 537—40. Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanst.) R. K. MÜLLER.

Karl Schaum, *Über heterochrome Photometrie an Körperfarben*. Vf. berichtet von orientierenden Verss. auf dem Gebiete der heterochromen *Photometrie*. Die Messungen werden teils mit einem Bankphotometer mit Hilfe eines modifizierten LUMMER-BRODHUN-Würfels (vgl. GROSCKURTH, Marburger Dissertation [1910]) durchgeführt, teils mit dem OSTWALDSchen Spaltphotometer. Die so erhaltenen Helligkeitswerte

werden mit den Helligkeitswerten verglichen, die durch spektralphotometr. Messung von Reemissionskurven unter Heranziehung der Empfindlichkeitsfaktoren erhalten wurden: Die Übereinstimmung ist wenig befriedigend, was in erster Linie auf die Ungenauigkeit der Reemissionsmessungen in den lichtschwachen Spektralgebieten zurückgeführt wird. Spaltphotometer-Messungen ergaben bei 15 Einzelbeobachtungen eine mittlere Abweichung von 0,5—0,75% vom Mittelwert. Erhebliche Abweichungen zwischen verschiedenen Vers.-Reihen sind auf verschiedene „Stimmung“ des Schapp. zurückzuführen, welche das Urteil über „Ununterscheidbarkeit“ u. über den Sinn der „Ebenunterscheidbarkeit“ beeinflusst. Für die Behandlung mancher Probleme, die von individuellen Beobachtungsunterschieden unabhängig sind, ist es ausreichend, wenn für einen einzelnen Beobachter ein ausreichender Grad von Reproduzierbarkeit heterochromer Messungen erreicht wird. (Ztschr. physikal. Chem. 131. 226—36. Gießen, Physik.-chem. Inst.)

LESZYNSKI.

Naotsuna Kanô, *Über die konduktometrische Titration von Kieselfluorwasserstoffsäure*. Als Elektroden zu dieser konduktometr. Best. werden zwei geeignete parallele Platinbleche angewendet. — Als Lsg. empfiehlt der Vf. — zum ersten Male für diese Art von Titration — eine nicht rein wss., sondern eine durch Zusatz von A. hergestellte. In der alkoholhaltigen Lsg. ist die Hydrolyse ohne Wrkg., während bei der üblichen Art der Titration die Hydrolyse eine erhebliche Fehlerquelle bildet, besonders, wenn als Standardlsg. NaOH angewendet wird. Die die hydrolyt. Zers. verhindernde Wrkg. des A. wird durch die Titrationskurven klar dargetan. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 895—900.)

BLOCH.

Naotsuna Kanô, *Über die Brauchbarerhaltung von Stärkelösung*. Als Mittel, um Stärkelsg. für die jodometr. Titration brauchbar zu erhalten, wurden geprüft: A., Ä., Aceton, Campher, Toluol, Phenol, Chloroform, Glycerin, Naphthalin, Schwefelkohlenstoff u. Salzsäure. Am zuverlässigsten erwies sich einerseits HCl (0,5 ccm 2-n. HCl auf je 50 ccm Stärkelsg.) für Titrationsen, die in saurem Mittel ausgeführt werden, andererseits CS₂ (einige Tropfen zu je 50 ccm Stärkelsg.) für in neutralem Mittel zu vollziehende Titrationsen. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 861—64.)

BLOCH.

Saburō Ishimaru, *Über die Brauchbarerhaltung normaler Oxalsäurelösungen und über das Ablesen von Büretten*. Geprüft wurden aus reiner Oxalsäure, sowohl wie auch aus Präparaten des Handels hergestellte Lsgg. mit u. ohne Zusatz von Schwefelsäure als Präservativ, entsprechend TREADWELL (Lehrbuch d. analyt. Chemie. 7. Aufl. II. 499) u. RIEGLER (Ztschr. analyt. Chem. 35 [1896]. 522). Es wurde gefunden, daß n. Oxalsäurelsgg. stets vor dem Licht sorgfältig mittels schwarzen Papieres abgeschlossen werden sollten. Der Zusatz von H₂SO₄ ist nicht nur unnötig, sondern sogar schädlich, weil er die Zers. der in einfachen farblosen Reagenzienflaschen aufbewahrten Lsgg. beschleunigt. — Um beim Ablesen von Büretten Parallaxfehler zu vermeiden, empfiehlt sich, nachstehend beschriebene kleine Vorr. anzuwenden. Ein Stückchen Visitenkartenpapier von 2 cm × 8 cm wird mit einem Stückchen schwarzen Glanzpapiers, 1,5 × 8 cm, teilweise bedeckt. Dann wird ein Plättchen aus durchscheinendem farblosem Celluloid von genau der gleichen Größe wie das Glanzpapier durch zwei Papierklauen (Ösen) auf dem Kartenblättchen befestigt, so daß die Ränder des Glanzpapiers u. Celluloids vollkommen in eine Grenzlinie zusammenfallen. Zwischen diesen beiden wird die Bürette eingeschoben. Verschiebt man die kleine Vorr., bis der Meniscus die Grenzlinie zu berühren scheint, dann ist die Ablesung überaus leicht u. genau. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 865—72.)

BLOCH.

N. Schoorl, *Oxalsäure und Adipinsäure als Urterstoffe*. Gegenüber VAN VOORST (C. 1928. I. 1073) weist Vf. auf die Vorzüge der kristallisierten Oxalsäure hin, die sich leicht rein u. feinpulverig erhalten läßt, wenn man die wasserfreie Säure in einer Umgebung mit geeigneter Wasserdampfspannung (0,60—0,80) einige Tage aufbewahrt, wobei sie das Hydrat C₂H₂O₄ · 2 H₂O, F. 99,4°, bildet. Ein Nachteil der Adipinsäure ist ihre geringe Löslichkeit in W. (1,44% bei 15°). — Hierzu bemerkt van Voorst, daß letzteres bei Verwendung von w. W. kein Nachteil sei. (Chem. Weekbl. 25. 73—74. Utrecht.)

GROSZFELD.

Elemente und anorganische Verbindungen

Shin'ichirō Hakomori, *Studien über katalytische Analyse*. 1. *Über die Bestimmung von Chlorsäure*. Die Rk. zwischen Chlorsäure u. Jodwasserstoffsäure wird außerordentlich beschleunigt durch die Ggw. von Ferroeisen. Diese katalyt. Wrkg. des Ferroeisens läßt sich mit Erfolg verwenden für die jodometr. Best. von Chlorat, welche so ohne

besonderen App. u. ohne Temp.-Erhöhung ausgeführt werden kann. Das reagierende System soll ein Gemisch sein, welches etwa 10% KJ, 3% MOHR'Sches Salz u. 3-n. HCl enthält, während die Menge des Chlorats etwa 0,05 g auf ein Gesamtvolumen von 25 ccm betragen soll. Zur vollständigen Oxydation sind etwa 10—15 Minuten nötig. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 881—88.) BLOCH.

H. M. Chiles, *Direkte Neblerisation von Kjeldahldigerierungen*. Nach Verss. des Vf. gestattet die Verwendung von Gummi arabicum-lsgg. als Schutzkolloid das direkte Neblerisieren der gewöhnlich benutzten Kjeldahlmischungen. Es ist möglich, viel höhere Konz. von NH_3 in Ggw. von relativ großen Mengen Alkalisulfaten zu neblerisieren, als dies nach den gewöhnlichen Methoden selbst in Abwesenheit fremder Salze möglich ist. Es gelingt so das Neblerisieren von 20 mg Stickstoff per 100 ccm der schließlichen Lsg. u. dies in Ggw. von 5—8 g wasserfreiem Na- oder K-Sulfat. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 217—21. Champaign [Ill.].) KINDSCHER.

Louis Jordan und James R. Eckmann, *Gase in Metallen*. III. *Die Bestimmung von Stickstoff in Metallen durch Schmelzen im Vakuum*. (II. vgl. C. 1926. I. 2025.) Vff. haben den sowohl als Nitrid, wie elementar in Metallen enthaltenen Stickstoff bestimmt, indem sie die Metalle im Vakuum schmolzen u. die entweichenden Gase mit Calciumdämpfen absorbierten. Dazu benutzten sie die abgebildete Apparatur (Fig. 4). Ein 2 g schweres Stück reines Ca wird in das Eisenrohr B gelegt, welches im Ver-

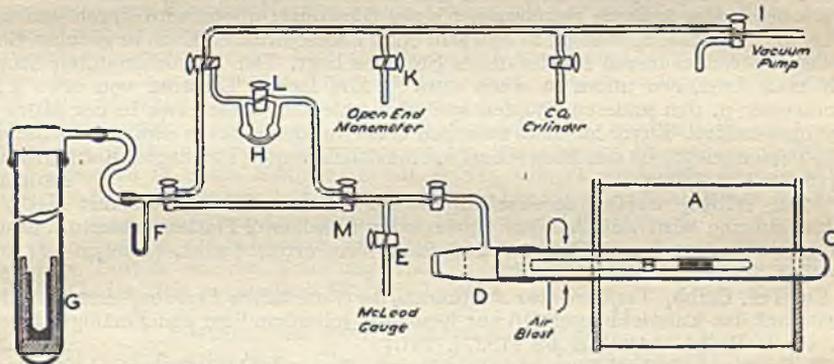


Fig. 4.

dampfungsrohr C liegt, so daß sich das Ca im Zentrum des Heizraumes A befindet. Dann wird Rohr C bei D an die Vakuumsleitung angeschlossen u. nach Evakuierung bis auf 0,02 mm der Heizstrom angestellt. Damit die Ca-Dämpfe nicht aus dem erhitzten Rohr entweichen, wird gegen das aus dem Heizraum herausragende Ende kalte Luft geblasen. Nach etwa 20 Min. langem Erhitzen auf 760—780° wird Hahn L geschlossen. Das Capillarrohr bei H ist durch einen Öltropfen verschlossen, welcher eventuelle Druckverschiedenheiten anzeigt. Wenn das Ca zu verdampfen beginnt, bewegt sich der Tropfen gewöhnlich nach dem Verdampfungsrohr zu. Dann wird Hahn M geschlossen. Leitung MF u. Behälter G sind schon vorher evakuiert worden u. werden mittels der Hähne M u. F mit C verbunden, sobald darin der Druck auf 0,02—0,03 mm heruntergegangen ist. (E, K u. der Ansatz bei F deuten Druckmesser an.) Das zu untersuchende Metall wird in G geschmolzen u. die entweichenden Gase werden von den Ca-Dämpfen augenblicklich absorbiert. Die Absorption ist meist in 1 Stde. beendet. Nun wird die Heizung in A abgestellt u. das in CO_2 , welches durch Hahn J eingelassen wird, abgekühlte Rk.-Prod. wird in verd. HCl gel., wobei das Calciumnitrid in eine Ammoniumverb. übergeht. In letzterer läßt sich der Stickstoff leicht bestimmen, indem man mit NaOH destilliert u. das entweichende NH_3 in vorgelegter H_2SO_4 von bekanntem Gehalt auffängt. Rücktitration mit $\frac{1}{100}$ -n. NaOH-Lsg. zeigt die verbrauchte H_2SO_4 u. somit die ursprünglich im Metall vorhandene N-Menge an. — Es wurden zunächst blinde Verss. ausgeführt, um die Reinheit der Reagenzien zu prüfen. Darauf wurden Gasmische von bekannter Zus. analysiert, wobei einwandfreie Resultate erzielt wurden. Einige Nitride wurden nach der beschriebenen u. nach der bisher üblichen Methode untersucht, nach welcher das zu untersuchende Metall in Säure gel. u. in der Lsg. der Stickstoff bestimmt wurde. Dabei wurden für Aluminium-,

Zirkon- u. Chromitrid gleiche Werte erhalten. Beim Siliciumnitrid, Titanitrid u. Vanadiumnitrid ergab die Vakuumerschmelzmethode einen höheren N-Geh. Auch bei einigen Eisen- u. Stahlsorten wurden nach derselben höhere Werte erhalten als nach der Lösungsmethode, durch die elementarer, von den Metallen adsorbierter Stickstoff ja nicht erfaßt wird. (Dpt. Commerce, Scientif. Papers Bureau Standards. 22 [1927]. No. 563. 19 Seite Sep.)

WINKELMANN.

Suetarô Kikuchi, *Über die Wirkung der Adsorption von Zinnsulfiden auf die Bestimmung der phosphorigen Säure*. Nach LORD (C. 1919. IV. 560) wird bei der Best. von Phosphorsäure, wenn vorher Zinn als Sulfid abgeschieden worden war, ein beträchtlicher Verlust konstatiert. Der Vf. ist der Ansicht, daß dieser Verlust einer Adsorption durch Stannosulfid zuzuschreiben ist, denn es wurde gefunden, daß die Größe dieses Verlustes proportional ist der Konz. des Zinns, nicht aber der Konz. der Phosphorsäure. Stannosulfid adsorbiert keine Phosphorsäure u. beeinflusst deren Best. daher nicht. Deshalb empfiehlt es sich bei Best. der Phosphorsäure in einer Lsg., welche Zinn enthält, dieses zuvor als Stannosulfid zu fällen u. abzufiltrieren. Dann kann das übliche gravimetr. Verf. der Phosphorsäurefällung angewandt werden. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 889—94.)

BLOCH.

J. R. Stubbs, *Erzeugung eines einheitlichen Fleckens bei der Gutzeitschen Probe auf Arsen*. Um einheitliche scharf abgegrenzte Flecken zu erhalten, verfährt Vf. wie folgt: 2 kon. Korkstopfen von etwa 1 Zoll Durchmesser werden zentral durchbohrt, entsprechend dem äußeren Durchmesser eines Glasrohrs; dieses wird durch den einen Korkstopfen hindurchgestoßen, so daß sein eines abgeschliffenes Ende in gleicher Ebene mit der unteren kleineren Fläche dieses Stopfens liegt. Den so vorbereiteten Stopfen preßt man dann von unten in einen etwa $\frac{3}{4}$ Zoll langen Glasring von etwa 1 Zoll Durchmesser u. den anderen Stopfen von oben, bis sich beide etwa in der Mitte des Glasringes treffen. Zuvor hat man zwischen beide auf den unteren Stopfen eine Scheibe HgCl_2 -Papier gelegt, die den Ring scharf u. einheitlich zeigt. (Vgl. nachf. Ref.). (Analyst 52 [1927]. 699—700.)

RÜHLE.

John White, *Springfederverschluß des Gutzeitschen Rohres*. Die mit HgCl_2 getränkte Scheibe wird mittels einer Springfeder zwischen 2 Platten geklemmt, ähnlich wie das von STUBBS (vorst. Ref.) auf einfachere Weise erreicht wird. (Analyst 52 [1927]. 700—01.)

RÜHLE.

Cecil H. Cribb, *Verfahren zur Ausführung der Gutzeitschen Probe auf Arsen*. Anderer Aufsatz auf das Entwicklungsgefäß zur Erzielung scharfrandiger gleichmäßiger Flecken (vgl. vorst. Ref.). (Analyst 52 [1927]. 701.)

RÜHLE.

E. Guérin, *Nachweis von Arsen mit dem Bougaultschen Reagens in Gegenwart von Selen*. Zum Nachweis von As neben Se mittels des BOUGAULTSchen Reagens muß letzteres vorher entfernt werden, wobei sich Vf. eines von DENIGÈS (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 59; C. 1916. II. 487) angegebenen Reagens bedient (10 g Mercuronitrat, 10 ccm HNO_3 (D. 1,39) u. 100 ccm dest. W.). Der Se-Geh. muß mindestens $\frac{1}{1000}$ betragen. Die Hauptmenge des Hg wird durch HCl entfernt, aus dem Filtrat das As mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt, letzteres in HCl gelöst u. das As darin mit BOUGAULTS Reagens nachgewiesen. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 65 [1927]. 152—57. Bordeaux, Faculté de méd. et de pharm.)

HARMS.

Naotsuna Kanô, *Über die Bestimmung von Übermangansäure und arseniger Säure*. Die bisher bekannten Verff. zur Best. dieser beiden Säuren werden kritisiert u. ihre Fehler, besonders die der REICHARDSchen Methode (beschrieben in CLASSENS „Ausgewählten Methoden“), werden aufgezählt. Nachstehende Abänderungen werden empfohlen. Best. der arsenigen Säure: Zu einer angesäuerten Arsenitlsg. fügt man einen Überschuß von Permanganat, entfärbt die Lsg. mit H_2O_2 u. titriert dann mit Kaliumpermanganat. Ein befriedigendes Resultat erhält man auch, wenn man einen Überschuß von Permanganat zuerst zu einer alkal. Arsenitlsg. fügt, das Gemisch mit Schwefelsäure u. H_2O_2 behandelt u. schließlich mit Kaliumpermanganat titriert. — Best. der Übermangansäure. Permanganat fügt man zu einem Überschuß von alkal. Na-Arsenitlsg., behandelt das Gemisch mit HCl u. KJ u. titriert nach Zusatz von NaHCO_3 jodometr. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 873—80.)

BLOCH.

Jacob Papish und L. E. Hoag, *Der Nachweis von Uran durch ein Photoluminescenz-Verfahren*. Vf. arbeiten ein Verf. aus, nach dem die Fluorescenz-Aktivierung durch U zum Nachw. dieses Elementes benutzt wird (vgl. NICHOLS u. SLATTERY. C. 1926. II. 1374). Die Ggw. von Spuren des U (bis zu Konz. von 10^{-7}) kann in festen

Lsgg. aktivierend wirken. Bei Anregung mit Strahlen des Bereiches λ 3300 bis 3850 zeigte NaF nach Zusammenschmelzen mit U-halt. Material eine citronengelbe Fluorescenz. Von zahlreichen untersuchten anderen Elementen erwies sich nur Nb als Aktivator. Unter den gleichen Vers.-Bedingungen war die durch Nb aktivierte Fluorescenz zwar schwächer u. lag weiter im Grün, ließ aber doch den U-Nachweis als nicht eindeutig erscheinen. Bei Verwendung von KF als Lösungsmittel ist die Fluorescenz bei Aktivierung mit U schwächer, der Nachweis wird aber eindeutig, da in diesem Falle Nb nicht aktivierend wirkt. Bei Verwendung von NaF u. bei Anregung durch einen größeren Spektralbereich (kondensierter Fe-Bogen ohne Filter) ist der Nachweis ebenfalls eindeutig, da U die charakterist. gelbe Fluorescenz, Nb eine blaßblaue Fluorescenz gibt. Da die Aktivierung nur bei den einfachen, nicht bei komplexen Fluoriden auftritt, andererseits diese Komplexe die Aktivierung der Alkalifluoride nicht hindern, ist bei Ggw. solcher Stoffe, die mit den Alkalifluoriden Komplexe bilden, ein Alkalifluorid-Überschuß zu verwenden. Die beschriebene Methode gewinnt an Bedeutung durch die Unmöglichkeit, U mit Hilfe seines Emissionsspektrums nachzuweisen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13 [1927]. 726—28. Ithaca, Cornell-Univ.) LESZYNSKI.

R. Burstein, *Über die Titration nach Fajans. II. Mitt. Bestimmung des Mercurions und Bromions.* (I. vgl. C. 1927. II. 1376; s. auch C. 1928. I. 229.) Zur Best. des Bromions nimmt man mit der Pipette 25 ccm der KBr-Lsg., fügt einige Tropfen des Indicators (alizarinsulfosaures Natrium) zu u. titriert mit der HgNO₃-Lsg. Beim Äquivalenzpunkt erfolgt scharfer Umschlag von Gelb nach Rotviolett. — Bei Best. des Hg wird zu der zu untersuchenden Lsg. ein Überschuß von KBr-Lsg. gegeben u. dann mit einer HgNO₃-Lsg. bekannten Titors zurücktitriert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 325—26. Moskau, KARPOV-Inst. f. Chemie.) BLOCH.

K. J. Holtappel, *Analyse von Jodkupfer.* 5 g der Verb. wird mit W. zu einem Brei verrieben u. dann mit Zn-Staub vermischt, quantitative Umsetzung zu ZnJ₂, das nach Lösen in W. nach KOLTHOFF mit AgNO₃ titriert wird. Zur Best. des Cl werden 2 g CuJ wie vorhin mit Zn behandelt, aus der Lsg. das J durch HNO₂ u. Kochen vertrieben u. dann das Cl als AgCl ermittelt. (Pharmac. Acta Helv. 5. 19—21.) GD.

W. R. Schoeller, *Digallussäure als Reagens für Erdsäuren.* Es zeigt sich, daß Digallussäure Tannin bei der Trennung von Ta von Nb durchaus ersetzen kann. (Vgl. C. 1927. II. 2621.) (Analyst 52 [1927]. 702.) RÜHLE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Millot und A. Giberton, *Über die histologische Verwendung der mit Formol konservierten Teile zwecks Hervorhebung der Fette.* Formol verhindert nicht, daß das Fett in den damit behandelten Organen sich stark verändert. Schon nach 3 Wochen treten starke Veränderungen ein: starke Verminderung der Fettkörper, des Neutralfettes u. der Lipide, bis zum völligen Verschwinden, dagegen Auftreten von freien Fettsäuren. Diese Beobachtungen wurden an verschiedenen Objekten gemacht, Fischlebern, Lebern von Säugetieren, wie Katzen, Hunden. Nur die Schnelligkeit der Umwandlung hängt von der Tierart ab, so verändern sich Fischlebern am schnellsten. Chem. Ursachen kann diese Veränderungen nicht haben, angenommen wird, daß ein Ferment, eine Lipase, sie verursacht, die wirksam ist, trotz der Anwesenheit von Formol. Diese Vermutung wird gestützt durch die Beobachtung, daß bei 35—40° die Umwandlung schneller geht als bei gewöhnlicher Temp. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1674—75. Histolog. u. chem. Lab. d. med. Facultät.) REWALD.

A. Slosse, *Mikrobestimmung des Glykogens.* 0,5 g des Organs werden, nachdem sie vorher in einen feinen Brei verwandelt sind, in ein Zentrifugenglas gebracht u. schnell gewogen. Dazu kommen 1 ccm 60%ig. KOH, die vorher erhitzt worden sind; dann stellt man das Ganze in das kochende Wasserbad. Nach 3 Stdn. fügt man 4 ccm H₂O dest. zu u. läßt erkalten. Nachher fügt man 10 ccm 95%ig. C₂H₅-OH hinzu u. fällt das Glykogen aus. Nach 12 Stdn. zentrifugiert man. Der Nd. wird nochmals mit Alkohol bis 60% behandelt u. zentrifugiert. Die Waschung wird noch 2-mal wiederholt. Zuletzt wäscht man mit Alkohol von 95%. Das Glykogen wird dann mit 10 ccm w. H₂O gel. u. 0,67 ccm HCl (spezif. Gewicht 1,175) zugefügt. Während 1 Stde. läßt man das Gemisch im sd. Wasserbad verschlossen. Man neutralisiert mit 0,45 ccm 60%ig. NaOH, füllt das Vol. auf 15 ccm auf u. bestimmt die Dextrose nach HAGEDORN-JENSEN in einem aliquoten Teil des Hydrolysats. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1810—12. Brüssel, Inst. SOLVAY.) REWALD.

Leo Soep, *Der Nachweis einer Färbung mit dem Farbstoffe des Sandelholzes*. Vf. hat zunächst den Farbstoff rein dargestellt, indem er einen alkoh. Auszug des Holzes mit bas. Pb-Acetat behandelte; die Filtrate von dem Nd. waren ganz farblos; der violette Nd. des Pb-Salzes des Farbstoffs wurde mehrmals mit h. A. gewaschen, dann mit verd. H_2SO_4 behandelt u. filtriert. Beim Einengen des Filtrats schied sich der Farbstoff rotbraun, ll. in A. aus. Er wurde noch wiederholt aus absol. A. u. anschließend aus verd. Essigsäure umkrystallisiert u. wurde dabei in kleinen blutroten Nadelchen erhalten. Vf. hat damit verschiedene Rkk. angestellt, die zum Nachweise dieses Farbstoffs dienen können, u. sein Verh. in alkoh. Lsg. im Spektroskop untersucht. Damit ist es gelungen, den Sandelfarbstoff in einer damit versetzten Sauce leicht nachzuweisen. (Analyst 52 [1927]. 696—99.) RÜHLE.

Oct. Coquelet, *Colorimetrische Mikrobestimmung der Gallensalze*. Bestimmung im reinen Zustande: 0,50 cem der alkoh. Lsg. der Salze oder der Gallensäuren werden mit 0,10 cem einer 1%ig. alkoh. Furfurolsg. versetzt. Dazu kommt langsam aus einer Mikrobürette 0,5 cem konz. H_2SO_4 derart, daß der Alkohol u. die Säure sich überschichten, ohne sich zu mischen. Man behandelt das Vergleichsobjekt in gleicher Weise. Dann mischt man schnell den Inhalt der Tuben u. fügt sofort 5 cem eines Gemisches aus 100 Tln. $CHCl_3$ u. 40 Tln. Alkohol hinzu. 10 Minuten danach nimmt man die colorimetr. Messung vor. Bestimmung der Gallensalze in der Galle. Das wichtigste ist die Trennung des Cholesterins von den Gallensalzen. Man muß eine Menge Galle anwenden, die 0,5—2 mg Salze enthält u. aliquote Teile nehmen, um 2 bis 3 Parallelbestst. zu machen. Aus der Gallenblase nimmt man 0,05—0,1 cem, aus der Fistelgalle oder aus Duodenalfistel 0,25—1 cem. Die Galle, wenn notwendig vorher gel., wird zuerst mit Äther unter gleichzeitiger Anwesenheit von 5% NaOH geschüttelt, um eine alk. Rk. zu erzielen. Die wss. Paste wird dekantiert u. im Wasserbad getrocknet, nachdem sie vorher mit Oxalsäure fast neutralisiert ist. Der Rückstand ist 10 Min. mit trockenem $CHCl_3$ extrahiert u. 2-mal mit $CHCl_3$ gewaschen. Die vereinigten $CHCl_3$ -Auszüge werden bei niedriger Temp. getrocknet. Der Rückstand wird in einer bestimmten Menge Alkohol gel. u. mit 0,5 cem dieser Lsg. wird die Furfurol- H_2SO_4 -Rk. ausgeführt. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1815—18. Brüssel, Inst. d. Biochemie Solvay.) REWALD.

Manual G. Jauregui, *Die biologische Prüfung von Aconit*. Vf. konnte bestätigen, daß die von der Pharmakopoe der U. S. A. vorgeschriebene Meerschweinchen-Methode zur Prüfung von *Aconitin* bei sorgfältiger Ausführung gleichmäßige Resultate gibt. Intravenöse Injektion bei Morphin-, Chloreton- oder Ätheranästhesie ergab bei Hunden u. Katzen ungleichmäßige Werte für die letalen Dosen. Wurde dagegen Ä. in die Bronchien insuffliert u. künstliche Atmung unterhalten, so wurde gute Übereinstimmung erzielt (0,000 000 053—0,000 000 060 g/kg Katze). (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 1045—52. Madrid.) HARMS.

H. R. Watkins und **S. Palkin**, *Der Alkaloidgehalt von Hyoscyamus und eine neue Bestimmungsmethode*. Es wird eine automat. Extraktionsmethode beschrieben (vgl. PALKIN u. WATKINS, C. 1927. II. 1179), nach welcher wesentlich höhere Alkaloidwerte erhalten wurden, als nach den Pharmakopöe-Methoden (z. B. 0,234% statt 0,056%). Das isolierte Alkaloid war dem Hyoscyamin in bezug auf mydriat. Wrkg. mindestens gleichwertig. Details der Methode u. Reinigung des Alkaloids siehe im Original. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 1039—44.) HARMS.

L. Magendie, *Praktische und schnelle Methode, das Morphin in den Zubereitungen des Codex zu bestimmen*. Die Methode des Vfs. beruht auf der von DENIGÈS (Compt. rend. Acad. Sciences 151. 1062 [1910]) gefundenen Farbrk. des Morphins beim Behandeln mit H_2O_2 u. $CuSO_4$, die er zu colorimetr. Bestst. heranzieht. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, die morphinhaltigen Lsgg. zu entfärben, was nur mit $Ca(OH)_2$ partiell gelang. Gleichzeitig wurde das Morphin dadurch gel. Nach dem ganz schwachen Ansäuern mit HCl wird das Filtrat so verd., daß in 1000 cem 0,50 g Morphin enthalten sind, was durch Vorverss. festgestellt wird. Nach Neutralisation der Fl. wird die DENIGÈSsche Rk. angestellt u. die Färbung im WALPOLESCHEN Block mit bekannten Farbtieffen verglichen. An Stelle der von DENIGÈS als Katalysator verwendeten $CuSO_4$ -Lsg. nimmt Vf. 50 cem 3%ig. $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ -Lsg. + 60 cem reiner HCl die intensivere Färbung gibt. Als Vergleichslsgg. dienen 1 u. 1,23%ig. Morphinchlorhydratlsgg. (letztere = 1% Morphin). Die Details der Anwendung auf Opiumpulver (1 g), -extrakt (0,20 g), -tinktur (6 cem) SYDENHAMSCHE Laudanum (6 cem), Tet. Opii benzoica (15 cem), Morphinsirup (10 cem) u. Morphinhydrochlorid zur Sub-

kutaninjektion (0,1 g) s. im Original. Die Methode hat den Vorzug der Billigkeit (die Zahlen in Klammern sind die benötigten Mengen) u. Konstanz ihrer Resultate. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 65 [1927]. 157—78. Bordeaux, Faculté de méd. et de pharm.)

HARMS.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Bruno Müller, *Eine neue Ölpumpenkonstruktion*. Beschreibung der WERNER-Ölpumpe für fl. Brennstoffe u. Öle, die die Fl. ohne zu spritzen in ruhigem, rundem Strahl auslaufen läßt u. nicht nachtropft. (Chem.-Ztg. 52. 72. Kiel-Friedrichsort.) SIE.

Salmony, *Schaltwaagen im Dienste von Industrie und Gewerbe*. Überblick über die Schaltwaagenkonstruktionen der Dinsc-Maschinenbau-A.-G., Berlin, Reickendorf-Ort, u. ihre Anwendung. (Chem.-Ztg. 52. 36—37. Berlin.) SIEBERT.

Hardebeck, *Ganzglas-Rotamesser*. Beschreibung zweier Ganzglas-Strömungsmesser für geringe Strömungsmengen. (Chem. Fabrik 1928. 32—33. Aachen.) SIEB.

Franz Meyer, *Die Premier-Kolloidmühle*. Beschreibung der Premier-Kolloidmühle u. Angaben über ihre Verwendungsmöglichkeit. (Chem. Fabrik 1928. 31—32. Dresden-Blasewitz.) SIEBERT.

—, *Ein neues Trocknungsverfahren*. Das System SCHILDE mit fortschreitender Luft-erhitzung u. geschlossenem Umlauf ist beschrieben. (Science et Ind. 11 [1927]. Nr. 165. 97—98.) SÜVERN.

—, *Kallextraktions-Apparat*. Abbildung u. Beschreibung eines App. der Vereinigten Lausitzer Glaswerke A.-G., Berlin, zur völlig k. Auslaugung des Extraktionsgutes. (Chem.-Ztg. 52. 73.) SIEBERT.

B. H. Dyer Co., Delaware, übert. von: **Frederick W. Sterling** und **Harry L. Crooker**, Philadelphia, *Aufbewahrung von auf chemischem Wege erzeugter Hitze* mittels einer unbeständigen, Krystallisationswärme enthaltenden Lsg. von Natriumacetat, CaCl₂ u. W. (46 $\frac{1}{2}$ %). (A. P. 1 656 366 vom 22/8. 1923, ausg. 17/1. 1928.) KAUF.

Otto Faust, Premnitz, Westhavelland, *Herstellung kolloider Lösungen* von organ. u. insbesondere anorgan. Stoffen, 1. dad. gek., daß vergorene Sulfitablauge, eingedickt oder nicht eingedickt, als Schutzkolloid verwendet wird. — 2. dad. gek., daß die benutzte Sulfitablauge vor oder nach dem Vergären gereinigt wird. — Dest. W. wird z. B. mit so viel eingedickter, neutralisierter, entkalkter, vergorener Sulfitablauge versetzt, daß es 50 $\frac{1}{2}$ % organ. Substanz (nach der Glühmethode) enthält. In diese Lsg. wird unter kräftigem Rühren gleichzeitig H₂S u. SO₂ eingeleitet. Es entsteht, besonders wenn man abkühlt, ein S-Sol von geringer Teilchengröße u. hervorragender Haltbarkeit. (D. R. P. 455 520 Kl. 12 g vom 20/5. 1924, ausg. 3/2. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Hermann Sigismund Schultze**, Griesheim a. M., *Formen pulverförmiger Stoffe*. (A. P. 1 656 572 vom 5/5. 1927, ausg. 17/1. 1928. D. Prior. 10/4. 1926. — C. 1927. II. 616.) KAUSCH.

Marius Gerrit Wagenaar Hummelinck, Holland, *Reinigen von kolloide, eiweißartige und schleimige Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten*. Man schiebt die Fl. am besten mit einer 1,8 m in der Stde. nicht überschreitenden Geschwindigkeit durch eine mm-starke Filtermasse. (F. P. 631 411 vom 25/3. 1927, ausg. 20/12. 1927. Holl. Prior. 28/5. u. 20/9. 1926.) KAUSCH.

Société Industrielle du Languedoc, Frankreich, *Koagulation aller peptisierende, eiweißhaltige usw. Elemente enthaltenden Stoffe vor dem Filtrieren*. Man kocht die Stoffe unter Druck, wobei Dauer u. Druckhöhe verschieden sind, worauf man eine Mineralsäure zusetzt. (F. P. 631 444 vom 26/3. 1927, ausg. 20/12. 1927.) KAUSCH.

Jean Schäfer, Frankreich, *Trenn- und Reinigungsapparat für Flüssigkeiten*. Der App. enthält ständig im unteren Teile ein bestimmtes Vol. der schwereren der zu trennenden Fl., deren Niveau durch einen Siphon selbsttätig geregelt wird. Ein Schwimmer in dem Flüssigkeitstrog des App. trägt sowohl ein Verschlussorgan für die schwerere, als auch ein Verschlussorgan für die leichtere Fl. (F. P. 631 577 vom 15/6. 1926, ausg. 22/12. 1927.) KAUSCH.

A. Pahl, Berlin-Wilmersdorf, *Filtrieren*. Man verwendet Filtersiebe zum Reinigen von Fl., Luft, Abdampf, Abgasen usw., die durch Eintauchen eines gewebten Drahtsieves in fl. Glas u. Zuführen von Holzkohle oder Kalk hergestellt werden. (E. P. 281 879 vom 29/12. 1926, ausg. 5/1. 1928.) KAUSCH.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: Clarence J. Rodman, Wilkinsburg, V. St. A., *Binden von Sauerstoff*. (A. P. 1 652 496 vom 21/12. 1923, ausg. 13/12. 1927. — C. 1925. II. 1887 [F. P. 590306].) KÜHLING.

Koppers Co., übert. von: Frederick W. Sperr, jr., und David L. Jacobson, Pittsburgh, Pennsylvan., *Flüssige Reinigung von Verbrennungsgasen*. (A. P. 1 656 881 vom 7/8. 1924, ausg. 17/1. 1928. — C. 1926. II. 2334.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, *Trennung von Gasgemischen*. Man entfernt Stickoxyde aus Gasgemischen, die verflüssigt werden sollen, durch Erhitzen auf helle Rotglut, bei der die Stickoxyde in ihre Elemente zerfallen. (E. P. 281 675 vom 30/11. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 4/12. 1926.) KAUSCH.

S. Wright, Timperley, Cheshire, *Behandeln von Gasen mit Flüssigkeiten*. Die Gase werden durch übereinandergelagerte Kammern gesaugt, in deren jeder sie mit der durch einen rotierenden Zerstäuber zerstäubten Fl. in Berührung kommen. (E. P. 281 958 vom 9/6. 1927, ausg. 5/1. 1928.) KAUSCH.

C. F. Holmboe, Oslo, *Reinigungsapparat für Gase* unter hohem Druck, bestehend aus einem Kompressor mit Oberflächenkondensator für verdichtbare Dämpfe (z. B. Wasserdampf) an dessen Saugseite, einem Druckregulator (Glockenapp.), einem Oberflächenkühler, einem Erhitzungsapp. für die Gase, einem weiteren Oberflächenkühler für die Gase (auf -10°) u. Trennapp. (N. P. 43 569 vom 19/1. 1926, ausg. 17/1. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vorrichtung zum Behandeln von Gasen und Dämpfen mit stillen elektrischen Entladungen*. Man verwendet vertikal stehende koaxiale Röhren aus dielektr. Stoff u. setzt die als Innenpole dienenden Röhren lose in die Außenpolröhren. Beide Rohre werden durch Abstandhalter voneinander getrennt gehalten. (Schwz. P. 123 328 vom 16/7. 1926, ausg. 16/11. 1927. D. Prior. 29/9. 1925.) KAUSCH.

Paul Kirchhoff, Hannover, *Verfahren zur Verhütung von Schlotbränden bei elektrischen Gasreinigern*, 1. dad. gek., daß bei eintretender Brandgefahr eine Übersättigung der den Schlot durchziehenden Gase mit Feuchtigkeit hervorgerufen wird. — 2. dad. gek., daß die Übersättigung durch Unterkühlung der Gase unter den Taupunkt bewirkt wird. — 3. dad. gek., daß die Übersättigung durch Zufuhr von W. oder Wasserdampf bewirkt wird. — 4. dad. gek., daß die Unterkühlung durch Luftzusatz bewirkt wird. — 5. dad. gek., daß die bei der Brandgefahr auftretende Erwärmung oder Strom- oder Spannungsänderung dazu verwendet wird, eine automat. Betätigung der Taupunktänderer herbeizuführen. (D. R. P. 455 680 Kl. 12 o vom 23/4. 1924, ausg. 7/2. 1928.) KAUSCH.

Arca-Regler A.-G., Berlin, *Verfahren zum Betriebe einer mehrstufigen Verdampfanlage*, dad. gek., daß der letzte Körper bei wechselnder Brüdendampfentnahme je nach dem im vorletzten Körper herrschenden Druck selbsttätig entweder als Verdampfer arbeitet oder lediglich als Durchgangskörper dient, u. daß der Überschußdampf einer höheren Stufe als Zusatzdampf einer niederen Stufe nach Bedarf durch mit Reglern versehene Überströmleitungen zugeführt wird, durch die die Brüdendampfentnahmenleitungen der einzelnen Körper verbunden sind. (D. R. P. 454 853 Kl. 89d vom 31/1. 1925, ausg. 18/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig a. d. Elbe, *Flüssiges Gefriermittel*, bestehend aus Lsgg. von CaCl_2 u. MgCl_2 mit einem Geh. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$. (F. P. 631 528 vom 28/3. 1927, ausg. 22/12. 1927. Tschechoslowak. Prior. 29/3. 1926.) KAUSCH.

Raybestos Co., übert. von: Philip D. Greenstein, Bridgeport (Connecticut), *Bekleidungsmaterial für Reibungskuppelungen*, bestehend aus *Asbestfasern*, durchflochten mit Kupfer- oder Messinggewebe u. imprägniert mit einem Bindemittel, wie *Melasse, Leim, Casein, Dextrin, wl. Phenolharzen* u. dgl. unter Zusatz eines *sulfonylierten pflanzlichen oder tier. Öles*, wie *Ricinusöl, Leinsamenöl, Tran*. Eine geeignete Mischung besteht aus 85 Teilen *Melasse*, 15 Teilen *sulfonyliertem Ricinusöl* u. 50 Teilen W. Das Material kann auch ohne Metalleinlage hergestellt werden, indem Asbest mit dem Bindemittel in dünner Schicht abwechselnd bis zu der gewünschten Stärke aufgetragen wird u. durch Pressen u. Erhitzen gehärtet wird. (A. P. 1 649 110 vom 30/7. 1924, ausg. 15/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

Demesse, Manuel du fabricant de produits chimiques. Bibliothèque professionnelle. Paris: J.-B. Baillière et fils 1928. (288 S.) Cart.: 22.—fr.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

James Taylor, *Explosionsgefahr von mit Holzkohle gefüllten Röhren, die durch flüssige Luft abgekühlt werden, und Schutz dagegen*. Hoch aktivierte Holzkohle, wie sie in der physikal. Technik zur Reinigung von Gasrückständen benutzt wird, ist in Berührung mit fl. Luft außerordentlich explosiv, so daß ein Fehler oder ein Sprung in der Wand einer die Kohle einschließenden Glasröhre bei deren Eintauchen in fl. Luft Veranlassung zu einer heftigen Explosion geben kann. Man vermeidet die Gefahr, indem man die Glasröhre mit einer eng anschließenden Metallröhre umgibt, oder noch besser, indem man die Holzkohle durch das im aktivierten Zustand gleich wirksame Kieselsäuregel ersetzt. (Journ. scient. Instruments 5. 24.) BÖTTGER.

Robert Freund, *Über das Arbeiten mit komprimiertem Chlorgas in der Praxis*. Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit größeren Mengen Chlorgas, beim Abfüllen von fl. Cl_2 aus Kesselwagen, Lagerkesseln u. Stahlflaschen. (Chem.-Ztg. 52. 33—34.) SIEB.

H. C. Fowler, *Vergiftung durch Schwefelwasserstoff*. Besonders in Texas sind in letzter Zeit Grubengase mit hohem H_2S -Geh. gefunden worden (Big Lake 10%, Crane Upton 8—12% u. a. m.). Infolge zahlreicher Unfälle wird Wesen u. Wrkg. der H_2S -Vergiftung eingehend besprochen. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 36. 170. 173. 174.) NAPHTALI.

Floret, *Gewerbliche Vergiftungen durch Kohlenwasserstoffe der aromatischen und aliphatischen Reihe (gechlorte Kohlenwasserstoffe) und ihre Verhütung*. Vortrag über die Bedeutung der KW-stoffe in der Toxikologie u. in der Gewebepathologie. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14 [1927]. 257—61. 369—72. Elberfeld.) SIEB.

W. Kirejew, *Die moderne Industriegasmasken*. Literaturübersicht. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti] 4 [1927]. 885—88.) BIKERMAN.

W. Schweisheimer, *Das Bäckerekekzem. Neue Untersuchungen über die Entstehung dieser gewerblichen Hauterkrankung*. Hinweis auf Unters. von C. STERN, nach denen nicht Mehlbestandteile, sondern die Einww. der Feuchtigkeit auf die Haut als Ursache anzusehen sind. (Ztschr. ges. Mühlenwesen 4. 176—77.) GROSZFELD.

Walter Saleck, *Das rote Blutbild der Zementarbeiter*. Durch die Einw. des Zementstaubes werden die polychromate Erythrocyten stark vermehrt, bei einem kleineren Teil der Arbeiter auch fein bis feinst basophil granuliert Erythrocyten. Basophil granuliert Erythrocyten wie bei Pb-Einw. wurden nicht gefunden. Empfehlung photograph. Zählung der Durchschnittszahl der Erythrocyten im Gesichtsfeld. (Arch. Hygiene 99. 60—70. Tübingen, Univ.) GROSZFELD.

Am. Matagrin, *Atemschutzmasken in den chemischen Industrien*. Überblick über die Entw. der Atemschutzgeräte u. Besprechung der heute in den verschiedenen Zweigen der chem. Industrie gebräuchlichen Typen. (Rev. scient. 66. 13—20.) SIEB.

—, *Das Gasschutzgerät Audos Modell 26 D*. (Glückauf 64. 87—88.) BÖRNSTEIN.

O. Kausch, *Die patentierten Einrichtungen zum Schutz der Arbeiter gegen die aus Feuerungen, Öfen und Generatoren entweichenden Gase oder Flammen*. Besprechung der Luft-, Gas- oder Dampfschleier für Schürflöcher, der Dampfeinblasevorr. für Schürflöcher, der Stochlochverschlüsse u. Fülltüren mit Schutzeinrichtungen u. Gewölbeschutzplatten an Hand der Patentliteratur. (Feuerungstechnik 16. 5—7. 18 bis 20.) SIEBERT.

C. S. W. Grice und D. W. Woodhead, *Die Feststellung schlagender Wetter*. Es wird ein Verf. beschrieben zur bildlichen Wiedergabe der „Haube“, die in Sicherheitslampen sichtbar wird, sobald die Lampe in schlagende Wetter kommt. Nach einer Beschreibung der bisher vergeblichen Verss. werden die Photographien des lichtschwachen Saumes von einer PRESTWICH-Protector- u. Cambrian Nr. 1-Lampe bei 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,25, 3,5 u. 4% CH_4 -Gehalt wiedergegeben. (Iron Coal Trades Rev. 116. 75.) WILKE.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Sauerstoff entwickelnde Verbindungen für Respiratoren o. dgl.* Man mischt Na_2O_2 oder ein anderes Alkalisuperoxyd oder ein Gemisch beider mit einem Katalysator (Fe-, Mn- usw. - O_2 -Verb.) u. hydratisiert das Gemisch mit W. (6—9 Teile). (E. P. 280 554 vom 9/11. 1927, ausg. 11/1. 1928. Prior. 10/11. 1926.) KAUSCH.

Excelsior Feuerlöschgeräte A.-G. und C. Wagener, Berlin, Schaumfeuerlöschmittel, bestehend aus einer *Schaum erzeugenden Substanz* u. einem in W. unl. Prod., wie Ca- oder Mg-Carbonat oder Bicarbonat, die mit W. zu einer Paste angerührt werden, u. einem in W. l. Körper, wie *Oxalsäure*, der durch einen Strom von W. unter Druck zugeführt wird. (E. P. 274 567 vom 23/4. 1926, ausg. 18/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Foamite-Childs Corp., übert. von: **Clifford B. White, Utica, V. St. A., Wiedernbrauchbarmachen alter zu Feuerlöschzwecken bestimmter Lösungen.** Lsgg. dieser Art, welche infolge des Übergangs des in ihnen enthaltenen NaHCO_3 in Na_2CO_3 für Feuerlöschzwecke unbrauchbar geworden sind, werden, zweckmäßig unter Druck, mit CO_2 behandelt, um das Na_2CO_3 in NaHCO_3 zurückzuverwandeln. (A. P. 1 646 046 vom 25/7. 1925, ausg. 18/10. 1927.) KÜHLING.

III. Elektrotechnik.

W. Bode, Stahl und Aluminium als Werkstoff für Freileitungen. Die in Amerika sehr ausgedehnte Verwendung von Stahl-Aluminium-Seilen für Freileitungen wurde in Deutschland gehemmt durch die Befürchtung, daß bei ihnen zusätzliche induktive Verluste auftreten. Verss., auch mit Hohlseilen, wiesen nach, daß diese Verluste bei richtiger Konstruktion der Seile zu vermeiden sind, jedenfalls kaum nennenswert größer werden als im Kupferseil. (AEG.-Mitt. 1927. 494.) SCHULZ.

M. Schmid, Rohrdrähte mit aluminiumüberzogenem Eisenmantel. Statt der früher allgemein üblichen Verbleiung als Korrosionsschutz für Eisenmäntel für Rohrdrähte werden Al-Überzüge empfohlen, da Al im Gegensatz zu Pb auch elektrolyt. schützt. Verss. ergaben die Gleichwertigkeit des Al-Überzuges gegenüber Verbleiung. Auch die V.D.E.-Vorschriften geben seit 1927 die Verwendung Al-überzogener Eisenmäntel neben verbleiten frei. (AEG.-Mitt. 1927. 493.) SCHULZ.

L. Blin Desbleds, Die Erhitzung kautschukisolierter Drähte und Kabel. Ergebnisse französischer Versuche zur Ermittlung zulässiger Stromdichten. Es wird über Unterens berichtet, die die Ermittlung maximal zulässiger Stromdichten an isolierten Drähten u. Kabel zum Zwecke haben. Es wird festgestellt, daß Stromdichten, welche Temperaturerhöhungen von 40° in der Seele bewirken, als Höchstgrenze angesehen werden sollten. Dies gilt vor allem für Fälle, wo die Temp. der umgebenden Luft hoch ist. (India Rubber Journ. 75. 138—39.) HAUSER.

Franz Skaupy, Neue Lichtquellen. Bei Lampen nach dem Prinzip des „Moorelichts“ erzielt Vf. eine Vereinfachung, indem er die Gasnachlieferung nicht durch ein Ventil, sondern durch therm. Zers. von Na_3N in der N_2 -, MgCO_3 in der CO_2 -Lampe erfolgen läßt; diese Stoffe sind in den Elektroden (aus Fe bzw. Al) eingebettet. Als Ultraviolettquelle für manche Zwecke empfiehlt Vf. die W-Bogenlampe. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 558—60. Studienges. f. elektr. Bel.) R. K. MÜLLER.

D. A. Oliver, Quarz-Metall-Verbindungen und ihre Anwendung zur Herstellung von Kondensatoren von kleiner Kapazität. Ein verhältnismäßig einfaches Verf., um Quarz an Metallen zu befestigen, wird beschrieben. Liegt ersterer in Form von Stäben oder Röhren vor, so werden die Enden platinisiert, mit Cu u. Ni plattiert u. verzinnt, wie bei dem SNOWschen Verf. zur Verb. von Glas mit Metall (C. 1924. II. 1238). Die Enden werden dann in verzinnte Hülsen von besonderer Form eingesetzt u. in ihnen durch WOODSches Metall befestigt. Die Anwendung dieser Befestigungsart bei der Anfertigung von Luftkondensatoren von kleiner Kapazität wird geschildert, u. die einer Kondensatornormale von etwa 50 Mikrofarad wird genauer beschrieben. (Journ. scient. Instruments 5. 9—14.) BÖTTGER.

Western Electric Co. Inc., New York, übert. von: Humphreys O. Siegmund, West Orange, und Ben E. Brown, Mountain Lakes, V. St. A., Elektrolytische Zellen. Zerfressungen der Elektroden werden vermieden, indem der Deckel der Zellen mittels Paraffin oder ähnlicher Mittel aufgedichtet wird, welche Verdunstung des Elektrolyten verhindern, aber Gase durchtreten lassen, u. dadurch, daß die Metallteile, mittels derer die Elektroden am Deckel befestigt sind, aus Al gefertigt sind. (A. P. 1 655 026 vom 16/9. 1924, ausg. 3/1. 1928.) KÜHLING.

G. F. Jaubert, Paris, Elektrolyse. Bei der elektrolyt. Erzeugung von O_2 u. H_2 aus einer alkal. Lsg. verwendet man als Diaphragma ein Diaphragma aus gelochten Metallblättern, Drahtgaze, Asbestgewebe o. dgl., auf denen man ein Hydrogel eines anorgan. oder organ. Kolloids (MgSiO_3 , FeSiO_3 , Kaolin, $\text{Fe}[\text{OH}]_3$, gelbes Ocker, Graphit, Kohle

aus Blut, Kautschuk usw.) niedergeschlagen hat. (E. P. 281 674 vom 30/11. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 1/12. 1926.) KAUSCH.

Édouard Krebs, Norwegen, *Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen*. Der App. weist eine Kathode aus durchlochem Eisenblech auf u. das Diaphragma ist nahe der Kathode angeordnet. Die Kathode stellt einen Behälter dar, der auf dem Rande des Elektrolyseurtopfes aufliegt; die Vorr. zum Festhalten der Kathode sind von außen zugänglich. (F. P. 631 002 vom 14/3. 1927, ausg. 13/12. 1927.) KAUSCH.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Humphreys O. Siegmund**, West Orange, V. St. A., *Verhindern von Zerstörung der Elektroden in elektrolytischen Zellen*, besonders Kondensatoren. Die Kathoden werden an Trägern befestigt u. mittels Schrauben o. dgl. mit den Trägern verbunden, welche beim Durchgang von (Wechsel-)strömen einen Film bilden u. sich zu dem Metall der Elektrode elektropositiv verhalten. Die Elektrode stellt man z. B. aus Sn her u. verwendet Träger u. Verbindungsstücke aus Al. (A. P. 1 653 879 vom 22/10. 1924, ausg. 27/12. 1927.) KÜHLING.

Rütgerswerke Akt.-Ges., Abteilung Planiaerwerke, Berlin, übert. von: **Leopold Kahl**, Berlin-Dahlem, *Bogenlampenelektroden*. (A. P. 1 654 046 vom 31/5. 1923, ausg. 27/12. 1927. D. Prior. 9/6. 1922. — C. 1924. II. 388.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **William Benjamin Gero** und **George Wilson Hallock**, Bloomfield, V. St. A., *Oxydbedeckte Glühkathoden*. Die zu überziehenden Kathoden werden mit einer Aufschwemmung von BaCO₃, SrCO₃, einer Mischung von beiden o. dgl. in einer Lsg. von KMnO₄ besprüht, bestrichen o. dgl. u. die Erzeugnisse in einer Kohlensäureatmosphäre bei etwa 1000° erhitzt. Die Haltbarkeit der Beläge wird durch die Mitverwendung von KMnO₄ wesentlich verstärkt. (A. P. 1 648 941 vom 16/7. 1926, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

Magnavox Co., übert. von: **Herbert E. Metcalf**, Oakland, V. St. A., *Entgasen von Glühkathoden*. Platten von Entladungsröhren werden mit einem „getter“, besonders Ca u. Mg, bedeckt, die Rohre zusammengesetzt, entlüftet u. die Platten bis zur beginnenden Verdampfung des „getters“ erhitzt. Dann wird der Heizstrom zu den Platten abgestellt, auf die Glühkathode umgeleitet u. diese zum hellen Leuchten erhitzt. Dabei verdampft der „getter“ vollständig u. absorbiert die aus der Glühkathode entwickelten Gasreste. Das besonders für oxydbedeckte Glühkathoden schädliche Niederschlagen von Teilen des „getters“ auf den Kathoden wird vermieden. (A. P. 1 651 065 vom 31/1. 1927, ausg. 29/11. 1927.) KÜHLING.

National Carbon Co., Inc., New York, übert. von: **Victor Yngve**, South Orange, und **Charles G. Birdsall**, Elmhurst, V. St. A., *Depolarisierende Elektroden für Trockenelemente*. Zerleinerte Kohle u. MnO₂ werden mit elektrolyt. Salzen u. W. oder Lsgg. von ZnCl₂ oder NH₄Cl unter Rühren gemischt, gegebenenfalls bei etwa 75° getrocknet, die M. gekörnt u. unter Druck geformt. (A. P. 1 656 091 vom 24/3. 1924, ausg. 10/1. 1928.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Jan Hendrik de Boer**, Eindhoven, Holland, *Elektrische Glühlampen*. (A. P. 1 648 677 vom 2/11. 1926, ausg. 8/11. 1927. Holl. Prior. 12/12. 1925. — C. 1927. I. 1628 [E. P. 262289].) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A., *Herstellung hochschmelzender Metalle und ihrer Legierungen mit Leichtmetallen*. Mischungen von Oxyden der hochschm. Metalle, z. B. des U, u. Alkalichlorat oder von Salzen oder Doppelsalzen dieser Metalle, z. B. Thoriumammoniumchlorid u. mehreren Alkalichloriden werden, in letzterem Fall nach erfolgtem Schmelzen der Mischungen mit der zur metallotherm. Red. erforderlichen oder einer größeren Menge eines reduzierend wirkenden Metalles, vorzugsweise Al gemischt, in bekannter Weise gezündet u. bis zum Zusammenschmelzen des Erzeugnisses erhitzt. Letzteres wird gemahlen, mit Ätzalkalilsg. von nicht legiertem Al getrennt u. die bei Verwendung überschüssigen Leichtmetalles entstehenden Legierungen, gegebenenfalls durch Abdest. des letzteren in indifferenten Atmosphäre in die reinen hochschm. Metalle verwandelt. Die Legierungen sind zum Teil gegen verd. Säuren u. andere chem. Einflüsse beständiger als die hochschm. Metalle selbst. (A. P. 1 648 954 vom 29/9. 1921, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

Westinghouse Electric and Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **Porter H. Brace**, Wilkesburgh, V. St. A., *Einschmelzdrähte für Vakuumglasgefäße, wie Glühlampen u. dgl.* Die Drähte bestehen aus einer Seele von Nickelstahl u. einer oder mehreren ebenfalls aus Nickelstahl bestehenden, die Seele umgebenden Schichten. Die verschie-

denen Lagen unterscheiden sich durch ihr verschiedenes Verh. beim Abkühlen der erhitzten Legierungen. Man verwendet z. B. als Seele eine 12% Ni enthaltende Legierung, welche sich beim Abkühlen in gleicher Weise zusammenzieht, wie sie sich beim Erhitzen ausgedehnt hat (reversible Legierung), als Hülle eine z. B. 40% Ni enthaltende, irreversible, d. h. eine Legierung, welche sich beim Abkühlen in anderer Weise zusammenzieht als sie sich ausgedehnt hat. Die Erzeugnisse zeigen dasselbe Verh. beim Erhitzen u. Abkühlen wie das Glas der Gefäße. (A. P. 1 649 094 vom 16/11. 1921, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: **Daniel Snyder Gustin**, Newark, V. St. A., *Gasgefüllte elektrische Glühlampen*. Die evakuierten Lampen werden wiederholt mit H₂ ausgespült, u. dann mit einer Mischung von Ar mit 3—15% H gefüllt, welche mittels P₂O₅, Natronkalk u. glühendes Cu gereinigt u. durch Leiten der Gesamtmenge oder eines Teiles von ihr über oder durch p-CaH₂Br₂, Anilin oder Petroleumäther mit geringen Mengen dieser Stoffe beladen worden ist, die zur Unschädlichmachung schädlicher Bestandteile des Lampeninhalts dienen. (A. P. 1 651 387 vom 22/6. 1923, ausg. 6/12. 1927.) KÜHLING.

Thermo Electric Battery Co., übert. von: **Otto Hermann**, Chicago, *Thermoelement*. Legierungen von Ni, Cu u. Co, vorzugsweise aus 44—46% Ni, 53% Cu u. 1—3% Co bestehende Legierungen, werden mit Nickel-Molybdänlegierungen, besonders 83—83,5% Ni u. 16,5—17% Mo enthaltenden Legierungen zusammengelötet. Der Strom fließt von der Ni-Cu-Co-Legierung zur molybdänhaltigen Legierung u. ist kräftiger als die mit den bekannten Thermoelementen erzeugten Ströme. Die Elemente sind auch bei hohen Tempp. recht widerstandsfähig gegen oxydierende Einflüsse. (A. P. 1 648 231 vom 9/11. 1925, ausg. 8/11. 1927.) KÜHLING.

National Carbon Co., Inc., New York, übert. von: **William F. Hendry**, Ossikring, und **Victor Yngve**, South Orange, V. St. A., *Trockenelemente*. Der zur Herst. der depolarisierenden Elektroden dienende Graphit wird durch aufeinanderfolgende Behandlung mit HCl, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Oxydationsmitteln u. Ätznatronlsg. von Verunreinigungen befreit. Diese Maßnahmen erhöhen die Lebensdauer der Elemente. (A. P. 1 656 066 vom 23/1. 1924, ausg. 10/1. 1928.) KÜHLING.

Joshua J. Klain, Philadelphia, V. St. A., *Elektrolyt für Sammler*, bestehend aus einer wss. Lsg., welche H₃BO₃, H₂SO₄, HCl, etwas Natriumsalz u. Glycerin enthält. (A. P. 1 652 945 vom 5/8. 1925, ausg. 13/12. 1927.) KÜHLING.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard**, Rochester, V. St. A., *Nicht nachleuchtende Verstärkungsschirme für Röntgenaufnahmen*. Die Verstärkungsschirme werden mit CaWO₄ oder CdWO₄ belegt, welche eine kleine Menge von Verb. enthalten, in denen oxydierbarer Schwefel vorhanden ist, z. B. Na₂S, NaS, Na₂S₂O₃ oder Na₂S₄O₆. Diese Verb. werden den Wolframatzen zweckmäßig bei ihrer Herst. durch Verschmelzen von CaCl₂ bzw. CdCl₂ u. Na₂WO₄ in Mengen von 0,5—2% des fertigen Wolframatens zugefügt. (A. P. 1 648 510 vom 2/2. 1926, ausg. 8/11. 1927.) KÜH.

William Morrison, Chicago, *Elektrolytischer Gleichrichter*. Der Gleichrichter besitzt eine aus Nb, Ta oder Legierungen dieser Metalle bestehende, filmbildende u. eine unverändert bleibende Elektrode aus Pb, Pt o. dgl.; als Elektrolyte dienen wss. Lsgg. von Nitraten oder, besonders, Sulfaten des Zr oder einer oder mehrerer seltenen Erden, wie Ce oder Th. Die Gleichrichter sind auch bei hoch gespannten Strömen sehr leistungsfähig u. haltbar. (A. P. 1 647 649 u. 1 647 650 vom 15/10. 1925, ausg. 1/11. 1927.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

F. Chemnitius, *Verwendung von „Haveg“-Apparaturen zur Herstellung von Jod- und Brompräparaten*. Verss. ergaben, daß die Herst. von Eisenjodürjodid aus Fe u. J₂ in Ggw. von H₂O vorteilhaft in Schalen aus Havegmaterial vorgenommen werden kann, da bei wiederholter Vornahme der Rk. keine Korrosion festgestellt werden konnte. Es wurden jeweils 150 g J₂ mit Fe umgesetzt, jedoch stets so, daß J₂ im Überschuß blieb. Auch für die Fabrikation von Br-Salzen ist das Material geeignet; hierbei darf die Rk. nicht bis zur Bldg. von Eisenbromürbromid fortgesetzt werden, sondern muß unter Anwendung eines Überschusses von Metall beim Eisenbromür stehen bleiben. Bei Einw. von überschüssigem Br₂ zeigte sich eine Zerstörung der Oberfläche des Materials. Da man Br-Salze auch mit Hilfe von Eisenbromürlsg. entsprechend den Rk.-Verhältnissen $\text{FeBr}_2 + \text{X}_2\text{CO}_3 = 2\text{XBr} + \text{FeCO}_3$ (X = Alkali) herstellen kann,

steht der Verwendung des Havegmaterials für diese Zwecke nichts im Wege. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 1003—04.) SIEBERT.

P. Honig, *Über die Erzeugung und Zusammensetzung von Entfärbungskohlen.* I. u. II. Mitt. Übersicht über die Herst. u. Zus. von im Handel befindlichen Entfärbungskohlen. Es wird die Zus. von Kohlen angegeben, die durch Carbonisation von pflanzlichen Rohstoffen erzeugt werden, wie *Tannenholzkohle*, *Braggs Charcoal* aus Weidenholz, *Charbon Belloc* aus Pappelholz, *Carbrox* aus Reishülsen, *Suchar* aus Sulfitabfallauge, ferner die Zus. solcher Prodd., die durch Einw. von aktivierenden Gasen bei hoher Temp. auf verkohltes Material erhalten werden, wie *Eponit* aus Holzkohle, *Purit T* aus Torf, *Norit F·N·X*, *Supranorit 4 X*, sowie von Kohlen, die durch Mischen des Rohmaterials mit Carbonaten, wie CaCO_3 , Dolomitkalk u. a. hergestellt werden (*Darco*), u. solchen, die durch Tränken des Rohmaterials mit ZnCl_2 (*Carboraffin*) erhalten werden. (Chem.-Ztg. 52. 7—8. 34—35. Amsterdam.) SIEBERT.

Jean Berthonneau, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Zinkoxyd.* Es wird über ein neues, von M. CORNILLAT entdecktes Verf. zur Herst. von ZnO berichtet. Als besondere Vorteile des Verf. werden angeführt: Leichte Überwachung, die Möglichkeit der Einstellung ungeschulten Personals, Billigkeit der Herst., besondere Feinheit des Prod. (Rev. gén. Caoutchouc 5. Nr. 38. 7—8.) HAUSER.

Gerhard Jander, Weende b. Göttingen, und **Hans Banthien**, Reyershausen b. Nörten, Hannover, *Vorwärmer für Salzsole u. dgl.*, gek. durch ein vorgeschaltetes Filter, das ein Mittel zur Red. des in der Sole enthaltenen Fe^{III} enthält, z. B. Kupferabfall, Eisendrehspäne o. dgl. (D. R. P. 455 223 Kl. 12l vom 23/6. 1926, ausg. 26/1. 1928.) SCHALL.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, Texas, übert. von: **William Hoffmann Kobbé**, New York, *Gefärbter Schwefel* der für verschiedene Zwecke Verwendung finden kann. Man färbt S mit einem S-l. Farbstoff (Azofarbstoff). (A. P. 1 655 504 vom 10/10. 1925, ausg. 10/1. 1928.) KAUSCH.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, Texas, übert. von: **James W. Schwab**, Gulf, Texas, *Reinigen von Schwefel.* S wird in geschmolzenem Zustande mit fein verteilterm Silicagel oder fein verteilter Kieselgur behandelt u. hierauf der S von der Gur getrennt, wobei man ein Prod. von der n. Gelbfärbung erhält. (A. PP. 1 656 504 u. 1 656 505 vom 30/1. 1924, ausg. 17/1. 1928.) KAUSCH.

Soc. Générale Metallurgique de Hoboken, Hoboken-les-Auvers, Belgien, *Schwefelsäure.* Man verwendet bei dem Verf. des E. P. 249 914 (C. 1926. II. 931) Reaktionskammern, die schmale Stücke von säurebeständigem Material enthalten, u. einen wagerechten Querschnitt von mehr als 50 qm aufweisen. (E. P. 281 510 vom 19/2. 1927, ausg. 29/12. 1927.) KAUSCH.

H. Petersen, Berlin-Steglitz, *Schwefelsäure.* Man stollt H_2SO_4 in Türmen o. dgl., die mit kleinen Quarzstücken beschickt sind, her u. denitriert sie mit k. SO_2 -Gasen in einem der Türme. (E. P. 281 551 vom 7/6. 1927, ausg. 29/12. 1927.) KAUSCH.

C. Still und **C. Still**, Recklinghausen, *Wiedergewinnung von Schwefelsäure.* Säureteer von der Bzl.-Reinigung mit konz. H_2SO_4 wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. von etwa 55° — so hoch ist die Temp., mit der die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lauge den Sättiger verläßt — gemischt. Beim Absetzenlassen scheidet sich oben Harz in der Fl. ab. Das Harz wird dann erhitzt. (E. P. 281 547 vom 31/5. 1927, ausg. 29/12. 1927. Prior. 22/12. 1926. Zus. zu E. P. 277 619; C. 1928. I. 453.) KAUSCH.

Auguste Holland, Frankreich, *Extraktion von Jod aus seinen Jodidlösungen* (Varekaselsgg.). Man führt den 6. Teil der vorhandenen Jodide durch ein Oxydationsmittel in Jodat über, insbesondere durch den elektr. Strom. Dabei werden die die Jodide begleitenden Sulfide in Sulfate übergeführt. (F. P. 631 634 vom 24/6. 1926, ausg. 23/12. 1927.) KAUSCH.

Grasselli Chemical Co., übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, *Ammoniumchlorid.* Gasförmige HCl wird in Gasw. eingeleitet u. in üblicher Weise auf Krystallsalmiak verarbeitet. Zweckmäßig geht man von Mutterlaugen früherer Ausführungen des Verf. aus, gibt Gaswasser u. HCl -Gas hinzu u. verfährt wie oben. (A. P. 1 654 125 vom 15/1. 1925, ausg. 27/12. 1927.) KÜHLING.

F. M. Weyman, Hexham, Northumberland, und **R. P. Wallis**, Purley, Surrey, *Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen* zwecks Herst. von krystallin. Salzen (z. B. durch Einleiten von NH_3 in H_2SO_4); man verwendet einen App., der ein ringförmiges Gefäß in dem Sättiger enthält; infolgedessen kann überschüssige Reaktionsfl. zwischen das

Gefaß u. den Sättiger selbst eingeführt werden. (E. P. 281 465 vom 18/11. 1926, ausg. 29/12. 1927.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestoffaktieselskab, Oslo, *Konzentrieren von Salpetersäure*. Man kocht u. rektifiziert die HNO₃ in App. unter vermindertem Druck. (E. P. 281 642 vom 23/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 6/12. 1926.) KAU.

Alfred Scholz, Rendsburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Entfärbungskohle*, 1. dad. gek. daß stehende Retorten mit Rohmaterial beschickt werden, dessen Stückgröße vom Rande nach dem Kern zu zonenweise abnimmt. — 2. dad. gek., daß der Retortenquerschnitt durch Einbau von zylindr. Einsätzen in eine Anzahl von Einzelzonen unterteilt ist. — Der einfachste Fall ist die Teilung in zwei Zonen durch Einbau eines Hohlzylinders. Wird jetzt z. B. die Kernzone mit Stücken von 10 g Gewicht, die Randzone mit solchen von 20 g beschickt, so können in der Randzone bereits 10 g jedes Stückes durch die Rk. aufgezehrt werden, während in der Kernzone erst 5 g verbraucht sind, ohne daß der Gesamtverlust 50% des vorhandenen C überschreitet. Es wird also bei gleichmäßiger Qualität des erzeugten Prod. eine wesentliche Verringerung der Kohlenstoffverluste u. damit eine entsprechende Erhöhung der Ausbeute erzielt. (D. R. P. 455 521 Kl. 12 i vom 9/10. 1924, ausg. 3/2. 1928.) KAUSCH.

Frederick W. Huber, Riverside, Californien, *Herstellung eines Tafelsalzes*. Man mischt etwa gleiche Mengen einer sehr konz. Lsg. von NaCl u. CaCl₂ bei Lufttemp. miteinander u. rührt die Mischung gut um, wobei der größte Teil NaCl in Form kleiner Krystalle ausgeschieden wird. Die Krystalle werden von der Fl. getrennt u. durch Zentrifugieren oder mittels eines Saugfilters vom W. befreit, worauf man sie mit einer gesätt. NaCl-Lsg. behandelt, um noch anhaftende Spuren von Mutterlauge zu entfernen. Zu den feuchten Krystallen wird schließlich ein die Ca-Verbb. fällendes Mittel, z. B. Na₂CO₃, zugesetzt, die M. in rotierenden Gefäßen innig vermischt u. schließlich getrocknet. (A. P. 1 645 238 vom 20/2. 1923, ausg. 11/10. 1927.) RÖHMER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Alkalisuperoxyd*. Alkali-oxyd wird im Drehrohrofen oxydiert u. zwar mit Luft oder einem Gemisch von Luft u. O₂. (Schwz. P. 123 329 vom 20/4. 1926, ausg. 16/11. 1927. D. Prior. 15/2. 1926.) KAUSCH.

William Koehler, Cleveland, V. St. A., *Magnesium aus Magnesiumverbindungen*, besonders Magnesiumoxyd oder -carbonat oder Dolomit. Die Ausgangsstoffe, Dolomit nach Befreiung von SiO₂ mit HF, werden zerkleinert, mit gleichfalls zerkleinertem Brennstoff u. einem Bindemittel, wie Teer, gemischt u. zu Stücken geeigneter Form gepreßt. Diese Stücke werden in einer Atmosphäre von H₂ oder gasförmigen KWstoffen hohen Hitzegraden ausgesetzt, entweder durch Schaltung als Widerstand in einen elektr. Stromkreis von hoher Intensität, durch Einw. eines elektr. Lichtbogens o. dgl. Das entstehende Mg dest. ab u. wird in reduzierender Atmosphäre verdichtet, vorhandene Verbb. des Ca gehen in CaC₂ über. (A. PP. 1 650 893 vom 27/1. 1926 u. 1 650 894 vom 8/2. 1926, ausg. 29/11. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Umwandlung von Oxyden in wasserfreie geschmolzene Chloride*. Man führt die Oxyde (MgO) in fein pulverisiertem Zustand mit Hilfe von Cl₂ u. CO in erhitzte Reaktionsräume ein. (F. P. 630 294 vom 4/3. 1927, ausg. 30/11. 1927. D. Prior. 6/3. 1926.) KAUSCH.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Elbe (Tschechoslowakische Republik), *Herstellung wasserfreier Chloride des Aluminiums, des Eisens und anderer sublimierbarer Metallchloride* unter gleichzeitiger Gewinnung von synthet. HCl, dad. gek., daß man die Vereinigung von H₂ u. Cl₂ zu HCl innerhalb eines in an sich bekannter Weise mit Gemischen von Oxyden der Metalle u. Kohle beschickten Reaktionsraumes bewirkt, wobei man die infolge der hohen Reaktionswärme der Salzsäurebildg. sublimierenden Chloride aus dem entweichenden Salzsäurestrom abscheidet. — Man arbeitet mit einem Überschuß von Cl₂ gegenüber dem H₂. (D. R. P. 455 266 Kl. 12m vom 9/3. 1924, ausg. 28/1. 1928.) SCHALL.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

B. Lange, *Über Messungen der Depolarisation an kolloiden Farb- und Trübgläsern*. Durch Depolarisationsmessungen können Zustandsänderungen in Kolloiden u. getrübbten Gläsern ermittelt werden. Man kann auch die kolloidal gefärbten Gläser damit untersuchen. An 4 Trübgläsern wurde gezeigt, daß jeder Trübung ein bestimmter Depolarisationsgrad entspricht, der dem Glase charakterist. ist. Er ist

ferner ein Maß des Strahlungsdiagramms des Kolloidteilchens u. der räumlichen Verteilung der Lichtintensität. Durch Messungen an einem CdS-Glase u. einem durch Röntgenstrahlen verfärbten Glase wurden so hohe Depolarisationswerte ermittelt, daß die kolloidale Natur solcher Gläser fraglich erscheint. Messungen an kolloidalen Au-Lsgg. u. Saphiringläsern ergaben weitgehende Analogie. Der Zusammenhang mit Au-gefärbten Gläsern ist damit gegeben. (Glastechn. Ber. 5. 477—86. Berlin-Dahlem, Inst. f. Silicatsforsch.) SALMANG.

Arthur James Rymes, *Einige Untersuchungen an einem Ton aus Nebraska*. Prüfung eines wenig wertvollen Tons auf Verwendbarkeit. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 46—60.) SALMANG.

C. R. Platzmann, *Über die Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten unter besonderer Berücksichtigung der tonigen Stoffe*. Es werden folgende App. beschrieben: Pressen verschiedener Systeme, Zentrifugen, Filterpressen, Nutschen u. Vakuumfilter, ferner PLAUSONS Kolloidfilterpresse, die Filterzentrifuge GEE u. die Zentrifuge TER MEER. (Tonind.-Ztg. 52. 74—77.) SALMANG.

Julius Meyer, *Aluminium und Zement*. Die Benutzung von Al zur Herst. von Gasbeton ist wegen der ungleichmäßigen Wrkg. u. der Kosten nicht zu empfehlen. (Chem.-Ztg. 52. 4—5. Breslau, Univ.) SALMANG.

Bernward Garre, *Nichterhärten von mageren Betonmischungen*. Bei den steigenden Festigkeiten der reinen Zemente neigt man dazu, beim Anmachen die Menge der Zuschläge zu erhöhen. Damit werden auch mehr schädliche Verunreinigungen hineingebracht, die das Abbinden verhindern können, z. B. Alkalichloride, Gips usw. (Tonind.-Ztg. 52. 79—80. Zement 17. 234—35. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch.) SALMANG.

Colmet Daage, *Der Zellbeton*. Kurze Schilderung der Herst. u. der Eigg. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 126. 787.) SALMANG.

Hewitt Wilson, *Forschungsbericht über Ausblühungen und Beschläge auf Baustoffen*. Die Wrkg. l. Salze in Ton, Tonwaren u. Zement wird besprochen, ebenso ihre Beseitigung durch Ba-Salze. An 21 Mauern aus Ziegeln aus einem Glazialton wurde der Einfluß von Sand, Kalk u. Zement, Feuchtigkeit, Seewasser, Verarbeitung u. von verschiedenen Mengen von BaCl₂ u. BaCO₃ auf die Ausblühungen von CaSO₄ studiert. Alle Mörtel neigen zur Bldg. von Beschlägen, wenn genügend Zeit u. W. zur Verfügung steht. Die Beschläge werden durch CaSO₄ oder Ca(OH)₂ bei Seewasser auch durch NaCl hervorgerufen. Die Bldg. von Kalkbeschlägen ist von der Ausspülung durch W. abhängig. Kalkstücke sollten entfernt werden. Dauernde Berieselung einer frischen Mauer durch Regen o. dgl. ist schädlich. BaCO₃ ist zur Beseitigung von Sulfatbeschlägen gut geeignet. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 1—31. Pacific Northwest Brick and Tile Ass. u. Univ. Washington.) SALMANG.

Decal Products Co., East Liverpool, übert. von: **Robert S. Hughes**, Beaver, V. St. A., *Verzieren von Glasgegenständen*. Muster, Zeichnungen o. dgl. werden mittels mineral. oder Metallfarben, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Emailen auf beliebige Flächen für zu verzierenden Gegenstände aufgetragen u. bei Temp., z. B. 500—600°, eingebrannt, bei welchen noch kein die Formen des Gegenstandes gefährdendes Erweichen erfolgt. (A. P. 1 647 362 vom 21/1. 1927, ausg. 1/11. 1927.) KÜH.

George E. Zeiler, Pittsburgh, V. St. A., *Glasformmaschine*. Die zu formende Glasmasse wird auf eine in senkrechter Richtung bewegliche Platte gestellt u. mittels einer darüber befindlichen ebenfalls in senkrechter Richtung beweglichen, nach unten offenen Form gestaltet. (A. P. 1 649 641 vom 6/4. 1922, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

Oscar L. Dillon, jr., Hernando, V. St. A., *Straßenbelagmasse*. Tonhaltiger Kies oder Sand wird mit etwa 10% einer 2%ig. Lsg. von NaOH behandelt, die M. getrocknet, auf etwa 180—270° erhitzt, mit Asphalt o. dgl. gemischt u. die Mischung in üblicher Weise zum Straßenbau verwendet. (A. P. 1 648 166 vom 27/5. 1927, ausg. 8/11. 1927.) KÜHLING.

Amiesite Asphalt Co. of America, Camden, übert. von: **Samuel S. Sadtler**, Springfield Township, V. St. A., *Straßenbelagmasse*. Geringwertiger Sand, Sandstein o. dgl. enthaltender Asphalt wird vermahlen, bis die nicht asphaltigen Teile sämtlich die Korngröße des Sandes besitzen u. mit einem Überzug von Asphalt versehen sind, mit etwa 1% CaO u. etwa 2% gepulvertem hochwertigem Asphalt vermischt, unter stetem Rühren auf 140° erhitzt u. dann abkühlen gelassen u. während des Erkaltens mit geringen Mengen eines Asphalt lösenden Mittels, wie Petroleum, versetzt. (A. P. 1 650 047 vom 3/3. 1926, ausg. 22/11. 1927.) KÜHLING.

Freno Ges. m. b. H., Deutschland, *Mittel zum Überziehen von Mauern*. Faserige M. wie Papier oder an der Luft getrockneter Holzbrei wird zuerst trocken u. dann nach Zusatz eines Binde- u. Füllmittels mit W. oder Öl oder beiden zerkleinert. (F. P. 630 933 vom 16/3. 1927, ausg. 12/12. 1927. D. Prior. 17/3. 21/4. u. 15/5. 1926.) KAUSCH.

Frank B. Gatehouse, A Handbook for cement works chemists. 3 rd. ed., rev. London: Griffin 1928. (180 S.) 8°. 7 s. 6 d. net.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Gotthold Quittkat, *Untersuchungen über die Aufbereitungsmöglichkeiten der edlen Silbererze, sowie der komplexen Blei-Zinkerze der Grube „Alte Hoffnung Gottes“ zu Klein-Voigtsberg i. Sa.* Fortsetzung von C. 1928. I. 1091. (Metall u. Erz 25. 32 bis 39.) ENSZLIN.

J. Kuntz, *Das Kupferbergwerk El Teniente der Braden Copper Co., Ltd., Rancagua, Chile*. Beschreibung der geol. Verhältnisse, der Entstehung, des Abbaus, Transports, der Aufbereitung u. Verhüttung der Erze. (Meall u. Erz 25. 25—32. Chile.) ENSZ.

Franz Wever und Gustav Hindrichs, *Zur Metallurgie des Hochfrequenz-Induktionsofens*. Es wurden Verss. zum Schmelzen u. Raffinieren von Fe im Hochfrequenzofen vorgenommen, wobei zum Einschmelzen im kleinen 30 kW-Ofen 1265 kW-Stdn./t, im 100 kW-Ofen 880 kW-Stdn./t benötigt wurden. Die Zustellung war sowohl sauer, als bas. Im sauren Futter entsprechen die Resultate fast ganz denen des Tiegelverf., während beim bas. Futter die Übertragung ins Große schon als gelungen anzusehen ist. (Arch. Eisenhüttenwesen 1 [1927]. 345—55. Düsseldorf.) LÜDER.

K. v. Kerpely, *Die mechanischen Eigenschaften des Graugusses in Abhängigkeit von Gefüge und Behandlung*. Vf. erläutert die Abhängigkeit der mechan. Eigg. des Graugusses vom Gefüge u. die Möglichkeiten, dieses zu beeinflussen. Es werden Einw. der Querschnittgröße, der Abkühlungsgeschwindigkeit, der verschiedenen Legierungselemente, der Gießtemp., der Glühbehandlung erörtert, u. weiterhin die verschiedenen Verf. zur Gewinnung hochwertiger Gußeisens krit. beleuchtet. Der Arbeit sind eine große Anzahl von Bildern u. Kurventafeln beigelegt. (Gießerei-Ztg. 25. 37—49. Berlin.) LÜDER.

—, *Einiges aus Geschichte und Gegenwart der Aluminiumindustrie*. Richtigstellung einiger Angaben über die Bedeutung des Verf. von KILIANI in dem Bericht von SCHALL (C. 1928. I. 574). (Metall u. Erz 25. 40.) ENSZLIN.

H. Buschlinger, *Die Verwendung des Aluminiums im Apparatebau*. Vortrag über die Verwendung des Al als Werkstoff für den Apparatebau in der chem. Technik. (Chem. Fabrik 1928. 29—31. Berlin, Aluminium-Beratungsstelle.) SIEBERT.

O. G. Styrie, *Das Lager und sein Weißmetallkissen*. Vf. beschreibt die Anforderungen, die an Lager u. Lagermetalle gestellt werden, insbesondere die Textur, die die Lagermetalle besitzen müssen, u. die Möglichkeiten, sie zu erhalten u. zu beeinflussen. Neben den üblichen Weißmetallen werden zwei Sn-arme Lagermetalle näher erörtert, welche auf Sb-Basis aufgebaut sind. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 8—13. Hoffnungsthal.) LÜDER.

R. A. Bull, *Wann sollen Stahlgußstücke geschweißt werden?* Bei der Verwendung von Gas oder des elektrischen Lichtbogens zum Schweißen wird die Hitze lokalisiert u. schnell entwickelt, so daß das Metall sich auf einem kleinen Raum in fl. Zustand befindet. Die Elemente in diesem fl. Stahl (C, Mn, Si) verbinden sich zum Teil mit dem Luft-O, wodurch ein erheblicher Verlust an jedem dieser wichtigen Elemente erfolgt. Es werden hierdurch gewisse Oxyde nichtmetall. Charakters erzeugt, die nach der Erstarrung vom Metall nicht mehr zu trennen sind. Die schnelle Abkühlung, der die geschweißten Stellen meistens unterzogen sind, verursacht ein feines Korn im geschweißten Metall u. Ungleichmäßigkeiten zwischen Schweißstelle u. Grundmetall. Um eine möglichst große Gleichmäßigkeit zu erhalten, hat man Schweißstäbe verwendet mit einem höheren Anteil an den oxydierbaren Elementen in der Hoffnung, daß diese, wenn ihr Geh. bei der Schweißung geringer wird, schließlich in der Zus. doch mit dem Hauptstück übereinstimmen. Beim Schweißen sind wichtig die Geschicklichkeit des Schweißers, die mechan. u. chem. Eigg. der Schweißstäbe, die entwickelte Hitze. Das Glühen der Stücke nach dem Schweißen verbessert die Eigg. des aufgeschweißten Metalles u. der ihm benachbarten Stellen. (Foundry 56. 48—50.) KALP.

—, *Prüfung von Zinn und Zink bei Überzugsarbeiten auf Eisenblech.* Es werden verschiedene Prüfmethode zur Feststellung der Dauerhaftigkeit von Zn- u. Sn-Überzügen auf Fe bekannt gegeben: 1. Die Korrosionsbeständigkeit von Zn-Überzügen prüft man durch Einw. von 22%ig. NaClO₃-Lsg., ihr Haftvermögen durch Biegung der Bleche u. Drähte. Die Schichtdicke mißt man, indem man das Zn durch eine Lsg. von bas. Pb-Acetat (spezif. Gewicht 1,27) oder durch eine 20%ig. Ammoniumcitratlsg. ablöst, wobei die Probe vor u. nach diesem Prozeß zu wägen ist. Durch Tauchen in 6%ig. SO₂-Lsg. werden feuerverzinkte Ndd. unter Bldg. von H₂ gel., galvan. nicht angegriffen. 2. Beim Verzinnen ist die Prüfung des Rohmaterials wichtig, u. zwar auf Pb, Fe u. Cu nach den üblichen analyt. Methoden. Die Unters. des Sn-Nd. erfolgt durch Ätzen mit einer Lsg. aus 2 Teilen SnCl₂, 4 Teilen W., 1 Teil HNO₃ u. 4 Teilen HCl. Ein reiner Sn-Nd. zeigt ein stark krystallines Gefüge, ein verunreinigter Nd. nicht. (Metall 1928. 5—6. Berlin.)

LÜDER.

Albert W. Hahn und Charles M. Nokes, Salt Lake City, V. St. A., *Trennen gemischter Sulfiderze.* Gemischte Sulfiderze, vorzugsweise FeS₂, ZnS, PbS, gegebenenfalls Au u. Ag enthaltende, werden mit einem Schaummittel u. einer alkal. Verb., wie Na₂CO₃, NaHCO₃, KCN oder, besonders, NaCN versetzt u. dem Schaumschwimmverf. unterworfen, wobei FeS₂ u. ZnS zurückbleiben, PbS u. die Hauptmenge der Edelmetalle übergehen. Zum Rückstand wird Al₂(SO₄)₃ gefügt u. von neuem flottiert. Dabei geht vorzugsweise ZnS über, die Hauptmenge des FeS₂ bleibt im Rückstand u. kann nach Zusatz von Na₂S o. dgl. übergetrieben werden. (A. P. 1 649 685 vom 10/4. 1925, ausg. 15/11. 1927.)

KÜHLING.

Helge Gustaf Torulf, übert. von: **Anders Holmberg**, Stockholm, *Anlage zum Sintern fein zerkleinerter Erze.* Das Sintern erfolgt in einer größeren Anzahl von beweglichen Kesseln, welche mit Saugvorr. verbunden sind u. nach jeweiliger Vollendung des Sintervorganges durch Krähne abgehoben, auf Wagen zum Entleerungs- u. Neubeschickungsort u. zurückgefahren, an ihren Platz zurückgestellt u. von neuem beheizt werden. (A. P. 1 656 115 vom 21/6. 1923, ausg. 10/1. 1928. Schwed. Prior. 3/7. 1922.)

KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verflüchtigbare Metalle aus Erzen, metallurgischen Produkten und sonstigen Rückständen.* Man verlängert die Verflüchtigungszone des für die Metallgewinnung benutzten Drehofens nach der Ladevorr. hin u. zwar derart, daß die Verflüchtigung der Metalle zum großen Teile beschränkt ist. Die Beschickung gelangt in eine für das Schmelzen der Massen hinreichende Temperaturzone. (F. P. 631 708 vom 29/3. 1927, ausg. 26/12. 1927. D. Prior. 12/4. 1926.)

KAUSCH.

A. Thesen, Oslo (Erfinder: **G. Thesen**), *Röstofen.* Als Heizvorr. dient ein elektr. Widerstand, welcher unabhängig ist von der Ofenwand oder dem Ofenfutter, so daß die Beheizung des Röstgutes auf die Teile beschränkt werden kann, welche sich in inniger Berührung mit der zum Rösten dienenden Luft befinden. (Schwd. P. 58 708 vom 2/6. 1922, ausg. 28/4. 1925. N. Prior. 6/6. 1921.)

KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, übert. von: **Rudolf Schenck**, Münster, *Entphosphorung von Roheisen.* Flüssiges Roheisen wird bei wenig über seinem F. liegenden Temp. unter Zusatz von CaO mit CO oder CO enthaltenden Gasen behandelt. Der im Roheisen enthaltene P wird durch das CO zu Fe(PO₃)₂ oxydiert unter gleichzeitiger Bldg. von Fe₃C. (A. P. 1 650 157 vom 24/12. 1925, ausg. 22/11. 1927. D. Prior. 11/9. 1924.)

KÜHLING.

Fried. Krupp Akt.-Ges., übert. von: **Adolf Fry**, Essen, *Stahllegierungen.* (A. P. 1 649 398 vom 3/9. 1925, ausg. 15/11. 1927. D. Prior. 14/5. 1925. — C. 1926. I. 2143.)

KÜHLING.

Allegheny Steel Co., Brackenridge, übert. von: **Otho M. Otte**, Tarentum, V. St. A., *Stahlbleche.* Kohlenstoffarme, mehr als 8% Cr enthaltende Stähle werden zu Blechen verarbeitet, diese durch Beizen usw. sorgfältig gereinigt, auf elektrolyt. Wege mit einem Nickelbelag versehen, gewalzt, gegläht, u. nach Ablösen des Belages geglättet. Die Erzeugnisse sind sehr beständig gegen zerstörende Einflüsse. (A. P. 1 651 222 vom 10/11. 1924, ausg. 29/11. 1927.)

KÜHLING.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., (Erfinder: **Friedrich Johannsen**), Magdeburg-Buckau, *Zinn aus Erzen u. dgl.* (Aust. P. 3735/1926 vom 8/9. 1926, ausg. 7/7. 1927. — C. 1926. II. 2750.)

KÜHLING.

Zinnwerke Wilhelmsburg G. m. b. H. (Erfinder: **Henryk Goldmann**), Wilhelmsburg, *Antimonhaltige Zinnerze*. (Aust. P. 3899/1926 vom 20/9. 1926, ausg. 9/6. 1927. D. Prior. 29/3. 1926. — C. 1927. II. 165.) KÜHLING.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges. (Erfinder: **Friedrich Johannsen**), Magdeburg-Buckau, *Blei aus Erzen u. dgl.* (Aust. P. 3736/1926 vom 8/9. 1926, ausg. 22/4. 1927. — C. 1926. II. 2748.) KÜHLING.

Ferdinand Dietzsch, Kingston-on-Thames, England, *Verarbeiten von Kupfererzen*. Die zerkleinerten, gegebenenfalls abgerösteten Erze werden mit SO₂ enthaltenden gesätt. Lsgg. von NaCl, CaCl₂ u. dgl. ausgelaugt, in den erhaltenen Lsgg. enthaltenes Ag mittels Cu als Metall oder durch Verdünnen als AgCl niedergeschlagen u. aus dem Filtrat Cu mittels Fe oder l. Sulfide gefällt. Das ausgelaugte Erz wird mit Cyanalkali- oder Thiosulfatlg. behandelt. (A. P. 1 648 761 vom 16/1. 1924, ausg. 8/11. 1927. Peruan. Prior. 27/1. 1923.) KÜHLING.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Guy H. Buchanan**, Westfield, **Glenn B. Winner**, Elizabeth, und **Ernest L. Tucker**, Roselle, V. St. A., *Verarbeitung Edelmetalle führender Kupfererze*. Die Erze werden in bekannter Weise mit Cyanalkalilsg. ausgelaugt, die gefilterten Lsgg. mit Zn behandelt, welches die Hauptmenge der Edelmetalle u. gegebenenfalls wenig Cu fällt, u. dann genau neutralisiert, wobei Cu u. etwaige Reste von Edelmetall als Cyanide gefällt werden. Der abgetrennte Nd. wird mit H₂SO₄, NaCl u. metall. Fe behandelt. Diese Behandlung zers. Cu(CN)₂ in metall. Cu u. HCN, welche abdest., in alkal. Lsgg. aufgefangen u. in weiteren Ausführungen des Verf. verwendet wird. (A. P. 1 654 918 vom 16/11. 1923, ausg. 3/1. 1928.) KÜHLING.

Electrical Engineers Equipment Co., übert. von: **Ernest H. Jacobs**, Chicago, *Reinigen von Kupfer*. Das zu reinigende Cu wird unter einer Decke von Holzkohle o. dgl. geschmolzen u. zu je 200 Pfd. der Schmelze 9 Unzen eines Reinigungsmittels gegeben, welches ebenfalls unter einer Decke von Holzkohle o. dgl. aus Phosphorkupfer, 10⁰/₁₀₀ CuSO₄ u. je 5⁰/₁₀₀ CaF₂ u. Borax erschmolzen ist. Das gereinigte Cu zeichnet sich durch hohe Leitfähigkeit aus. (A. P. 1 648 947 vom 26/3. 1923, ausg. 15/11. 1927.) KÜH.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Elektrolytische Kupfergewinnung*. Aus gegebenenfalls abgerösteten eisenhaltigen Kupfererzen mittels schwefelsaurer Lsgg. erhaltene Laugen werden nach mehr oder weniger langem, gegebenenfalls auch vor dem Elektrolysieren mit SO₂ behandelt, um vorhandenes Fe₂(SO₄)₃, welches Stromverluste verursacht u. die Abscheidung von Cu sogar ganz verhindern kann, zu reduzieren u. es wird die reduzierte Lsg. mit verd. H₂S behandelt, um überschüssiges SO₂ zu zerstören. Die so gereinigte Lsg. wird von neuem elektrolysiert oder zum Auslaugen weiterer Erzmengen verwendet. (A. P. 1 654 930 vom 13/8. 1926, ausg. 3/1. 1928.) KÜHLING.

Dwight & Lloyd Metallurgical Co., New York, übert. von: **Reed W. Hyde**, Summit, V. St. A., *Quecksilbergewinnung*. Hg enthaltende Stoffe, besonders Erze, werden zerkleinert u. gegebenenfalls unter Zusatz von soviel Brennstoff, daß rasche Verbrennung erfolgt bei den Kp. des Hg nicht wesentlich übersteigenden Tempp., z. B. bei 600—700° in Dreh- oder anderen Öfen mit angemessenen Mengen von Luft verbrannt. Das in dem Rohstoff enthaltene Hg dest. quantitativ über. (A. P. 1 650 360 vom 10/5. 1924, ausg. 22/11. 1927.) KÜHLING.

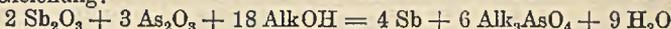
Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A., *Metallurgisches Verfahren*. (A. P. 1 646 734 vom 21/8. 1922, ausg. 25/10. 1927. — C. 1927. I. 2133.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Harvey Clayton Rentschler** und **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A., *Uran in kompakter Form*. In bekannter Weise hergestelltes pulverförmiges U wird zu Barren o. dgl. gepreßt u. im hohen Vakuum bis zum Sintern erhitzt. (A. P. 1 648 962 vom 22/8. 1922, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

Duncan C. Smith, Rockaway, V. St. A., *Verwertung aufgebrauchter Platinkontaktmassen*. Die Massen werden in W. aufgeschwemmt, konz. HCl hinzugegeben u. schließlich alle vorhandene Säure mittels eines Metalles, besonders Zn, neutralisiert. Dabei schlägt sich das vorher anscheinend kolloidal gel. Pt als schwarzes, amorphes, von l. Verunreinigungen freies Pulver nieder. (A. P. 1 649 786 vom 3/12. 1923, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

American Metal Co., Ltd., New York, übert. von: **Harvey M. Burkey**, Plainfield, V. St. A., *Antimon, Antimonlegierungen und Alkaliarsenat*. Sb₂O₃ bzw. Mischungen von Sb₂O₃ u. As₂O₃, welche z. B. beim Abrösten Sb bzw. Sb u. As enthaltender Erze

gewonnen werden, werden, gegebenenfalls unter Zusatz von As_2O_3 u. über einem Bado von geschmolzenem Pb o. dgl. mit Alkalicarbonat oder -oxyd verschmolzen, wobei im Sinne der Gleichung:



Alkaliarsenat u. metall. Sb entsteht, welches sich gegebenenfalls mit Pb o. dgl. legiert. Ist überschüssiges As_2O_3 vorhanden, so wird ein Teil des entstandenen Sb mittels Luft in Sb_2O_3 zurückverwandelt u. reagiert dann mit dem noch nicht umgesetzten As_2O_3 . (A. PP. 1 654 527 u. 1 654 528 vom 11/1. 1926, ausg. 3/1. 1928.) KÜHLING.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Charles A. Kraus** und **Conral C. Cellis**, Worcester, V. St. A., *Vorrichtung zur Herstellung von Alkalimetalllegierungen*. In einem heizbaren Behälter mit Rührvorr. wird Pb oder Sn in einer Stickstoffatm. geschmolzen, aus einem anderen, mit Heizmantel versehenen Behälter geschmolzenes Na zugeführt, verrührt u. die Mischung dem oberen Teil eines mit Heizmantel ausgestatteten Turmes zugeführt, wo sie durch eine Siebplatte hindurch in Tropfenform zu Boden fällt. (A. P. 1 655 908 vom 5/4. 1923, ausg. 10/1. 1928.) KÜHLING.

Dow Chemical Co., übert. von: **John A. Gann**, Midland, V. St. A., *Magnesiumlegierungen*. Die Legierungen enthalten wenigstens 80% Mg, höchstens 20% Ni u. gegebenenfalls etwas Al oder Al u. Zn, z. B. 90% Mg, 6% Ni u. 4% Al oder 90% Mg, 5% Ni, 3% Al u. 2% Zn. Sie sind leicht, wenig brüchig, u. besitzen hohe FF. u. Wärmeleitfähigkeit, gute Zugfestigkeit u. Härte. (A. P. 1 649 521 vom 27/10. 1921, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

George Clifton Deeter, York, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus Ni, Sn, Mn, P u. Cu, z. B. 40—50% Ni, 3—10% Sn, 0,3—1% P, 1,5—5% Mn, bzw. 5—10% Ni, 3—10% Sn, 0,25—3% P, 0,75—5% Mn u. der jeweils an 100% fehlenden Menge Cu. Die Legierungen dienen als Desoxydations- u. Reinigungsmittel beim Schmelzen von Metallen oder der Verarbeitung von Metallverb. Die unter ihrer Mitverwendung geschmolzenen u. gegossenen Metalle sind durch dichtes feines Gefüge u. Zugfestigkeit ausgezeichnet. (A. PP. 1 656 695 u. 1 656 696 vom 20/4. 1926, ausg. 17/1. 1928.) KÜHLING.

Robert Rolon, Frankreich, *Formbare Masse*. Je 25 Teile Kaolin u. Schiefer, 20 Teile Gips, 20 Teile Talkum u. 5 Teile Dextrin werden fein gepulvert, innig gemischt u. mit der wss. Lsg. von FeSO_4 zum Brei verrührt. Die M. dient vorzugsweise zur Herst. von Matrizen. (F. P. 631 933 vom 1/4. 1927, ausg. 29/12. 1927.) KÜHLING.

Noel Jean Barbier, St. Etienne-Loire, Frankreich, *Metallisieren von Gegenständen*. Die zu metallisierenden Gegenstände werden in ein schmelzfl. Bad des aufzubringenden Metalles getaucht, welches zwecks Vermeidung von Oxydation nur wenig über den F. des Metalles erhitzt ist. Um Erstarren der dem eingetauchten Gegenstand benachbarten Teile des Bades zu verhindern, wird ein elektr. Strom durch das System geleitet, wobei der eingetauchte Gegenstand die eine, das Bad die andere Elektrode bildet. (A. P. 1 654 910 vom 28/10. 1925, ausg. 3/1. 1928. F. Prior. 31/10. 1924.) KÜHL.

Packard Motor Car Co., übert. von: **Mark Bentley**, Detroit, V. St. A., *Teilweises Überziehen von Gegenständen aus Metall, besonders nicht rostendem Stahl mit Zinn u. dgl.* Die sorgfältig gereinigten Metallgegenstände werden in eine Lsg. von FePO_4 getaucht, wobei sie sich unter Entw. von H_2 mit einem schwarzen Überzug von bas. Eisenphosphat bedecken. Dieser wird an den Stellen, welche mit Zinn o. dgl. belegt werden sollen, mechan. entfernt u. der Gegenstand in üblicher Weise, z. B. durch Eintauchen in geschmolzenes Metall, verzinkt o. dgl. Letzteres haftet nicht an den mit bas. Eisenphosphat bekleideten Stellen. (A. P. 1 647 851 vom 13/7. 1923, ausg. 1/11. 1927.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **Jesse L. Jones**, Edgewood Park, V. St. A., *Lötmittel für Kupfer und Kupferlegierungen*, bestehend aus 6—10% Sn, vorzugsweise 8,27% P enthaltendem Cu. (A. P. 1 651 709 vom 30/6. 1921, ausg. 6/12. 1927.) KÜHLING.

Percy A. Hughes, London, übert. von: **Thomas de la Coñcha**, New York, *Lötmittel*, besonders für Aluminium, bestehend aus etwa 30% Pb, 50% Sn, 12% Zn, 5% Al u. 3% Neusilber. Zur Herst. der Legierung schm. man Pb u. Sn zusammen, wirft ein Stückchen Schwefel in den Schmelztiegel u. gibt gleich nach seiner Verdampfung die übrigen Metalle hinzu. (A. P. 1 653 088 vom 27/10. 1926, ausg. 20/12. 1927.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Oscar Spengler**, Dessau, *Löten von Aluminium und seinen Legierungen*. Als Lötmetall dient Pb, Sn,

Zn, Cd oder deren Legierungen, als Flußmittel Mischungen von Halogeniden, welche die Oxyde des Al u. der Lötmetalle lösen, z. B. $ZnCl_2$ oder $CdCl_2$ u. 3 Halogeniden der Alkali- u. gegebenenfalls Erdalkalimetalle, welche eine überwiegende Menge Alkali-halogenid enthalten. (A. P. 1 653 482 vom 24/12. 1923, ausg. 20/12. 1927. D. Prior. 23/6. 1922.) KÜHLING.

Franklin Norris Childs, Danville, V. St. A., *Emaillieren von gußeisernen Gegenständen*. Unebenheiten der zu emaillierenden Gegenstände werden ausgeglichen durch Aufsprühen von Mischungen von feinen Eisenfeilspänen u. wss. Lsgg. von $MgSO_4$. (A. P. 1 649 100 vom 9/12. 1924, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

Norton Co., übert. von: Duane E. Webster, Worcester, V. St. A., *Geformte Schleifmittel*. Zerkleinerter Kautschuk, Schwefel, gepulvertes synthet. (Phenol-Formaldehyd-)Harz u. gekörntes SiC oder geschmolzenes Al_2O_3 werden innig gemischt, die Mischungen geformt u. durch Druck u. Hitze vulkanisiert. Die Erzeugnisse sind gegen Hitze sehr beständig. (A. P. 1 655 396 vom 14/4. 1926, ausg. 3/1. 1928.) KÜHLING.

William Herbert Hatfield, Cast iron in the light of recent research. 3 rd. ed., rev. and enl. London: Griffin 1928. (356 S.) 8°. 16 s. net.

IX. Organische Präparate.

G. Fester und G. Berraz, *Katalytische Oxydation des Äthylalkohols*. Es werden Verss. angestellt mit dem Ziel, die Darst. von Acetaldehyd bzw. Essigsäure durch katalyt. Oxydation von Äthylalkohol mit Luft zu einem techn. brauchbaren Verf. zu machen. Als Katalysatoren werden verwendet V_2O_5 , Silbervanadat, Kupfervanadat u. ZnO . Hauptprod. ist immer Acetaldehyd; daneben entstehen CO_2 u. Essigsäure u. in sehr geringer Menge Essigester u. Acetal (vielleicht auch Aceton). Der A. wird nur teilweise verbraucht, vollständigere Oxydation ist nur möglich bei wiederholter Behandlung u. größerer Katalysatoroberfläche. Das Temp.-Optimum liegt bei ca. 360° . Bei höherer Temp. steigt die CO_2 -Menge auf Kosten des Aldehyds. Erhöhung der O-Konz. wirkt günstig. Von den Katalysatoren wirkt Silbervanadat quantitativ am besten; jedoch ist das Verhältnis von Aldehyd u. CO_2 günstiger bei Anwendung von ZnO u. V_2O_5 .

Darst. der Katalysatoren. 1. V_2O_5 . 5 g Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3 , werden mit der äquivalenten Menge $10\frac{3}{10}\%$ ig. HCl (37,1 ccm) vermischt; der rote Nd. des Pentoxyhydrats wird filtriert, gewaschen, mit W. verrieben, wieder filtriert usw. bis zur beginnenden Gelatinierung; zu deren Beendigung läßt man einige Stdn. mit W. stehen u. verd. dann bis zu einer $3,3\frac{3}{10}\%$ ig. kolloidalen dunkelroten Lsg. von V_2O_5 . Als Katalysatorsubstrat wird frisch gefällte Kieselsäure (aus Wasserglaslsg. u. HCl) verwendet, die mit obiger Lsg. gemischt wird. Nach dem Trocknen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temp. enthält das Prod. $6,6\frac{6}{10}\%$ V_2O_5 . 2. Silbervanadat. Der gelbbraune Nd. aus 3 g NH_4VO_3 , gel. in 500 ccm W. bei 60° , u. $AgNO_3$ -Lsg. in geringem Überschuß wird wie oben behandelt, zum Teil auch mit Fullererde gemischt. 3. Kupfervanadat. Analog mit $CuSO_4$. Schwer filtrierbarer, grünlichgelber Nd. 4. ZnO . Pulverförmiges ZnO wird mit A. angeteigt, die M. nach dem Trocknen zerkleinert.

Versuchsanordnung. Ein durch Natronkalk von CO_2 befreiter, gemessener Luftstrom passiert einen im Wasserbad befindlichen Kolben mit $96\frac{6}{10}\%$ ig. A. Das Mengenverhältnis zwischen Luft u. A. läßt sich durch Geschwindigkeit des Luftstromes bzw. durch Temp. des Wasserbades variieren. Das A.-Luftgemisch tritt in ein 70 cm langes Verbrennungsrohr, von dem 40 cm mit dem gekörnten Katalysator gefüllt sind. Äußere Heizung durch Chromnickeldraht (0,4 mm Durchmesser, 6 m lang, 220 V), durch Asbest nach außen isoliert. Das Ende des Rohres hat eigene Heizung. Temp.-Messung erfolgt in der 2. Hälfte des Rohres, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Temp. in der 1. Hälfte wegen des exotherm. Charakters der Rk. viel höher ist; deswegen auch ist äußere Wärmezufuhr nur im Anfang der Rk. notwendig. Die austretenden Gase gelangen durch einen Kühler, eine leere Waschflasche, in eine Serie von 5 Allihn-Waschflaschen, von denen die 1., 2. u. 4. mit W. gefüllt sind, die 3. mit 200 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. $KHSO_5$ -Lsg., die 5. mit KOH (30° B6.); die 5. ist mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. In Flasche 1 u. 2 wird die Essigsäure durch Titration bestimmt; der Inhalt von 1, 2 u. 4 wird nach dem Neutralisieren mit 10—20 g einer 12 g im l enthaltenden $KHSO_5$ -Lsg. versetzt u. ebenso wie 3 mit Jod titriert. In der 5. Flasche wird CO_2 durch Differenz der Alkalinität vor u. nach Zufügen von $BaCl_2$ bestimmt. (Anales Assoc. quim. Argentina 15 [1927]. 210—15. Santa Fé.) RADT.

Jacques Louis Fohlen, Frankreich, *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe*. H_2 oder Wassergas, H_2O , CH_4 , C_2H_6 werden in einen Hochofen eingeblasen u. die Gichtgase durch Katalysatoren aus Ni, Co oder Platinschaum bei 100—450° geleitet, wobei bei Anwendung von Druck die Ausbeuten verbessert werden. Verwendet man ZnO als Katalysator, so erhält man *Alkohole*, mit $AlCl_3$ *polymerisierte Prodd.* Das Verf. kann auch bei anderen metallurg. Öfen, wo mit Kohle reduziert wird, angewandt werden. (F. P. 631 927 vom 14/4. 1927, ausg. 29/12. 1927.) DERSIN.

W. S. Calcott, Pennsgrrove, **A. E. Parmelee**, Carneys Point, und **F. R. Lorrinan**, Pennsgrrove (New Jersey), V. St. A., *Herstellung von Tetraäthylblei aus Äthylchlorid* u. einer Pb-Legierung, die Na u. K enthält. — Z. B. wird $C_2H_5\cdot Cl$ mit einer Pb-Legierung mit 9,4—9,5% Na u. 0,75% K mehrere Stunden auf 30—45° erhitzt. Die Ausbeute ist erheblich höher als nur mit der Na-Verb. (E. P. 280 169 vom 26/7. 1927, Auszug veröff. 30/12. 1927. Prior. 3/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **William S. Calcott**, Penns Grovo und **Fredrick L. English**, Carneys Point, New Jersey, *Herstellung von Tetraäthylblei* in einem Druckgefäß mit Rührwerk aus einer Pb-Na-Legierung u. Äthylchlorid bei 40—50° u. 25—50 at. Das Äthylchlorid wird gasförmig in das Rk.-Gefäß kontinuierlich eingeleitet, solange noch eine Aufnahme durch das PbNa, dem evtl. 10—20% der Gewichtsmenge an Lösungsmm. zugesetzt sind, stattfindet. (A. P. 1 652 812 vom 4/11. 1925, ausg. 13/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Louis Lefranc, Paris, *Herstellung von Dipropylketon*. (A. P. 1 656 488 vom 16/5. 1924, ausg. 17/1. 1928. F. Prior. 17/5. 1923. — C. 1925. I. 2512 [F. P. 566 343, E. P. 216 120].) SCHOTTLÄNDER.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Frankreich (Haut-Rhin), *Herstellung von Alkaliformiaten und Ammoniak aus kohlehaltigem Alkalicyanid* durch Hydrolyse bei 230—270°. Das Cyanid wird aus $CaCN_2$, CaC_2 u. Na_2CO_3 gemäß E. P. 225160; C. 1925. I. 2462 erhalten. Bei der Hydrolyse wird ein trockenes Pulver gewonnen, bestehend aus 22% $H\cdot COONa$, 3—4% $Na\cdot OH$, 55% $Ca(OH)_2$ u. 15—20% C. Durch Extraktion mit W. u. nach dem Filtrieren wird die alkal. Lsg. mit H_2SO_4 oder $H\cdot COOH$ schwach angesäuert u. die Lsg. eingedampft. Das so erhaltene rohe Alkaliformiat wird auf $H\cdot COOH$ oder Oxalsäure verarbeitet. Das bei der Hydrolyse gebildete Ammoniak wird mit dem abziehenden Wasserdampf kondensiert. (F. P. 630 686 vom 7/6. 1926, ausg. 7/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Walter Norman Haworth, Birmingham, und **James Nelson Ltd.**, Lancashire (England), *Gewinnung konzentrierter Essigsäure und Ameisensäure* durch Vakuumdest. der wss. Lsg. in Ggw. eines l. Acetats oder Formiat, wie die Na- oder K-Salze, wobei das W. überdest. u. die konz. Säure zurückbleibt. — 104 Teile 30%ig. Essigsäure, mit 63 Teilen wasserfreiem Na-Acetat gemischt, werden bei 15—25 mm Druck u. zunächst bei möglichst niedriger u. später ansteigender Temp. langsam dest. Dabei geht zuerst W. über u. dann 80% der Essigsäure als 98,6%ig. Säure. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck wurden nur 32% einer 86%ig. Säure erhalten. — 100 Teile 30%ig. Ameisensäure werden mit 120 Teilen wasserfreiem Na-Formiat bei 10—20 mm u. 50 bis 55° dest., wobei fast nur W. übergeht, während die konz. $H\cdot COOH$ bei 130—140° überdest. Es werden 80% einer 98%ig. $H\cdot COOH$ erhalten. (E. P. 281 827 vom 19/10. 1926, ausg. 5/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Hans T. Clarke** und **Carl J. Malm**, Rochester (New York), *Herstellung von halogensubstituierten Fettsäureanhydriden*, insbesondere Chloressigsäureanhydrid, durch Dest. von 2 Moll. einer halogensubstituierten Fettsäure, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure u. Homologen bis zur Laurinsäure, Palmitin- u. Stearinsäure, u. 1 Mol. des entsprechenden Säureanhydrids, wobei die frei werdende Säure abdestilliert wird, während das halogenierte Säureanhydrid zurückbleibt. — 1890 Teile Chloressigsäure u. 1075 Teile 95%ig. Essigsäureanhydrid werden zusammen erhitzt, so daß bei 119° die freie Essigsäure abdestilliert. Das Chloressigsäureanhydrid wird bei 15 mm bei 115—120° dest. In gleicher Weise können die Mono-, Di- oder Trichlor- oder Bromprodd. verwendet werden. (A. P. 1 648 540 vom 11/12. 1926, ausg. 8/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Philipp Siedler**, Griesheim a. M.), *Herstellung von Schwefelkohlenstoff*. (D. R. P. 439 694 Kl. 12 i vom 4/11. 1925, ausg. 15/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 383 416; C. 1924. I. 445. — C. 1927. I. 1067.) KAUSCH.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie, Schweiz, *Herstellung von Thioharnstoff aus Cyanamiden*, insbesondere rohem *Ca-Cyanamid* in Ggw. von *CaS* oder *Ca-Sulphydrat*, das mittels CO_2 oder CO_2 -haltiger Gase unter Druck bei Temp. oberhalb 40° zersetzt wird, wobei der H_2S in statu nascendi sofort reagiert u. *Thioharnstoff* gebildet wird, der in Lsg. geht, während sich CaCO_3 u. CaSO_4 sich abscheiden. Zur Anreicherung der Thioharnstofflg. wird diese vom *Nd.* abfiltriert u. zu neuen Ansätzen verwendet. — Zu 120 kg W. werden 25 kg *Ca-Cyanamid* in kleinen Mengen u. etwas mehr als die theoret. Menge *CaS* gegeben. Darauf wird CO_2 bis zu 5 at eingeleitet u. die M. auf 75° erwärmt u. nach 1— $1\frac{1}{2}$ Stde. ist die Rk. beendet. (F. P. 630 883 vom 9/2. 1927, ausg. 10/12. 1927. Schwz. Prior. 11/2. 1926.) M. F. MÜLLER.

Monsanto Chemical Works, übert. von: Courtney Conover, St. Louis, Missouri, *Herstellung von Benzoesäure aus Phthalsäureanhydrid*, das in Dampfform zugleich mit *W.-Dampf* bei 200— 600° über Katalysatoren, wie *Zn*, *Cu* oder *Al* oder deren Gemische in Form der *Metalle*, *Oxyde* oder *Salze* schwacher Mineralsäuren für sich oder in Verbindung mit einer Trägersubstanz wie *Quarz*, geschmolzene SiO_2 , *Flintstein* oder *Infusorieerde*, geleitet wird. — 1 Teil *Phthalsäureanhydrid* u. 50 Teile *W.-Dampf* werden auf 200° erhitzt in einem auf 450° geheizten Rk.-Raum mit *ZnO* in Berührung gebracht, bis 90% des *Phthalsäureanhydrids* sich zu *Benzoesäure* umgesetzt haben. Die Rk.-Dauer hängt von der Temp. ab, dabei muß bei erhöhter Rk.-Temp. die Zeit der Einw. des Katalysators auf die Dämpfe herabgesetzt werden. (A. P. 1 645 180 vom 21/12. 1925, ausg. 11/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

British Dyestuffs Corp., Ltd., Joseph Baron Payman und Norman Hall, Manchester, *Herstellung aromatischer Säureanhydride*, insbesondere *Benzoesäureanhydrid* durch Erhitzen von 2 Mol *Benzotrichlorid* u. 3 Mol *W.* auf 100— 105° in Ggw. eines Katalysators, wie die *Chloride*, *Sulfate*, *Oxyde*, *Benzoate*, *organ. Sulfonate* u. a. Salze von Metallen, wie *Zn*, *Cu*, *Fe*, *Al*, *Sn* u. a. Schwermetalle. — 79 Teile $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$, auf 100— 105° erhitzt, werden zusammen mit gepulvertem trockenem ZnCl_2 -*Bimsstein* Katalysator unter allmählichem Zusatz von 6,5 Teilen *W.* am Rückflußkühler unter Rühren einige Stdn. lang gekocht. Die Reaktionsmasse wird filtriert, aus dem Filtrat werden die Nebenprodd., $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$, abdest. u. das zurückbleibende *Benzoesäureanhydrid* wird im Vakuum dest. — 65 Teile $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$ werden unter Rückfluß mit 122 Teilen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ u. 0,5 Teilen FeSO_4 oder FeCl_3 6 Stdn. auf 110— 115° erhitzt. Durch Dest. im Vakuum wird *Benzoesäureanhydrid* in guter Ausbeute erhalten. (E. P. 280 373 vom 29/11. 1926, ausg. 8/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

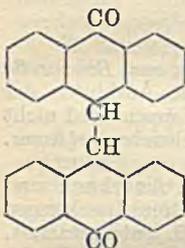
E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Ebenezer Emmet Reid und George L. Schwartz, *Herstellung von Phthalsäurecyclohexylester* 2 Moll. *Cyclohexanol* u. 1 Mol. *Phthalsäureanhydrid* werden im Ölbad von 200— 210° unter Durchleiten von N_2 zur Entfernung des Rk.-*W.* verestert. Ein geringer Zusatz konz. H_2SO_4 beschleunigt die Rk. Der erhaltene *Phthalsäuredicyclohexylester* ist hell, durchsichtig, viscos u. geruchlos, F. -16° , Kp. Kp_{11} 240° , $\text{np}_{23} = 1,5232$. Ein gemischter Ester wird erhalten aus 1 Mol. *Cyclohexanol* u. 1 Mol. *Phthalsäureanhydrid* durch mehrstdg. Erhitzen auf 150° u. nachherige Zugabe von 2 Moll. *n-Butylalkohol* u. Kochen am Rückflußkühler, der so eingestellt ist, daß das *W.* mit etwas *Butylalkohol* abdest. kann. Der *Phthalsäure-n-butylcyclohexylester* ist eine farblose durchsichtige Fl. mit schwachem angenehmen Geruch, Kp_{14} $205\text{—}250^\circ$ ohne Zers., $\text{np}_{23} = 1,5022$. In gleicher Weise werden hergestellt der *Phthalsäureisopropylcyclohexylester* u. der *Phthalsäurebenzylcyclohexylester* u. a. Die Ester dienen insbesondere als *Campherersatz*-u. *Weichmachungsmittel* für *Nitrocelluloselacke* o. dgl. (A. P. 1 643 393 vom 15/7. 1922, ausg. 27/9. 1927.) M. F. MÜLLER.

British Dyestuffs Corp. Ltd., James Baddiley, Percy Chorley und Rainald Brightman, England, *Gemischte Harnstoffe aus 2-Amino-8-oxy-naphthalin-6-sulfonsäure*, die in molekularen Mengen mit einem Anilin- oder Naphthylaminderiv. u. Phosgen in Ggw. von Alkali oder *Na-Acetat* gekuppelt wird. Dabei werden *p-Aminoacetanilid*, *Anilin*- oder *Naphthylaminsulfonsäuren* u. *asymm. Harnstoffe* erhalten, die als Zwischenprodd. bei der Azofarbstoffherst. dienen. — In die neutrale wss. Lsg. von 261 Teilen *Na-Salz* der *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* u. von 150 Teilen *p-Aminoacetanilid* wird soviel *Phosgen* eingetragen, bis die freien Basen gekuppelt sind u. keine Rk. mit NaNO_2 mehr erkennbar ist. Es wird das *asymm. Harnstoffprod.* der beiden Basen erhalten. Dieses *p-Acetylaminophenyl-3-oxy-2-naphthylharnstoff-6-sulfonsäure* wird in Form des *Na-Salzes* mit einer Lsg. von diazotierter *Dehydro-p-toluidinsulfonsäure*

gekuppelt u. dabei ein *bordeauxroter Farbstoff* für *Viscose* erhalten. (F. P. 631 156 vom 19/3. 1927, ausg. 15/12. 1927. E. Prior. 25/6. 1926.) M. F. MÜLLER.

Newport Co., Carrollville, übert. von: Ivan Gubelmann, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., Herstellung von 2-Chlor-1,4-dioxyanthrachinon. (A. P. 1 655 863 vom 2/11. 1925, ausg. 10/1. 1928. — C. 1927. I. 2688.) SCHOTTLÄNDER.

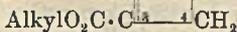
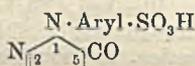
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Tetranitrodianthron und von 2,7-Dinitroanthrachinon. Dianthron wird mit nitrierenden Mitteln behandelt u. das entstandene Tetranitrodianthron, zweckmäßig nach Umwandlung in Tetranitrodianthranol, zu Tetranitrodianthrachinon u. 2,7-Dinitroanthrachinon oxydiert. — Z. B. wird Dianthron nebenst. Zus. bei 0—5° in ein Gemisch von konz. H₂SO₄ u. HNO₃ eingetragen. Beim Schütteln des Gemisches geht das Dianthron mit gelber Farbe in Lsg. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Kristalle des Tetranitrodianthrons aus, die auf ein Asbestfilter filtriert u. erst mit H₂SO₄ 60° Be., dann mit h. W. gewaschen werden. Das Prod. ist wl. in konz. H₂SO₄. Kocht man es einige Zeit mit Pyridin, so scheidet sich aus der anfänglich grünen, dann olivbraunen Lsg. das Pyridinsalz des Tetranitrodianthranols, metall. glänzende Nadeln, aus. Der Rest scheidet sich beim Verd. mit W. ab. Man zers. mit Säure filtriert das freie Tetranitrodianthron, bräunlichrote Kristalle, ab, wäscht, trocknet u. trägt es bei 20—25° in konz. HNO₃ ein.



Die zunächst kräftig grüne, schnell nach Gelb umschlagende Lsg., das Tetranitrodianthrachinon enthaltend, wird mit Nitrobenzol verd. u. bis zur Beendigung der Entw. von roten Dämpfen auf 80° erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das 2,7-Dinitroanthrachinon, gelbe Nadeln, F. 284—285°, ab. Die Oxydation des Tetranitrodianthrons kann auch mit einem Gemisch von Eg. u. CrO₃ erfolgen. (F. P. 629 012 vom 11/2. 1927, ausg. 3/11. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: Berthold Stein, Elberfeld, Herstellung von 2,7-Dinitroanthrachinon. (A. P. 1 622 168 vom 28/6. 1926, ausg. 22/3. 1927. D. Prior. 25/6. 1925. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylestern. Die aus Oxalessigsäurealkylestern u. Arylhydrazin-sulfonsäuren (Aryl = Phenyl, dessen Homologen oder Substitutionsprodd.) erhältlichen Hydrazone werden entweder in neutraler wss. Lsg. erwärmt oder in schwach alkal. Lsg. einige Stdn. in der Kälte stehen gelassen. — Die in W. ll. farblosen, krystallin.



1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylester nebenst. Zus. finden als *Farbstoffzwischenprodd.* Verwendung. Z. B. suspendiert man Phenylhydrazin-p-sulfonsäure in W., setzt das Na-Salz des Oxalessigsäureäthylesters hinzu, läßt ca. 1 Stde. bei 15°

stehen u. erhitzt das Gemisch langsam zum Sieden. Nach 1—2 Stdn. beginnt die Abscheidung von Krystallen aus der Lsg., zu der man so viel W. hinzugibt, daß in der Hitze wieder eine klare Lsg. entsteht, u. hält noch 1—2 Stdn. im Sieden. Beim Erkalten krystallisiert der 1,4'-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester aus. Durch Zusatz von verd. Säuren kann aus der Mutterlauge noch eine weitere Menge des Esters erhalten werden. — Phenylhydrazin-o-sulfonsäure wird in wss. Suspension mit dem Na-Salz des Oxalessigsäureäthylesters versetzt, ca. 1/2 Stde. auf etwa 40—50° erwärmt, nach dem Erkalten 1 Mol. Na₂CO₃-Lsg. zugegeben u. 10 Stdn. bei 15° gerührt. Aus der erhaltenen Lsg. wird der 1,2'-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester entweder als K-Salz oder, nach Neutralisation mit HCl u. vorsichtigem Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation, als freie Säure abgeschieden. — Analog gewinnt man aus: Phenylhydrazin-p-sulfonsäure u. Oxalessigsäuremethylester den 1,4'-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäuremethylester, — Phenylhydrazin-m-sulfonsäure u. Oxalessigsäureäthyl- bzw. -methylester die entsprechenden 1,3'-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylester, — Phenylhydrazin-o-sulfonsäure u. Oxalessigsäuremethylester den 1,2'-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäuremethylester, — 4-Chlor-1-hydrazinbenzol-2-sulfonsäure u. Oxalessigsäureäthyl- bzw. -methylester die entsprechenden 1,4'-Chlor-2'-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylester, — 2,5-Dichlor-1-hydrazinbenzol-4-sulfonsäure u. Oxalessigsäureäthyl- bzw. -methylester die entsprechenden 1,2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylester, — sowie aus: 4-Chlor-5-methyl-1-hydrazinbenzol-2-sulfonsäure u. Oxalessigsäureäthyl- bzw. -methylester die entsprechenden 1,4'-Chlor-

5'-methyl-2'-sulfo-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylester. (Schwz. P. 119 718 vom 24/11. 1925, ausg. 1/4. 1927. D. Prior. 27/11. 1924. Schwz. PP. 123 102, 123 103, 123 104, 123 105, 123 106, 123 107 [Zus.-Patt.] vom 24/11. 1925, ausg. 17/10. 1927. D. Prior. 27/11. 1924, 123 108 [Zus.-Pat.] vom 24/11. 1925, ausg. 1/11. 1927. D. Prior. 27/11. 1924, 123 679, 123 680, 123 681, 123 682 [Zus.-Patt.] vom 24/11. 1925, ausg. 16/12. 1927. D. Prior. 27/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Darstellung von Pyridin-2,3-dicarbonensäure (Chinolinensäure). (D. R. P. 455 386 Kl. 12p vom 9/9. 1924, ausg. 1/2. 1928. — C. 1927. II. 871 [Schwz. P. 118966].) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. R. Thompson jr., Kieropon, Neues Verfahren zum Bleichen von Baumwolle mit Bunteeffekten. Die Mitverwendung von Kieropon verhindert das Ausbluten der Farbstoffe bei stark alkal. Kochung, die Wrkg. des Alkalis auf die Noppen wird nicht beeinträchtigt, Fe-Flecken entstehen nicht. Das Bleichen ist beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 16 [1927]. 820—23.) SÜVERN.

W. Kind, Versuche mit Bäuchölen. Unter Mitwirkung von J. Auerbach und M. Münch ausgeführte Unters.: Je 20 Pfund schwere verschnürte Bündelpackungen amerikan. Baumwolle wurden zwangsweise in eine Kufe mit je 80 l Fl. untergetaucht, u. in gewissen Zeitabständen wurde nach kurzem Ablauflassen die prozentuale Gewichtszunahme ermittelt, die ein Maß für die in der Praxis (wo ähnliche Verhältnisse vorliegen) wirksame Netzfähigkeit der Bäuchmittel ist. Die mitgeteilten Zahlen weisen große Unterschiede auf; am besten bewähren sich Mittel auf Fettbasis. — Weiterhin wird gezeigt, daß schon Kochen mit W. den Wachsgehalt des Gutes vermindert. Zusatz von Bäuchölen erhöht diesen Effekt nicht wesentlich mehr als 3% Seife dies tun. — Auch die Entfernung von Ölfecken wird durch Bäuchöle verschiedener Herkunft bei weitem nicht so begünstigt wie Kleinvers. u. Reklame es erwarten lassen. — Die von LINDNER u. ZICKERMANN (Melliands Textilber. 8. 354; C. 1927. II. 1378) studierte „Ozonisierung“ infolge Zusatz von Bäuchmitteln zur Flotte erscheint nach Verss. der Vff. zum mindesten zweifelhaft. (Melliands Textilber. 8 [1927]. 1024—30.) HELLER.

Robert P. Walton, Aktivin. Eigg. u. Anwendungsweisen des p-Toluolsulfochloramid-Na sind beschrieben. Zur Verflüssigung von Maisstärke braucht man mehr Aktivin als für Kartoffelstärke. (Amer. Dyestuff Reporter 16 [1927]. 789—90.) SÜVERN.

J. F. Warner, Einige Methoden zum Behandeln von Baumwoll- und Rayonstücken. Einzelheiten über Schlichten, kontinuierliches Bleichen, Färben mit verschiedenen App., Appretieren. (Amer. Dyestuff Reporter 16 [1927]. 824—27.) SÜV.

Louis S. Zisman, Färben von Strümpfen durch Tauchen. Seidenstrümpfe werden nur wenig in der Weise gefärbt, daß man das Seidengarn vor dem Stricken entbastet u. färbt. Hauptsächlich strickt man unentbastete Seide zusammen mit Baumwolle u. färbt u. entbastet nach Fertigstellung des Strumpfes. Einzelheiten der Färbeweise werden angegeben. (Amer. Dyestuff Reporter 16 [1927]. 817—19.) SÜVERN.

—, Über Acetatseidefärberei. Das Färben mit Cellitazolen, mit bas. Farbstoffen u. der von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in den Handel gebrachten Beize für Acetatseide u. mit Celloxan, mit den Cellitechtfarben, Cellitonfarben u. mit Siriusfarbstoffen ist beschrieben. Auch über die Halbwoölfärberei, das Färben von Wolle-Acetatseidegemischen u. Acetatseide-Seidemischgeweben werden Angaben gemacht. (Seide 33. 10—13.) SÜVERN.

H. Lagache, Die Appretur von Wollwaren. Die für die verschiedenen Wollwaren in Betracht kommenden trocknen u. nassen Appreturen sind besprochen. (Science et Ind. 11 [1927]. Nr. 165. 75—81.) SÜVERN.

C. P. van Hoek, Bleimennigprobleme. Die schnelle Absetzung u. die darauf folgende Erhärtung der Bleimennigefarben wird hinsichtlich ihrer Ursachen eingehend erörtert. Durch Mahlen der Mennigefarben u. geringen Terpentinölzusatz wird eine Teilchenzerkleinerung, eine Verminderung des Bindemittelgeh. u. eine etwas größere Plastizität erreicht, wodurch dem Absetzen leidlich vorgebeugt wird. Nur hochprozentige Bleimennige mit säure- u. glycerinfreiem Leinöl ist zu verwenden, da die Bldg. von Pb-Linoleat u. -Glycerat die Erhärtung fördert. — Die orangefarbene Farbe der Bleimennige ist keine konstitutive, sie entsteht vielmehr erst durch Addition der Einzel-farben der Komponenten, also der Farbwrg. von PbO u. PbO₂. Die letzteren werden hinsichtlich ihrer verschiedenen Modifikationen u. deren Farben ausführlich behandelt.

Zum Schluß wird das Für u. Wider der Frage, ob die Mennige ein Substratpigment ist, an Hand von 4 Abb. näher betrachtet. (Farben-Ztg. 33. 981—83. 1046—49. Hilversum [Holland].) BARZ.

—, *Vorschriften für Rostschutzanstriche in der Tschechoslowakei*. Die Vorschriften, die vom tschechoslowak. elektrotechn. Verband in Prag ausgearbeitet sind, betreffen Rostschutzanstriche an Eisenmasten u. elektrotechn. Konstruktionen, wobei zwischen alten u. neuen Anstrichobjekten unterschieden wird. (Farben-Ztg. 33. 985—86.) BARZ.

—, *Englische Standardspezifikationen für Anstrichstoffe*. (Vgl. C. 1928. I. 588.) Die von der British Engineering Standards Association herausgegebenen Normen betreffend Chromgrünölpaste (Nr. 304), Englischrot (Nr. 305) u. Eisenschwarz (Nr. 306) werden angegeben. (Farben-Ztg. 33. 983—84.) BARZ.

R. Luther, *Aus dem Gebiet der Farbreizmetrik*. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 540—58. Dresden.) R. K.MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Liefern von körnigem Material in abgemessenen Volumen*. Man verwendet eine Vorr.-z. B. für die Lieferung von Farbstoffen in bestimmter Menge, bei der ein Kanal an eine Meßkammer angeschlossen u. gewöhnlich durch einen Schieber verschlossen ist. Der Kanal hat in seinem Zentrum einen senkrechten Führungskanal für einen senkrechten Kolben mit Blättern am unteren Ende, die beim Herabsinken des Kolbens in gekrümmter Form ausspringen, um das Material abzuschneiden. Sobald der Schieber geöffnet wird, stößt der Kolben das Material heraus. (E. P. 281 645 vom 24/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 1/12. 1926.) KAUSCH.

Max Jaffé, Wien, *Flachdruckverfahren* von lithograph. Stein, Metall usw. Die Druckplatte wird aufeinanderfolgend mit zwei Mitteln behandelt, deren erstes einen feststehenden Überzug bewirkt, der gleichzeitig den Untergrund bildet, der das Festhaften der aus dem zweiten Mittel bestehenden Oberschicht gewährleistet. Für letztere wird eine Mischung eines in W. aufgeschwemmten Kolloids (Gummi arabicum, Agar-Agar, Dextrin usw.) mit einem Härte- oder Gerbmittel (Gallus-, Chromsäure, CH_2O , Tannin usw.) benutzt. (Oe. P. 108 443 vom 3/11. 1926, ausg. 27/12. 1927.) KAUSCH.

Takizo Moriyasu, Japan, *Druckklischees*. Man beläßt auf den Klischees die unl. Teile, die die Form von Marken, Zeichen oder gewünschten Abbildungen besitzen, indem man, nachdem die Klischees dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, durch Waschen die l. unveränderten Teile einer auf die Klischees aufgebrauchten M. entfernt, die aus Gelatine, Leim, Gummi arabicum, Tragant-Gummi o. dgl. u. einem Salz der H_2CrO_4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{NH}_4]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) besteht. (F. P. 631 977 vom 24/9. 1926, ausg. 29/12. 1927.) KAU.

Société Française des Produits Chimiques et des Blancs de Comines und Henri Deleschaut, Frankreich, *Zerklleinern von Farbstoffen* im Gemisch mit W. nach Zusatz von Wollfett, Lanolin o. dgl. (F. P. 630 332 vom 5/3. 1927, ausg. 1/12. 1927.) KAUSCH.

Eastman Kodak Co., übert. von: Samuel E. Sheppard und Leon W. Eberlin, Rochester, V. St. A., *Nicht stäubender Ruß*. Der zu entstäubende Ruß wird mit der Lsg. eines Waxes in einem flüchtigen Lösungsm., wie Bzl., verrührt u. das Lösungsm. verdunstet. (A. P. 1 651 733 vom 26/11. 1926, ausg. 6/12. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schwefelhaltige Küpenfarbstoffe*. (F. P. 628 617 vom 15/4. 1926, ausg. 26/10. 1927. — C. 1927. I. 2368 [A. P. 1613275] u. C. 1927. II. 339 [A. P. 1623410] u. C. 1928. I. 758 [D. R. P. 452575].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Erich Hartmann, Wiesdorf, *Farblacke*. Bas. oder saure Farbstoffe, welche neben einer oder mehreren Sulfogruppen Aminogruppen enthalten, werden bei Ggw. eines Trägers mittels komplexer Säuren gefällt, die Reste der H_3WO_3 , H_3MoO_4 u. H_3PO_4 oder H_2SiO_3 enthalten. Man fällt z. B. mittels Molybdänphosphorwolfram- oder Molybdänsilicowolframsäure bei Ggw. von Schwerspat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ u. BaCl_2 . (A. P. 1 653 851 vom 27/12. 1923, ausg. 27/12. 1927. D. Prior. 22/5. 1923.) KÜHLING.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

René Audubert und G. Lejeune, *Über die zwei Koagulationsgebiete des Latex*. Systemat. Studium der Koagulation von Latex der Hevea u. Landolphia, welcher mit NH_3 kons. war, gestattet die Feststellung zweier Flocculationszonen, zwischen welchen eine Zone völliger Koagulation liegt. Die Unters. des Wanderungssinnes der Latex-

teilchen ergab jedoch immer das Vorhandensein negativer Ladung. Bei Zusatz von Eiweiß ließ sich in der zweiten Flocculationszone eine Umladung nachweisen. Die im Latex vorhandenen Proteine erscheinen von den Kautschukteilchen getrennt. Auf Grund dieser Annahme werden Vorschläge zur Erklärung der gemachten Beobachtungen unterbreitet. (Rev. gén. Colloides 5 [1927]. 713—22.) HAUSER.

G. Tammann und **K. Bohow**, *Über die Aufnahme von Wasserstoff in Kautschuk unter erhöhtem Druck und das Verhalten des Kautschuks nach der Druckerniedrigung*. Bringt man Kautschuk u. ein Stück Zink in 1-molare H_2SO_4 u. erhöht den Druck auf 550 kg/qcm, so nimmt der Kautschuk im Laufe von 48 Stdn. Wasserstoff unter Volumvergrößerung auf, u. zwar so viel, daß er 15—20 Min. nach Erniedrigung des Druckes, welcher eine H_2 -Abgabe bis zum ursprünglichen Vol. folgt, noch das 2—3,5-fache seines ursprünglichen Volumens zeigt. Im Kautschuk zeigen sich nach der Druckerniedrigung kleine Bläschen, die während der H_2 -Abgabe verschwinden. Pro Gramm derselben Sorte worden die gleichen H_2 -Mengen abgegeben, roter u. grauer Kautschuk geben anfangs viel langsamer ab als transparenter u. nicht vulkanisierter. Der Absorptionskoeffizient des Kautschuks für H_2 dürfte angenähert unabhängig vom Druck sein. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168. 322—24. Göttingen, Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) BLOCH. †

Lothar Hock, *Die planimetrische Bestimmung der Zerreißbarkeit von Kautschuk und das „Festigkeitsprodukt“*. Zumeist pflegt man den Zerreißvers. nur um der Feststellung seiner Endwerte willen anzustellen, indem man sich damit begnügt, die Zerreißkraft u. die Zerreißdehnung einer Mischung festzustellen u. durch Multiplikation der in Prozenten gemessenen Dehnung beim Bruch mit der zugehörigen Belastung eines Proberings (ausgedrückt in kg/qcm oder einfacher durch die am SCHOPPERSchen Festigkeitsprüfer abgelesene Kraft), das „Festigkeitsprod.“ zu bilden. Beim Vergleich verschiedener Mischungen pflegt man dann ihre so ermittelten Festigkeitsprodd. miteinander zu vergleichen. Vf. zeigt aber, daß dies außerordentlich irreführend sein kann, u. daß man bei strengeren Ansprüchen der planimetr. Feststellung der Zerreißbarkeit nicht entraten kann. Was für die Zerreißbarkeit gesagt wird, gilt in gleichem Maße für den Energieaufwand bis zu einem bestimmten, geringeren Dehnungsgrade, der ebenfalls nicht durch das zugehörige Prod. aus Kraft u. Dehnung charakterisiert werden kann. Es bleibt nur übrig, den Schaulinienzeichner zu benutzen u. die Arbeitsflächen auszumessen. Von diesen App. bietet der von A. SCHOB den Vorteil, daß sich mit wechselnder Ringstärke das Übersetzungsverhältnis variieren läßt, u. so alle Kurven für die normalen Ringstärken gezeichnet werden. Man sollte jede Mischung durch ihre Zerreißarbeit in kg/qcm charakterisieren, ebenso die Hysteresiswerte unter definierten Bedingungen in kg/qcm u. in Hundertteilen der angewendeten Dehnungsarbeit angeben. (Kautschuk 1927. 314—16.) KINDSCHER.

Harry L. Fisher, *Umwandlung von Kautschuk in thermoplastische Produkte mit Eigenschaften wie Guttapercha, Balata und Schellack*. I. *Methode der Herstellung und allgemeine Eigenschaften*. Wird Kautschuk in Form einer zu einem Fell ausgewalzten Mischung mit ungefähr 10% eines organ. Sulfonylchlorids oder einer organ. Sulfonsäure durch mehrere Stdn. auf 125—135° erhitzt, so erhält man Prodd., die Guttapercha oder harter Balata ähneln. In größeren Klumpen erhitzt, bildet sich unter exotherm. Rk. eine schellackähnliche Substanz. Als geeignete Reagenzien werden p-Toluensulfonylchlorid u. p-Toluensulfonsäure angegeben. Eine Mischung von 7,5 Teilen p-Phenolsulfonsäure u. 100 Teilen Kautschuk gibt ein biegsames, guttaperchaartiges Prod., benzollöslich u. stark klebende Eigg. Es ist die Basis des VULCALOCK-Verf. 5 Teile konz. H_2SO_4 in 100 Teilen Kautschuk eingemischt u. in gleicher Weise erhitzt, gibt balataähnliche Prodd. Die Prodd. werden unter dem Namen „Thermoprene“ zusammengefaßt u. einzeln als GP, HB u. SL bezeichnet. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 1325—28.) HAUSER.

Harry L. Fisher und **Eugene M. Mc Colm**, *Umwandlung von Kautschuk in thermoplastische Produkte mit Eigenschaften, wie Guttapercha, Balata und Schellack*. II. *Der Chemismus der Reaktion*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. beschränkt sich auf die schellackartigen Reaktionsprodd. Das gereinigte Material ergibt dieselbe Bruttoformel wie Kautschuk, nämlich C_5H_8 ; weist jedoch eine wesentlich geringere Absättigung auf. Es wurden Chlor- u. Bromadditionsprodd. hergestellt. Bei der S-Vulkanisation ergab sich als Maximum an „gebundenem“ S 21%. Verschiedene Reaktionsprodd. wurden durch Hydrierung, Nitrierung etc. gewonnen. Auf Grund von Analysen läßt sich annehmen,

daß die guttapercha- u. balataähnlichen Prodd. isomere KW-stoffe sind. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 1328—33.)

HAUSER.

Regnaud, *Mikrophotographische Studien an vulkanisiertem Kautschuk unter besonderer Berücksichtigung des Auftretens von freiem Schwefel*. Vf. schildert an Hand zahlreicher Mikrophotographien von vulkanisierten Gummifäden u. dünnen Gummifolien die Bldg. von Schwefelkristallen u. Ausblühungen nach Abkühlung u. längerer Lagerung von Vulkanisaten. Besonders deutlich gelingt der Nachweis, daß die zentral im Untersuchungsobjekt einsetzende Flocculation mit der Zeit an die Oberfläche abwandert u. dortselbst die Bldg. feiner Kryställchen verursacht. Es wird zwischen den Stadien der Flocculation, Coalescenz u. Krystallisation unterschieden. Der Gesamtvorgang wird dahingehend erklärt, daß bei 145° ein Gleichgewicht zwischen der chem. S-Kautschukverb. u. dem wohl gelösten aber ungebundenen S besteht. Bei n. Temp. versucht die übersätt. Lsg. S abzugeben. Der heterogene Kolloidcharakter der Materie setzt diesem Vorgang merklichen Widerstand entgegen. Die Gleichgewichtseinstellung geht sehr langsam vor sich. Kautschuk wird im vulkanisierten Zustand als eine komplexe Substanz angesehen, die ständig bestrebt ist, einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. (Chim. et Ind. 18. 397—400.)

HAUSER.

Werner Esch, *Kritische Betrachtung der bevorzugten Vulkanisationsbeschleuniger*. Die geschichtliche Entw. der organ. Vulkanisationsbeschleuniger wird kurz besprochen. Die heute gebräuchlichsten Beschleuniger u. ihre Wrkg. wird krit. besprochen, wobei insbesondere amerikan. Arbeiten in den Vordergrund gestellt werden. (Kunststoffe 17 [1927]. 273—74. 18. 12—13.)

HAUSER.

Rudolf Ditmar, *Neue Aussichten über Mineralrubber und sein Verhalten gegenüber dem Ultrabeschleuniger P-extra*. Vf. berichtet über Unterss. bzgl. des Verh. verschiedener unter dem Sammelnamen „Mineralrubber“ in der Gummiindustrie gebräuchlichen Bitumina in mit „P-extra“ ultrabeschleunigten Mischungen. Besonders gute Eigg. werden bei den Marken „Rubpron“ u. „Ruprax“ festgestellt. (Gummi-Ztg. 42. 804.)

HAUSER.

Rudolf Ditmar und Gustav Balog, *Bedeutende Abkürzung der Vulkanisationszeit im Schwefelchlorürdampf für dünnwandige Tauchartikel*. Vf. stellen fest, daß sich dünnwandige, transparente Kautschukfilme durch Tauchen u. nachherige Vulkanisation im Schwefelchlorürdampf schon in 2 Min. ausvulkanisieren lassen. Es wird gefunden, daß die Vulkanisation bei 2, 6 u. 17 Min. ein Optimum zeigt. Erst von 30 Min. an ist ein stetiger Anstieg zu verzeichnen. Bei kurzen Vulkanisationszeiten ergibt ZnO-Zusatz die beste Alterung. Durch Zusatz gewisser Vulkanfarben wird die Alterung beeinträchtigt. (Gummi-Ztg. 42. 858—59.)

HAUSER.

Rudolf Ditmar, *Lederfaktis*. Vf. berichtet über die Herst. einer faktisartigen Substanz aus fein vermahlenem Leder, welches nach Tränkung mit Öl geschwefelt wird. Die Rkk. der Faktisbldg. u. die Eigg. der fertigen Prodd. werden besprochen. (Gummi-Ztg. 42. 913.)

HAUSER.

G. T. Kohman und R. L. Peek jr., *Brüchigkeitsprüfung für Kautschuk und Guttaperchamischungen*. Die Tatsache, daß Kautschuk u. Guttaperchamischungen, wie sie vornehmlich für Isolationszwecke Anwendung finden bei bestimmten Temp. brüchig werden, wird zum Gegenstand experimenteller Unterss. gemacht. Es werden App. u. Methoden zur Best. dieser Erscheinung beschrieben. (India Rubber Journ. 75. 140—41.)

HAUSER.

Hermann Beckmann, Berlin-Zehlendorf, *Herstellung von Kautschuk mit einer großen Zahl von mikroskopisch kleinen Poren*. Man versetzt die Kautschukmilch mit der Lsg. einer Mn-Verb. als Agglutinationsmittel; hierdurch wird die Kautschukmilch in einen Brei übergeführt, der sich allmählich in eine Gallerte umwandelt. Der Kautschukmilch kann man vor dem Zusatz des Agglutinationsmittels Schwefel usw. zusetzen, der Brei wird geformt u. dann, nachdem die M. eine gallertenartige Beschaffenheit angenommen hat, feucht vulkanisiert. Um eine Schädigung des Kautschuks durch die Mn-Verbb. zu verhüten, können sie vor oder nach der Vulkanisation durch Auswaschen entfernt werden. (Schwz. P. 122 938 vom 5/8. 1926, ausg. 17/10. 1927. D. Prior. 1/9. 1925. Zus. zu Schwz. P. 118457; C. 1927. I. 3537. F. P. 32 422 vom 9/8. 1926, ausg. 29/11. 1927. Zus. zu F. P. 609989; C. 1926. II. 2752.)

FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: J. Teppema, Akron, Ohio V. St. A., *Verbessern der Alterungseigenschaften von Kautschuk*. Man setzt den Kautschukmischungen die Kondensationsprodd. von Aminen mit Phenolen, wie *Phenyl-*

β -naphthylamin, Phenyl-1-naphthylamin, 1,2-Dinaphthylamin, β,β -Dinaphthylamin, Diaminodiphenyl-di- β -naphthylmethan zu. Phenyl-naphthylamin erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. Naphthol mit 2 Moll. Anilin u. 1 Mol. geschmolzenem CaCl_2 auf 280° unter Druck während 9 Stdn. Diaminodiphenyl-di- β -naphthylmethan erhält man durch Kondensation von β -Naphthol mit CH_2O in Ggw. von Na-Acetat, das so erhaltene Methylendi- β -naphthol wird dann mit Aminen in Ggw. von CaCl_2 erwärmt. (E. P. 281 616 vom 13/10. 1927, Auszug veröff. 25/10. 1928; Prior. 30/11. 1926.) FRANZ.

Henri Bellivier und André Liégeois, Seine, Frankreich, Überzug zum Konservieren von Kautschuk. Man verwendet eine Lsg. von Kautschuk in Bzn., die mit Ruß oder Talk vermischt wird. Die Mischung dient zum Überziehen von Kautschukreifen. (F. P. 630 922 vom 15/3. 1927, ausg. 12/12. 1927.) FRANZ.

Vladimiro Sonnino und Primo Sama, Seine, Frankreich, Verfahren zum Ausbessern von Kautschukluftstreifen. Man löst Kautschuk in Bzl. oder CS_2 , setzt Schwefel u. Metalloxyde zu, vermischt auf erwärmten Walzen, gibt dann Schwefelchlorür zu u. walzt zu dünnen Schichten aus; die auszubessernde Stelle des Kautschukreifens wird nach sorgfältiger Reinigung mit einer Kautschuklsg. bestrichen, hierauf bringt man die Kautschukschicht, dann ein auf einer Seite mit vulkanisiertem Kautschuk überzogenes Gewebe u. schließlich ein durchscheinendes Gewebe, wie Pausleinen, auf. (F. P. 631 167 vom 15/3. 1927, ausg. 15/12. 1927. Ital. Prior. 19/2. 1927.) FRANZ.

Ernst Enna, Kopenhagen, Dänemark, Verfahren und Vorrichtung zum Aufkleben von Rohkautschuk. Die aufzuklebende Rohkautschukschicht wird durch Aufkratzen oder Aufreißen, z. B. durch einen Schleifstein oder ein Raspel, aufgeraut. Um ein Abreißen der Schicht zu verhindern, dreht man den Schleifstein oder die Raspel in derselben Richtung, jedoch mit anderer Geschwindigkeit, wie die Kautschuklage. Das Verf. eignet sich besonders zum Aufkleben von Rohkautschukschichten auf Leder usw. (Schwz. P. 123 556 vom 17/2. 1926, ausg. 1/12. 1927. Dän. Prior. 21/2. 1925.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

—, Reinigung von Kohlendioxyd. Die Reinigung des CO_2 -Gases von Amylalkohol in Brauereien erfolgt durch Behandeln des komprimierten u. getrockneten Gases mit akt. Kohle. (Chem. Trade Journ. 82. 17. Journ. Soc. chem. Ind. 47. 62—63.) SIEB.

Yoshinori Tomoda, Über die Erzeugung von Glycerin durch Gärung. IV. Dissoziation des Acetaldehyd-bisulfit-komplexes in alkalischer Lösung. Oberhalb $p_{\text{H}} = 10$ erreicht die Dissoziation der Acetaldehyd-bisulfitverb. 50% (genau bei $p_{\text{H}} = 12,5$) u. wird bei $p_{\text{H}} = 14$ fast vollständig. Da aber der Gärungsprozeß bei $p_{\text{H}} = 8,3$ verläuft, so ist die Dissoziation nicht meßbar. Aus den Dissoziationskurven der H_2SO_3 geht hervor, daß bei $p_{\text{H}} = 4—6$ die Konz. des Bisulfit-Ions sehr hoch ist u. damit in saurem Medium zum Haupthindernis der Glycerinerzeugung wird. Die p_{H} darf daher nicht viel unter $p_{\text{H}} = 6$ sinken. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 189—91. Tokyo, Univ.) HELLER.

G. Pellerin, Denaturierte Alkohole. Fortgesetzte Besprechung der Alkohol-denaturierung (vgl. C. 1928. I. 601), u. zwar der für die Essigindustrie, für die Herst. von Ä. u. Celluloid u. für wissenschaftliche Zwecke denaturierten Alkohole. (Bull. Sciences pharmacol. 34. [1927]. 244—47.) GROSZELD.

Heinrich Zellner, Zur Kenntnis der Weinbrennprodukte und deren Analytik. Zusammenfassende Erörterung bei Gelegenheit eines Vortrages. Es muß bei der hervorragenden Bedeutung, die die subjektive Beurteilung hier noch hat, auf Normung, Einheitlichkeit der chem. Unters.-Verff. hingearbeitet werden; schon die Geruchs- u. Geschmacksproben müssen normiert werden, um ihre einheitliche Anstellung allerorts zu gewährleisten. Nach Ausführung der Geruchs- u. Geschmacksprüfung, führt man die Dest. nach MICKO aus, die die Prüfung der Ausgiebigkeit von Weinbrennprodd. durch Feststellung des sogenannten „Verdünnungsgrades“ ermöglicht. Zur chem. Unters. gehören die Best. der Gesamtsäure, der Ester, Aldehyde u. des Fuselöls, die besprochen werden. Die Anschauungen des Vf. (C. 1926. II. 2237 u. C. 1928. I. 1109) haben zu einer Auseinandersetzung mit GRAFF (C. 1927. II. 2632. 1928. I. 1109) geführt. (Deutsche Destillateur-Ztg. 1927. 7 Seiten Sep.) RÜ.

L. Chelle, Kaliumferrocyanid und die Enteisenerung der Weine vom hygienischen Standpunkt. Vf. gelang die Enteisenerung von Weinen mit Kaliumferrocyanid sehr gut.

Bei gut geleiteter Operation kann jeder Überschuß vermieden werden, so daß das Verf. absolut unschädlich ist. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 65 [1927]. 121—36.) HARMS.

P. Balavoine, *Die flüchtige Säure in den geschwefelten Weinen*. Die SO₂ ist bisweilen ein bedeutender Bestandteil der flüchtigen Säuren; auch die gebundene SO₂ wird in bedeutender Menge mit der freien übergetrieben, wobei die Mengen ersterer von dem Verhältnis gebundene SO₂/freie SO₂ u. vom Säuregrad abhängen. Der Zusatz von SO₂ zum Wein ändert dessen analyt. Kennzahlen bedeutend. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 17 [1926]. 260—63. Genf, Lab. cantonal.) GROSZFELD.

G. Warcollier, *Die Cider von der Aube*. Kurze Beschreibung u. Analysentafel. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 533—88. Caen, Stat. Pomolog.) GROSZFELD.

R. Guyot, *Mit Zählflüssigwerden verbundene Gärung handelsüblicher Limonaden*. Bei verschiedenen Limonaden beobachtete Vf. eine ähnliche Gelatinierung, wie er sie bereits früher (1910) bei Arzneitränken beschrieben hat. Der das Zählflüssigwerden verursachende Mikroorganismus war, wie damals, eine Torula, die aus den sich ihr bietenden Zuckern ein höheres Mol., Dextran, synthetisierte. Damit rückt dieser Fall in die Reihe sonstiger gelatinöser Gärungen (Mehl, Brot, Milch, Apfelwein, Bier, Wein, Käse, Arzneifl., Digitalisinfus oder -dekokt, Orangenblütenwasser), bei denen ebenfalls schon synthetisierende Gärungen beobachtet wurden. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 65 [1927]. 138—52.) HARMS.

Soc. des Établissements Barbet, Paris, *Gewinnung von Glycerin aus Schlempe* durch Extraktion der konz. Fl. mit Petroleum, Bzl., Toluol o. dgl. u. durch gleichzeitiges Erhitzen der M. bei 6—8 at, worauf der Druck langsam abgelassen wird, so daß das Glycerin u. das Extraktionsmittel abdestillieren. Das Dest. trennt sich in zwei Schichten, von denen die eine schaumige Anteile enthält u. wieder zu der Schlempe zur nochmaligen Behandlung zurückkehrt, während der andere Teil rektifiziert mit Holzkohle gereinigt, filtriert u. im Vakuum eingedampft wird. (E. P. 274 519 vom 19/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 19/7. 1926.) M. F. MÜLLER.

Karl Lüdecke und Nelly Lüdecke, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Herstellung von Glycerin aus Zucker durch Gärung in einem alkalischen Medium*, dad. gek., daß man, nachdem die Gärung ganz oder teilweise beendigt ist, die flüchtigen Gärungsprod. der vergorenen Maische zunächst abdest. u. die zurückbleibende glycerinhaltige Maische unter Zusatz neuer Mengen von Zucker erneut vergärt, u. dieses Verf. beliebig oft wiederholt; vorzugsweise wird vor dem Abdest. der flüchtigen Gärungsprod. die Hefe zunächst abfiltriert. (E. P. 278 086 vom 30/6. 1926, ausg. 27/10. 1927.) ULLRICH.

Aktieselskabet De Forenede Bryggerier, Kopenhagen, *Pasteurisieren von insbesondere gashaltigen Flüssigkeiten*. (D. R. P. 454 940 Kl. 6 d vom 28/6. 1925, ausg. 20/1. 1928. — C. 1927. I. 2024 [Oe. P. 105 348].) M. F. MÜLLER.

Brasseries Nantaises und Louis Pierre, Frankreich, *Pasteurisation von Flüssigkeiten* in einer Apparatur, bestehend aus einem Rohrschlängensystem, das mit Doppelwandungen versehen ist, in denen die Heizfl. oder -dampf u. anschließend die Kühlfl. im Gegenstrom hindurchfließen. Zwischen dem Heiz- u. Kühlsystem ist ein weites Expansionsgefäß zwischengeschaltet, wo die Fl. einige Zeit verweilt, um die Pasteurisierung zu beenden. (F. P. 630 293 vom 4/3. 1927, ausg. 30/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

R. Goldschmidt, Tschechoslowakei, *Konzentrierte Pottaschelösungen aus Gärungswasser der Destillationsanlagen*. Man trennt die in dem gegorenen Gärungswasser in Suspension enthaltenen Stoffe ab u. verwendet diese von neuem, während die Lsg. an Stelle von W. zur Herst. einer neuen Menge Gärungswasser Verwendung findet. (F. P. 631 205 vom 21/3. 1927, ausg. 16/12. 1927. Tschechoslowak. Prior. 30/3. 1926.) KAUSCH.

[russ.] U. d. S. S. R. Rat für Arbeit und Verteidigung. Komitee für Standardisierung. Bier. Moskau 1927. (5 S.) Rbl. 0.20.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

—, *Die Fabrikation von Sauerkraut*. Prakt. Herstellungsangaben. (Konserven-Ind. 15. 36—38. 48—50.) GROSZFELD.

G. D. Turnbow und W. V. Cruess, *Untersuchungen über die Verwendung von Früchten in Eiscreme und Speiseeis*. I. Besprechung u. Angabe von Bereitungsvorschriften von Eiszubereitungen aus den verschiedenen Früchten. Prakt. Angaben für

die Frischerhaltung von Früchten auf k. Wege u. deren Verwendung bei Eiscreme (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 7. 9—13. California, Univ.) GROSZFIELD

Andor Fodor und Adolf Reifenberg, *Die enzymatische Bildung von flüchtigen Produkten aus Nicotin unter dem Einfluß von Extrakten aus Tabakblättern*. (Eine Antwort an A. Fajtelowitz.) Gegenüber den Ausführungen von FAITELOWITZ (C. 1927. II. 342) weisen Vff. darauf hin, daß sie (C. 1926. I. 1620) unter ganz sterilen Bedingungen gearbeitet haben; auch die Bldg. von CO₂ bei der Zers. von Nicotin wurde bereits beobachtet. Im übrigen wird auf die neuere Arbeit der Vff. (C. 1927. I. 1634) verwiesen. (Biochemical Journ. 21. 765. Jerusalem, Hebr. Univ.) HESSE.

H. G. Sanders, *Die Änderungen in den Milcherträgen infolge von Jahreszeit, Arbeitsleistung, Alter und Trockenperiode und deren Ausschaltung*. (Vgl. C. 1928. I. 982.) Kurvenzeichnungen für Milchertrag u. Lactationsalter, wonach im allgemeinen der Milchertrag bis zur 6. (beim fries. Schlag bis zur 8.) Lactation zunimmt, um dann in fast gleichem Verlauf wieder zu sinken, bis beim 11. Kalb die Anfangsmenge wieder erreicht ist. Bei Kühen mit anfangs geringem Milchertrag bemerkt man bis zum 4. Kalb ein bedeutend rascheres Ansteigen der Milchergiebigkeit, als bei solchen mit anfangs überhoher Ergiebigkeit. Weitere Kurven über den Verlauf des Milchertrages in den Lactationswochen. (Journ. agricult. Science 18. 46—67. Cambridge, School of Agriculture.) GROSZFIELD.

Marc Fouassier, *Die sachkundige Untersuchung von Schmutzmilch*. Beschreibung der Erkennung u. Beurteilung des Schmutzes in der Milch. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 577—80.) GROSZFIELD.

D. Raquet und A. Kerlevo, *Bestimmung der Chloride in der Milch*. Von den üblichen Klärverf. ist die Ausfällung mit Pb-Acetat geeignet, Cl-Verluste treten nicht ein, doch macht die Filtration Schwierigkeiten. Weiter empfehlen Vff. Oxydation mit KMnO₄ + HNO₃ bei Ggw. von AgNO₃ oder aber Klärung mit K₄Fe(CN)₆ + Zn-Acetat nach CARRE Z: 20 ccm Milch + 100 W. + 1 ccm 15%_{ig}. K₄Fe(CN)₆ + 1 ccm 30%_{ig}. Zn-Acetatlg. mit W. auf 200 ccm bringen, 150 ccm des Filtrats mit AgNO₃ nach VORHARD titrieren. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 580—83. Lille, Faculté libre de Médecine et de Pharm.) GROSZFIELD.

C. F. van Oyen, *Untersuchungen über das Verfahren nach „Gerber“ für die quantitative Fettbestimmung in Milch*. Nach in Gemeinschaft mit A. Hylkema u. A. van Raalte angestellten Verss. hat der Durchmesser bei 48—52 cm der Zentrifuge keinen Einfluß auf das Ergebnis. Durch Erhöhung der Zentrifugiergeschwindigkeit oder -dauer findet man immer höhere Ergebnisse für den Fettgeh. Empfohlen für Ermittlung des richtigen Fettgeh. werden: 1000 Drehungen/Min., 3 Min. Zentrifugieren, Zentrifugendurchmesser 48—52 cm. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 38. 149—53. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

C. L. Hinton und T. Macara, *Die Bestimmung von Aldosezuckern mittels Chloramin-T, mit besonderer Beziehung auf die Untersuchung von Milcherzeugnissen*. Chloramin-T kann in Verb. mit KJ als Ersatz für Jod in alkal. Lsg. bei der quantitativen Oxydation von Aldosezuckern verwendet werden. Vf. verfahren dabei nach folgender Vorschrift: Man gibt 20—25 ccm der Zuckerlg. von geeigneter Stärke in einen Kolben von 250 ccm Inhalt u. fügt 20 ccm einer 10%_{ig}. KJ-Lsg. u. 50 ccm einer 1/20-n. Chloramin-T-Lsg. hinzu, dann schließt man den Kolben mit einem Gummistopfen, hält die erforderliche Zeit (1—1,5 Stdn.) in ein Wasserbad von 17,5°, säuert dann mit 10 ccm 2-n. HCl an u. titriert sofort mit Thiosulfat, Stärke als Indicator, zurück. Zu gleicher Zeit wird ein blinder Vers. mit Wasser statt Zuckerlg. angesetzt. Vff. arbeiten bei 17,5°, um die Ergebnisse mit denen der früheren Verss. mit Jod in alkal. Lsg. (Analyst 49. 2; C. 1924. I. 2400) vergleichbar zu machen. Das Verh. der einzelnen Zucker hierbei wird eingehend an Hand der angestellten Unterrs. erörtert; hierauf muß verwiesen werden. Die Bedingungen, unter denen die Oxydation von Dextrose u. Lactose zu cinbas. Säuren mit Chloramin-T u. Jodid eintritt, werden gegeben. Saccharose oxydiert sich weniger als mit alkal. Jod unter den Bedingungen, bei denen Aldosen durchaus oxydiert wurden. Zusatz von Alkali vermehrte die Oxydation wenig. Lävulose allein wurde ziemlich schneller als mit alkal. Jod oxydiert, die Oxydation wurde aber sehr behindert, wenn auch Dextrose zugegen war. Geringe Mengen Alkali erhöhten die Oxydation. Die Oxydation von Invertzucker wurde unter den oben gegebenen Bedingungen verfolgt. Weiter wurde die Möglichkeit einer Einw. von Chloramin-T ohne Jod auf oxydierbare Stoffe geklärten Milchserums geprüft. Es zeigte sich, daß, wenn das Serum schwach alkal. war, keine Wrkg. bemerkbar war, außer einer geringen auf

Lactose; in saurer Lsg. dagegen fand starker Verbrauch von Chloramin-T statt. Beim Behandeln von Milchserum aber mit Chloramin-T u. Jodid fand völlige Oxydation der Lactose statt u. nur eine ganz geringe Oxydation, etwa im Umfange von 0,4% der Gesamtlactose, anderer im Serum vorhandener Stoffe, wenn die Lsg. zuerst sehr schwach alkal. war. Es werden Verff. zur Best. von Lactose in Frischmilch u. in kondensierter gesüßter u. ungesüßter Milch gegeben. Zur Darst. des Serums werden 25 g Frischmilch in 200 ccm-Gefäße mit etwa 100 ccm W. u. 10 ccm Phosphorwolframsäure-Reagens (50 g Na₂WO₄ · 2 H₂O u. 6 g Na₂HPO₄ · 12 H₂O werden in etwa 200 ccm W. gel. u. 220 ccm 2-n. HCl unter Rühren langsam hinzugefügt, auf 500 ccm aufgefüllt u. filtriert) gemischt, auf 200 ccm aufgefüllt u. nach einigen Minuten filtriert. 25 ccm dieses Serums neutralisiert man mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, gibt noch 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH hinzu u. 20 ccm 10%ig. KJ-Lsg. u. 50 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Chloramin-T; man verschließt den Kolben, läßt 1½ Stde. bei 17—18° stehen, gibt dann 10 ccm 2-n. HCl hinzu u. titriert mit Thiosulfat zurück. Zur Best. von Saccharose in gesüßter Milch sind 2 Chloraminoxydationen vor u. nach der Inversion erforderlich. In einem Anhang werden die nach den angegebenen Verff. erhaltenen Werte mit den auf polarimetr. Wege erhaltenen Werten verglichen, wo sich bei Lactose bei 3 Proben Unterschiede zeigen von 0,06—0,02 u. 0,18% u. bei Saccharose von 0,4—0,5—0,3%. (Analyst 52 [1927]. 668 bis 688.) RÜHLE.

H. Atkinson und A. Azadian, *Nachweis von Cocosöl in Butter*. Vorschlag die Silberzahl der neutralisierten bei der RMZ. erhaltenen Lsg. zu ermitteln u. in % der RMZ. auszudrücken. Die Zahl betrug bei Butter aus Kuh- u. Büffelmilch 1,6—6,7, bei Cocosfett 65,0, bei Palmkernfett 77,7. 10% letzterer Fette bewirkten deutliche Erhöhung der Zahl bei reiner Butter. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 593—602. Cairo, Lab. de l'Hygiène Publique.) GROSZFELD.

California Packing Corp., V. St. A., *Konservierung von reifen Oliven*. Man verwendet ein Lösungsm. (A. oder A. u. Ä.), um die Oliven leicht empfänglich für die Einw. der Alkalilauge zu machen, mit der sie behandelt werden müssen. (F. P. 627 530 vom 13/1. 1927, ausg. 6/10. 1927. A. Prior. 27/1. 1926.) KAUSCH.

Ernst Otto Scheidt, Werder an der Havel, *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren und Aktivieren von Flüssigkeiten mit Hilfe ultravioletter Strahlen*. Kurzes Ref. nach E. P. 257956; C. 1927. I. 375. Die Fl. wird in dünner Schicht an den die ultravioletten Strahlen erzeugenden, mit Gas, zweckmäßig Edelgasen gefüllten Vakuumröhren entlang geführt. Der elektr. Strom wird in jedem von der zu behandelnden Fl. umgebenen Rohr hin- u. zurückgeleitet, um die Fl. einer durch den längeren Stromweg bedingten größeren Strahlenenergie auszusetzen. Die Quarzrohre sind mit an eine Hochspannungsentladungen erzeugende Vorr. angeschlossenen Elektroden versehen u. von je einem Mantel umgeben. Durch den so um jedes Rohr gebildeten Raum wird die zu behandelnde Fl. geführt. (Schwz. P. 123 323 vom 1/9. 1926, ausg. 16/11. 1927. D. Priorr. 5/9. u. 24/12. 1925.) RÖHMER.

Aktiebolaget Cloetta, Schweden, *Erhöhung des Vitamingehaltes in Nahrungsmitteln*. Man setzt zu den Nahrungsmitteln Kakaobutter, die zuvor mit ultravioletten Strahlen behandelt wurde. (F. P. 627 927 vom 24/1. 1927, ausg. 15/10. 1927. Schwed. Prior. 25/1. 1926.) KAUSCH.

Henry A. Kohman, Pittsburgh (Pennsylvania), *Herstellung von Brot* unter Abkürzung der Herst.-Zeit durch Zusatz bei der Teigbereitung von 1,0—2,5 g K₂S₂O₈ oder 0,2—0,3 g KBrO₃, 0,15—0,25 g KJO₃, 0,01—0,015 g KJO₄ auf 1000 g Mehl berechnet. (A. P. 1 655 707 vom 12/12. 1924, ausg. 10/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich (Seine), *Konzentration von Fruchtsäften*, insbesondere Trauben- u. Apfelsäften, unter Verwendung eines großen Heizkessels, der ohne Druck arbeitet u. zugleich den Vorwärmer, die Konzentrier- u. Pasteurisierapp. durch Dampfumlauf beheizt; dabei werden gleichzeitig verschieden farbige Säfte getrennt eingedampft. Der Kessel wird mit den anfallenden Treestern geheizt, die durch die abziehenden Heizgase vorgetrocknet werden. (F. P. 31 589 vom 31/10. 1925, ausg. 17/3. 1927. Zus. zu F. P. 615 942; C. 1927. I. 2249.) M. F. MÜLLER.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich (Seine), *Gewinnung konzentrierter Säfte aus Weintrauben und der Nebenprodukte*. Der Saft wird auf 42—43° Bé. konzentriert u. die Krystallisation von Glykose u. Weinstein durch Zusatz von etwas Glykose u. durch Röhren angeregt, während die Lävulose u. a. Prodd. gel. bleiben. Nach dem Abtrennen der Glykose wird ein Sirup gewonnen, der 4—6-mal mehr Lävulose als Glykose

enthält. Durch Eindicken des Saftes auf 42—44° B_é. u. durch wiederholte Krystallisation wird der Lävulosegeh. noch erhöht u. sogar eine glucosfreie Lävulose erhalten, die insbesondere für *diabet. Nahrungsmittel* verwendet wird. (F. P. 32 286 vom 3/3. 1926, ausg. 26/11. 1927. Zus. zu F. P. 615 942; C. 1927. I. 2249.) M. F. MÜLLER.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich (Seine), *Apparatur zur Gewinnung konzentrierter Säfte aus Weintrauben und der Nebenprodukte.* (Vgl. vorst. Ref.) (F. P. 32 298 vom 17/3. 1926, ausg. 26/11. 1927. Zus. zu F. P. 615 942; C. 1927. I. 2249.) M. F. MÜLLER.

Nicolas Zoorikine, Frankreich, *Veränderte Form von Kuhmilch.* Man setzt den Caseingeh. der Milch herab, vermehrt ihren Geh. an Zucker, vermindert die Mineralstoffe in der Milch u. erhält ein Präparat, dessen Geh. an fetten Körpern gleich dem der Milch ist. (F. P. 628 004 vom 26/1. 1927, ausg. 17/10. 1927.) KAUSCH.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Karl Braun, *Forschungsergebnisse der Fett-, Öl- und Seifenindustrie im Jahre 1927.* Literaturübersicht. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 17—18. 41—42. Berlin SW 61.) HELLER.

Kinziro Winokuti, *Untersuchungen über sulfonierte Öle. I. Über Ricinolschwefelsäureester.* Zur Darst. des Ricinol-schwefelsäureesters wurde die Vorschrift von GRÜN u. WOLDENBERG (Dissertation Zürich 1908) wie folgt abgeändert: Neutralisation des nach GRÜN-WOLDENBERG erhaltenen Rohesters in A. mit NaOH. Umkrystallisation des Nd. aus A. Die farblosen Nadeln des Na-Salzes sind reiner als das Ba-Salz nach GRÜN. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 220. Sendai, Kaiserl. Univ.) HELLER.

Kinziro Winokuti, *Untersuchungen über sulfonierte Öle. II. Über die wäßrigen Lösungen von Natrium-ricinoleat und Natrium-ricinolschwefelsäureester.* (I. vgl. vorst. Ref.) An Lsgg. der reinen Salze bestätigt sich die Überlegenheit des Na-Salzes des Ricinolschwefelsäure-esters über Na-Oleat. Jenes Salz ist zweifellos in den sulfonierten Ölen vorhanden u. bedingt deren Bedeutung hinsichtlich Kalkbeständigkeit, Dispersionsgrad usw. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 220—21. Sendai, Kaiserl. Univ.) HELLER.

Wasaburo Kimura, *Über die Bestandteile der ungesättigten Fettsäuren des Chrysalidenöls.* Das untersuchte mit sd. W. gereinigte Öl hatte D.₂₀²⁰ 0,9259, n_D²⁰ = 1,4707, Farbenzahl (Jod) 7,2, Jodzahl 132,47, VZ. 192,2, SZ. 8,54, 2,08% Unverseifbares, keine Oxyssäuren. Nach der Pb-Salz-Alkohol-Methode u. Bromierung konnte folgende Zus. der fl. Fettsäuren berechnet werden: 21,3% *Linolensäure*, 48,9% *Linolensäure*, 29,8% *Ölsäure*, was durch Oxydation nach HAZURA-LAPWORTH bestätigt wird. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 223—26.) HELLER.

Koro Hashi, *Untersuchungen über Sojabohnenöl. I. Über die Bestandteile der Fettsäuren.* Nach der Pb-Salz-Alkohol-Methode von TWITCHELL findet VI. 10,6% feste u. 85,4% fl. Fettsäuren. Durch Dest. der Methylester im WIDMERSchen App. wurden große Mengen *Palmitin-*, *Stearin-* u. kleine Mengen *Arachinsäure* isoliert. Von fl. Säuren wurden über die Bromide festgestellt: *Linolensäure* 2,9%, *Linolensäure* 51,5%, *Ölsäure* 35,6%. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 221—22.) HELLER.

Koro Hashi, *Untersuchungen über Sojabohnenöl. II. Isolierung des Dipalmitooleins.* (I. vgl. vorst. Ref.) In 3 Vol. Aceton gel. Sojaöl wurde auf —10° abgekühlt, das Glycerid, mehr als 10-mal aus Aceton umkrystallisiert, besaß VZ. 202,5 u. Jodzahl 43,2. Nach der Pb-Salz-Alkohol-Methode ergab sich ein Verhältnis der festen zu den fl. Fettsäuren von 2:1. Die feste Fettsäure ist *Palmitinsäure*, die fl. laut Oxydation nach HAZURA-LAPWORTH wesentlich *Ölsäure*. Durch immer weitere Reinigung erreichte das Glycerid den F. 27—28 u. Jodzahl 35,3, so daß es in der Hauptsache *Dipalmito-olein* darstellt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 222—23.) HELLER.

Yoshitaro Takayama, *Die Verwertung der Sojabohne.* Sojabohnenkuchen wurde entfettet u. dann mit der 10-fachen Gewichtsmenge $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lsg. bei 100° behandelt, dann 24 Stdn. stehen gelassen u. der Rückstand mit der 5-fachen Menge W. gewaschen. Aus den Filtraten ließen sich mit verd. H₂SO₄ 80% des Gesamtproteins fallen. Extraktionen mit Sodalg. bzw. mit W. ergaben geringere Proteinausbeuten. Die Extraktionsrückstände sind noch immer als *Futter-* oder *Düngemittel* zu verwenden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 194—95.) HELLER.

Mitsumaru Tsujimoto und Kanesuke Kimura, *Über Calamaryöl von Hokkaido*. Die Eingeweide vom Calamaryfisch (*Ommastrephes sloani pacificus*) enthalten ca. 20% Öl, vorwiegend in der Leber, die 30% Öl enthält. Durchsichtig, fl. bei Zimmertemp., bräunlichrot. D.¹⁵ 0,9300, n_D²⁰ = 1,4833, Jodzahl (Rosenmund) 179,5, Säurezahl 18,2, VZ. 176,9, 4,2% Unverseifbares. Gibt mit H₂SO₄ schwache roteveile, mit SbCl₃ in Chlf. blasse grünblaue Färbung. — F. der Fettsäuren 31°, klar bei 38°; deren Jodzahl 185,2, Neutralisationszahl 188,6. — Nach bekannten Methoden wurden identifiziert *Palmitinsäure*, *Ölsäure* u. hoch ungesätt. Fettsäuren (*Cetoleinsäure*?). Das Unverseifbare ist fest, kress-gelb, krystallin. Nach seinen Farbkrk. enthält es *Cholesterol* u. *Vitamin A*. *Cholesterol* wurde identifiziert, es macht 2,7% des Öles aus. *Vitamin A* wurde durch UENO nachgewiesen. Die wachstumfördernden Eigg. des Öles übertreffen diejenigen von Lebertran. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 227—29. Tokyo, Kaiserl. Ind. Labor.) HELLER.

Sei-ichi Ueno und Zensaku Okamura, *Über die Bildung von Isosäuren während der Hydrierung fetter Öle*. IV. Gegenwart von Isosäuren in gehärtetem Schollenöl. An Hand einer Tabelle wird gezeigt, daß bei der Härtung von Schollenöl auf F. 40—43° eine stetige Bldg. von Isosäuren stattfindet, deren Menge für die angegebene Temp. bis zu 31% (als Isoölsäure berechnet) beträgt. Temp. u. Härtungsdauer begünstigen die Bldg. von Isosäuren. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan 30 [1927]. 214—15.) HELLER.

Masawo Hirose, *Über die Beziehung zwischen Eigenschaften von Seifen und der Zusammensetzung ihrer Fettsäuren*. I. Stearin- und Ölsäureseifen. Aus Diagrammen u. Tabellen gehen die Eigg. von 0,5%ig. Lsgg. der Na-Seifen wechselnder Gemische von Stearin- u. Ölsäure hervor. Bestimmt wurden die Tropfenzahl mittels HILLYERS Stalagmometer, Oberflächenspannung nach DU NOUY, Viscosität nach OSTWALD, Schaumzahl u. Waschkraft. Diese steigt mit der Temp., selbst bei reinem Oleat. Bei niedriger Temp. haben Seifen mit geringer Oberflächenspannung im allgemeinen große Reinigungskraft. Diese ist in Mischungen der Zus. nicht streng additiv; bei hohen Temp. werden die Unterschiede der verschiedenen Mischungen gering. Prakt. am günstigsten verhielt sich eine Seife aus gleichen Teilen *Stearat* u. *Oleat* bei 40—80°. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 184—88.) HELLER.

Masawo Hirose, *Über die Beziehung zwischen den Eigenschaften von Seifen und der Zusammensetzung ihrer Fettsäuren*. II. Oberflächenspannung und Emulsionsvermögen von Stearin-, Öl- und Laurinsäureseifen. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Emulsionskraft für Petroleum (Kp. 150—200°) wurde mit HILLYERS Stalagmometer gemessen. *Natriumlaurat* verschlechtert die Eigg. gemischter Stearat-Oleatseifen dadurch, daß es die Oberflächenspannung des W. nicht in gleichem Maße erniedrigt wie die beiden Letzten allein. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 192—94. Tokyo, Imp. Ind. Lab.) HELLER.

Masawo Hirose, *Beziehung zwischen den Eigenschaften von Seifen und der Zusammensetzung ihrer Fettsäuren*. III. Oberflächenspannung und Emulsionsvermögen von Palmitin-, Öl- und Laurinsäureseifen. (II. vgl. vorst. Ref.) Die mittels Stalagmometer gemessene Emulsionskraft für Petroleum ist in mehreren Tabellen u. Diagrammen gezeigt. Insbesondere *Palmitinsäure-seife* erniedrigt bei Temp. unterhalb 60° die Oberflächenspannung des W. mehr als Seifen ohne diese Fettsäure. Bei ca. 70° u. darüber zeigt sich jedoch eine entgegengesetzte Wrkg. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 216—18. Tokyo, Kaiserl. Ind. Labor.) HELLER.

H. Pomeranz, *Aktuelle Fragen der chemischen Technologie der Seife*. Allgemeine Betrachtungen über verschiedene Waschmittel u. darüber erschienene Aufsätze. (Seifensieder-Ztg. 55. 1—2.) SCHWARZKOPF.

A. Baud und Courtois, *Nachweis von raffinierten Olivenölen in den Jungfernoivenölen*. In dem mit WOODSchem Lichtfilter (NiO-Glas) abgeschiedenem ultraviolettem Licht zeigen die raffinierten Öle eine kennzeichnende blaue Farbe u. Fluoreszenz, dagegen die Jungfernöle eine gelbbraune Farbe, die in dünner Schicht verschwindet. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 574—77. Lyon, Lab. Municipal.) GD.

—, *Allgemeine Prüfverfahren für Seifen und Seifenpulver*. Wörtliche Wiedergabe der von den Verbänden der Hersteller, des Groß- u. Einzelhandels u. der Verbraucher herausgegebenen Prüfverff. für Seifen u. Seifenpulver. (Seifensieder-Ztg. 52. 3—4.) SCHWARZKOPF.

Rob. Jungkunz, *Beitrag zur Analyse der Naphthensäuren und der naphthen-säurehaltigen Seifen*. Da die Naphthensäuren in ihren Eigg. den Palmfettsäuren sehr nahe stehen, so ist eine quantitative Best. derselben mit Hilfe der REICHERT-MEISSEL-

sehen u. der POLENSKE-Zahl nicht möglich. Auch die Rk. von CHARITSCHKOW ist auf die Naphthensäuren nicht anwendbar, da auch die Cu-Salze der ungesätt. Fettsäuren diese Rk. geben. Durch Abänderung der CHARITSCHKOWSchen Rk., indem nur die in W. unl. Säuren benutzt werden, ist es jedoch möglich, eine positive Rk. zu bekommen, durch die noch 4—5% Naphthensäuren nachweisbar sind. (Seifensieder-Ztg. 55. 2—3. 9—10. 18—19.)

SCHWARZKOPF.

Charles Edward Oliver, Canada, *Konzentrierte Emulsionen aus Öl und Wasser* unter Zusatz von Harz u. wss. Proteinlsg. — 5 kg Harz werden in 25 l Öl in der Wärme gel. u. 5 kg Casein in 50 kg W. mit 0,5 kg NaOH gel. Die Lsgg. werden zu gleichen Teilen zusammengerrührt, wobei eine pastenähnliche emulgierbare M. entsteht, die weiter größere Mengen Öl u. W. emulgiert. (F. P. 630 808 vom 15/3. 1927, ausg. 9/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wasch- und Reinigungsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von Seife oder Türkischrotöl mit einer arom. oder hydroaromat. Sulfonsäure oder deren Salzen, die eine hohe Netzwirkung besitzen. Außerdem können zugesetzt werden Sulfitcelluloseablauge u. Reinigungsmittel, wie Borax, oder Lösungsm., wie Benzol, Glycerin, Cyclohexanol, Alkohole oder Äthylenglykolmonoäthyläther. Die Prodd. werden in konz. Lsg., als Paste oder in trockner Form verwendet. An Sulfonsäuren werden insbesondere die durch Kondensation von arom. oder hydroaromat. Sulfonsäuren mit Alkoholen aller Art erhaltenen Prodd. verwendet, ferner die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd u. Naphthalinsulfonsäure, Sulfonsäuren mit Halogen-, NO₂-, NH₂- oder OH-Gruppen, wie Amylnaphthalinsulfonsäure. — Z. B. werden 50 kg Seife, 50 kg Butylnaphthalinsulfonsäure u. 20 kg Celluloseablauge gemischt. — Ein Wasch-, Entfettungs- u. Bleichmittel zugleich besteht aus 6 Teilen Seife, 10 Teilen Butylnaphthalinsulfonsäure, 4 Teilen NaHSO₃. Die Sulfonsäure kann auch ersetzt werden durch Dibutylanilinsulfonsäure, Kondensationsprodd. der Kresolsulfonsäure mit Formaldehyd u. sulfonierte Anthracenrückstände. Sulfonsäuren mit hoher Netzwrkg. sind solche, die in 0,5%_{ig} Lsg. des Na-Salzes den rohen Woll- oder Baumwollstoff innerhalb 1 Stde. durchfeuchten. (E. P. 280 110 vom 31/5. 1926, ausg. 1/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Gustav Ullmann, Wien, *Herstellung eines Waschbades* aus gewöhnlicher Seife mit ca. 60% Fettsäuregeh. u. einer durch Verseifen eines sulfonierten Fettkörpers erhaltenen, mit Härtebildnern l. Seife bildenden u. gegen andere Salze unempfindlichen Seife. Die Menge dieser durch Verseifen eines sulfonierten Öles erhaltenen Seife wird weit unterhalb der den in dem Gebrauchswasser enthaltenen Härtebildnern stöchiometr. äquivalenten Menge gewählt, damit die in dem Waschbade sich bildenden unl. Seifen sich in unschädlicher, leicht abspülbarer Form abscheiden. Ferner werden dem Waschbade eine kleine Menge eines als Stabilisator u. Peptisationsmittel wirkende Stoffes, wie Harnstoff, Aminosäuren, Abbauprodd. der Gelatine, lösliche Laktate, Phosphate, Borate, Silicate u. dgl. zugesetzt. — 250 l W. von 10 Härtegraden enthalten 25 g CaO als Härtebildner. Diesen sind 250 g Fettsäure äquivalent, was bei Verwendung eines Ölpräparates mit 60% Fettsäuregeh. 416 g entspricht, außerdem werden erfahrungsgemäß für die vorgesehene Menge W. 800 g Kernseife benötigt. Im Sinne der Erfindung werden dem Waschbade außer der Kernseife an Stelle der berechneten 416 g Ölpräparat nur 100 g u. außerdem 40 g Harnstoff zugesetzt. (Schwz. P. 123 717 vom 11/1. 1926, ausg. 16/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

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

P. Heermann, *Über die spezifischen Gewichte erschwerter Seiden*. Die D.D. erschwerter Seiden, bestimmt nach dem üblichen Petroleum-Immersionsverf. an der absolut trocknen u. luftfreien Faser steigen merklich an, u. zwar diejenigen der rein mineral. Erschwerung erheblich stärker, bis zu rund 35% gegenüber der entbasteten Seide. Bei gemischter Erschwerung geht der Anstieg langsamer vor sich. Bei den hohen Monopolschwarzerschwerungen geht die D. zum Schluß sogar nachweisbar zurück, was auf das Einverleiben größerer Mengen spez. leichter pflanzlicher Erschwerung zurückzuführen sein dürfte. Die D.D. in Luft der lufttrocknen, erschwerter Seiden, berechnet aus dem Gewicht der Seiden u. Messung des Volumens nach dem Durchmesser

der Seide sind erheblich geringer, bei entbasteter Seide etwa 25% als nach dem Immersionsverf. Sie steigen durch die Erschwerung auch nicht erheblich an u. fallen sogar bei hoher pflanzlicher Erschwerung zum Schluß nachweisbar ab. Der ermittelte Wert für die D. der entbasteten Seide in Luft deckt sich mit dem von VIGNON nach dem Hg-Verf. ermittelten recht gut. Eine gewisse Gesetzmäßigkeit des Einflusses der Erschwerung auf die D. ist deutlich ersichtlich, die Kurven verlaufen für die verschiedenen Erschwerungen im allgemeinen in zufriedenstellender Übereinstimmung. Worauf die Unterschiede in den Werten (D. in Immersionsfl. u. in Luft) zurückzuführen sind, kann nicht gesagt werden, wahrscheinlich spielt die Querschnittsform der Faser, ihr Wassergeh., Kontraktion, Porenhalt der Faser eine Rolle. (Seide 33. 21 bis 26.) SÜVERN.

H. W., *Die Papiermaschine zur Erzeugung fettichtiger Papiere und die Wartung derselben.* Einzelheiten über die zu befolgende Arbeitsweise. (Wehbl. Papierfabr. 59. 15—16.) SÜVERN.

E. Belani, *Kalander.* Die wichtigsten Konstruktionen sind beschrieben u. abgebildet, ebenso die neuesten Schutzvorr. (Wehbl. Papierfabr. 59. 41—47.) SÜVERN.

Wieger, *Die typische Wirkung der Wachsleimung im Stoff.* Die Vorteile der Prestokoll-Leimung mittels Montanwachs werden geschildert. Die höhere Leimungskraft gegenüber Harz ist vielfach bestätigt. Durch eine Art Härtung läßt sich die Übertragung des Leims auf die Zylinderoberfläche verhindern, so daß neuerdings auch einseitig glatte Papiere mit Erfolg im Stoff gewachst werden können. Durch die Wachsleimung läßt sich die Harzeinfuhr wesentlich einschränken. (Wehbl. Papierfabr. 59. 17—18.) SÜVERN.

Fr. Arledter, *Über Papierleimung.* Die über die Harzleimung aufgestellten Theorien u. die wesentlichsten Leimungsarten sind besprochen. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 33—36. Köln-Kalk.) SÜVERN.

Benno Schmidt, *Aus der deutschen Papierfilmzscherei.* Angaben über Eig. des Filztuchs, seine handwerksmäßige Herst. im Rheinland u. in Sachsen, die Filztuchindustrie bis zum Kriege u. heute. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 72—74.) SÜVERN.

Walter Brecht, *Bedeutung und Aufgaben der modernen Betriebskontrolle.* (Zellstoff u. Papier 8. 24—31. — C. 1928. I. 988.) SÜVERN.

Arthur St. Klein, *Die nordamerikanische Papierfabrikation.* Besprochen ist das Zuführen des Holzes, Lagern, Entrinden, Schnitzeltransport, Schleifen, Rösten des S, das Kochen nach verschiedenen Verf., Fasernwiedergewinnung, Laugenaufarbeitung, Altpapierverarbeitung. Ein neues Verf., welches eine Ausbeute von 70%, auf trocknes Holz berechnet, liefert, ist kurz beschrieben. Wirtschaftliche Angaben. (Zellstoff u. Papier 7 [1927]. 309—12. 8. 31—35.) SÜVERN.

Reinhard Schulze, *Die neuzeitlichen Bestrebungen auf dem Gebiete des Kesselbaues unter Würdigung der Bedürfnisse der Zellstoff- und Papierindustrie.* Für die Dampf für Heiz- u. Kraftzwecke verbrauchende Papier- u. Zellstoffindustrie kommt bei Neuanlagen meist kein Höchstdruckdampf in Frage, sondern Mitteldruck von 20—40 at, in Ausnahmefällen bis 50 at. Der wirtschaftlichste Druck ist nach den jeweiligen Betriebsverhältnissen zu ermitteln. Neuanlagen mit Hochdruck nur aus wirtschaftlichen Gründen als Ersatz für alte abgeschriebene Anlagen aufzustellen, die noch in Ordnung u. betriebssicher sind, lohnt sich meist nur, wenn die alten Anlagen ohne Abdampfverwertung unwirtschaftlich arbeiten u. wenn sie sich mit verhältnismäßig geringem Kapitalaufwand auch nicht auf Gegendruck oder Zwischendampfentnahme umstellen lassen. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 65—72.) SÜVERN.

W. Schmid, *Herstellung von Papierstoff nach dem „Explosions-“ oder „Kanonen“-Verfahren.* Bei diesem Verf. läßt man Hochdruckdampf auf das Rohmaterial einwirken u. schleudert durch plötzliches Öffnen des App. den Inhalt heraus. Im Augenblick der Druckentspannung „explodiert“ das Material, in dessen Innern bis zum Augenblick des Ausschleuderns derselbe hohe Druck wie im Reaktionsgefäß herrscht u. die Zerteilung in Einzelfasern tritt ein. Ein Nachteil des Verf. ist die dunkle Färbung des erzielten Stoffs, er ist für Pappe, besonders Isolierpappe, geeignet. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 22—26.) SÜVERN.

Hermann Wenzl und Erich Köppe, *Zur Frage der Festigkeitsprüfung von Faserhalbstoffen. I. Vergleichende Untersuchungen an ungebleichten Zellstoffen.* Die ver-

gleichende Beobachtung der Festigkeitszigg. verschiedener Zellstoffsorten, deren Fabrikationsgang bis zu einem gewissen Grade standardisiert ist, ergibt zusammen mit den gleichzeitig ermittelten chem. Kontrollwerten brauchbare Aufschlüsse über die Vorgeschichte des Zellstoffs. Nach den bisherigen Befunden wird angenommen, daß leichtbleichfähige Zellstoffe flache Mahlungskurven, schwerer u. unbleichfähige Zellstoffe stärker gewölbte bis steile Mahlungskurven ergeben. Ein Zusammenhang zwischen Mahlungsdauer u. Festigkeitseigg. konnte in den meisten Fällen nicht unmittelbar festgestellt werden. Inwieweit Quellungserscheinungen hier mitwirken, muß noch untersucht werden. Eine direkte Übertragung der Kugelmühlmahlungswerte auf die im bemesserten Holländer erhaltenen ist nicht ohne weiteres möglich. Die Standardisierung der Festigkeitsprüfung durch Mahlung erscheint im Interesse einer leichteren Verständigung zwischen Erzeuger u. Verbraucher durchaus anzustreben. (Wehbl. Papierfabr. 59. Techn. Chemie Papier- u. Zellstoff-Fabrikat. 25. 2—14.) SÜVERN.

Arno Froberg, *Die Wirtschaftlichkeit des Sulfitzellulose-Kochprozesses*. Angaben über verschiedene Kocher-Füllapp., das Umpumpverf., Wärmerückgewinnung, Wiedergewinnen von S, Kocherraumvermehrung, Bldg. organ. Säuren bei höherer Temp. u. ihre Einw. auf die Zellstofffaser, Reaktionskinetik. (Wehbl. Papierfabr. 59. 8—14. Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 17 bis 22. Zellstoff u. Papier 8. 83—87.) SÜVERN.

Leo Friedländer, *Wärmeausnutzung bei der Zellstoffkochung*. Besprochen ist die Feststellung der für die Einzelvorgänge der Kochung verbrauchten Wärmemengen an einer Kochung nach dem RITTER-KELLNER-Verf., die Wiederverwendung der Abfallwärme für die Anwärmung der Frischlaug, Wärmesparnis, Verkürzung der Kochzeit, Erhöhung der Produktion. Eine Vorr. zur Laugenanwärmung ist beispielsweise dargestellt, Patente auf die Ausnutzung der Abfallwärme zur Erwärmung der Kocherlaug sind weiter besprochen. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 26—29. Berlin.) SÜVERN.

Es., *Probleme der Sulfitzellstoff-Fabrikation*. Erörterungen über Holzlagerung, Schälen, Kochlaugenbereitung, den Kochprozeß, das Unschädlichmachen des im Zellstoff verbliebenen Harzes, die Ablaugenverwertung. (Wehbl. Papierfabr. 59. 83 bis 86.) SÜVERN.

—, *Der heutige Stand der Maschinenindustrie für Maschinen zur Rohcelluloidherstellung*. I. Es wird eine kurze Übersicht über die wichtigsten Maschinen gegeben, welche bei der Rohcelluloidindustrie Anwendung finden, wie Kneter, Walzen, Filter, Koch-, Glätte-, Polier- u. Röhrenpressen, Hobelmaschinen, Vakuumschränke. Die Fabrikate von WERNER u. PFLEIDERER u. SEMANN werden besonders erwähnt. (Gummi-Ztg. 42 [1927]. 995—97.) HAUSER.

Johann Eggert, *Über die Spinnzentrifuge in der Kunstseidenfabrik*. (Vgl. C. 1928. I. 988.) Vf. stellt einige Hauptbedingungen auf, die an eine Spinnzentrifuge gestellt werden müssen. (Chem.-Ztg. 52. 49—50. Berlin.) SIEBERT.

John E. Jackson, *Arbeiten zur Erhöhung der Wasserfestigkeit künstlicher Seide*. Festigkeitswerte verschiedener Kunstseiden werden mitgeteilt. Die bekannt gewordenen Vorschläge, die Naßfestigkeit der Kunstseide zu erhöhen, sind besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter 16 [1927]. 806. 815—16.) SÜVERN.

—, *Wiederbrauchbarmachen von Spinnbädern für Kunstseide*. Bei dem Verdampfen der Sociéte des Appareils et Évaporateurs Kestner werden die Bäder in senkrecht stehenden Röhren erhitzt, die von ausgeschiedenen Salzen befreiten Bäder gelangen mit einer Temp. von 50° wieder in den Betrieb. (Science et Ind. 11 [1927]. Nr. 165. 91—92.) SÜVERN.

—, *Ventilation, Befeuchtung, Heizung und Kühlung der Kunstseidenfabriken*. Einrichtungen der Établissements Neu, Lille sind beschrieben. (Science et Ind. 11 [1927]. Nr. 165. 95—96.) SÜVERN.

H. R. S. Clotworthy, *Moderne Verfahren zur Viscoseseideherstellung*. Allgemeine Angaben über Maschinen zum gleichzeitigen Tauchen u. Pressen von Alkalicellulose, über Xanthatherst., Reifen u. Filtrieren der Viscose, Spinnbäder, Spinnmaschinen, Waschen und Nachbehandeln der Seide. (Chem. Trade Journ. 82. 51—52. Chem. Age 18. 48—49.) SÜVERN.

R. W., *Die Methode Kattenbach zur Berechnung von Nitriermischungen*. Rechner. u. graph. Darst. (Rev. gén. Matières plast. 3 [1927]. 739—43.) SÜVERN.

Klughardt, *Die Bestimmung des Glanzes mit dem Stufenphotometer.* (Vgl. Ztschr. techn. Physik 8. 109; C. 1927. II. 1419.) Die Glanzmessung an Geweben ist beschrieben. (Seite 33. 17—20.) SÜVERN.

Alois Herzog, *Über die Bestimmung von Wolle-Kunstseide-Gemischen.* Die Anwendung des „Gelatinezahlverf.“ (Textile Forschung 1922. 2) ermöglicht, verhältnismäßig rasch genaue Ergebnisse auch in solchen Fällen zu erhalten, in welchen alle rein chem. Verf. versagen. (Seite 33. 13—17. Dresden.) SÜVERN.

J. Obrist und O. Manfred, *Beitrag zur Wertbestimmung von Kunsthorn aus Casein.* Das opt. Verh. verschiedener Kunsthornmarken ist beschrieben. (Rev. gén. Matières plast. 3 [1927]. 755—62.) SÜVERN.

British Dyestuffs Corporation Limited, und A. J. Hailwood, Manchester, *Mercerisieren.* Beim Mercerisieren von Baumwolle wird NaOH teilweise oder ganz durch Alkylsulfoniumhydroxyde ersetzt. Ein mit *Trimethylsulfoniumhydroxyd* behandeltes Baumwollgarn besitzt eine erhöhte Festigkeit, Glanz u. Elastizität u. eine erhöhte Verwandtschaft für substantive u. beizenziehende Farbstoffe. (E. P. 281 473 vom 30/11. 1926, ausg. 29/12. 1927.) FRANZ.

Odette Brenner, Frankreich, Seine, *Herstellung von durchsichtigem Papier.* Das Papier wird zunächst 12 Std. lang in eine 1%ig. NH₃-Lsg. eingetaucht u. nachdem es etwas getrocknet ist, mit einem fetten Lack oder einer Politur durch Eintauchen überzogen u. getrocknet. Dieses so erhaltene durchsichtige Papier wird evtl. mit einem zweiten Bogen eines gleichfalls so vorbehandelten Papiers zusammengeklebt unter Verwendung von bunten Bildern oder Verzierungen. Dabei erhält man ein Papier, für *Dekorationszwecke* geeignet, das zweckmäßig mit einem Kautschuköllack überzogen wird. Durch Bespritzen des durchsichtigen Papiers mit W. evtl. unter Zugabe von etwas Säure erhält man ein Papier mit perlmutterähnlichem Glanz. (F. P. 631 282 vom 2/3. 1927, ausg. 17/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung farbig gemusterter Papiere* durch Besprühen der neben gestalteten Oberfläche einer Papierbahn mit Farbstofflösung u. durch Vereinigung der so erhaltenen Unterlage mit einer nach bekanntem Verf. erhaltenen zweiten, durchbrochenen Papierbahn oder Papierstoffgruppen vermittels einer Gautschpresse oder ähnlichen Einrichtung. (Oe. P. 108 586 vom 31/8. 1926, ausg. 10/1. 1928. D. Prior. 2/9. 1925.) M. F. MÜLLER.

Wilhelm Baumbach, Freiberg, Sa., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung gemusterter Pappen auf der Formatwalze der Pappemaschine*, wobei jedesmal die erste auf die Formatwalze auflaufende Stoffschicht der Pappe selbsttätig gemustert wird u. zeitweise über dem nach der Formatwalze hinlaufenden Teil des Filzes eine Musterwalze zum kleckweisen Auftragen von Musterungsmitteln in Tätigkeit tritt; diese Musterwalze besitzt zueinander versetzte, vorn mit radial verstellbaren, federnden Schaufeln versehene Schleuderflügel, die nacheinander an einer Leiste anschlagen, die unter dem Stoff am Stofftrog angebracht ist. Durch Verstellen der Schaufeln oder der ganzen Musterwalze gegen die Leiste kann die Wurfweite der Musterwalze eingestellt werden. (D. R. P. 454 837 Kl. 55f vom 23/4. 1924, ausg. 19/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

Gottfried Gurtner, Oensingen, Solothurn (Schweiz), *Gewinnung von Holzstoff* aus Holz, das zuerst mit einer sauer reagierenden Lsg., wie verd. HCl, H₂SO₄, HNO₃ oder *Essigsäure*, behandelt u. darauf in Ggw. eines Teils der sauren Lsg. einer mechan. Behandlung unterworfen wird, bis eine Lockerung des Fasergewebes eingetreten ist. (Schwz. P. 123 468 vom 23/3. 1925, ausg. 1/12. 1927. Zus. zu Schwz. P. 120266; C. 1927. II. 1108.) M. F. MÜLLER.

L. Lilienfeld, Wien, *Kunstseide.* Viscose, die nicht mehr als 5% NaOH enthält, wird bei einem Fällbade, das nicht weniger als 45%, aber weniger als 55% H₂SO₄ enthält, verwendet. (E. P. 281 351 vom 29/6. 1926, ausg. 29/12. 1927. Zus. zu E. P. 274 521; C. 1927. II. 2131.) KAUSCH.

Carl Rudolf Linkmeyer, Deutschland, *Viscosekunstseide.* Man übererhitzt das Fällbad bis zum Sieden, wenn es von den Spinnmaschinen kommt. Dadurch führt man die überfeinen Viscoseteilchen, die durch Fällung ausgeschieden sind, in andere Stoffe über, die sich in dem Fällbade lösen. (F. P. 631 674 vom 18/3. 1927, ausg. 24/12. 1927.) KAUSCH.

L. Lilienfeld, Wien, *Behandeln von Viscoseseide usw.* Um die Dehnbarkeit der Viscoseseide o. dgl. zu erhöhen, werden die Fäden mit Mercerisiermitteln (Alkalihydr-

oxyde, Alkalisulfide, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HCl, ZnCl₂ u. Thiocyanate) behandelt. (E. P. 281 352 vom 30/6. 1926, ausg. 29/12. 1927.) KAUSCH.

Connecticut Molded Products Corp., übert. von: Frank J. Groten jr., Meriden, V. St. A., *Geformte Massen*. Etwa 40% Asbest, 41% Schiefermehl, 8,5% Asphalt, 7,5% gekochtes Leinöl, 2% Kopal u. 1% Trockenmittel oder im Geh. an Asbest u. Schiefermehl abweichend zusammengesetzte Mischungen dieser Stoffe werden unter Erhitzen auf Temp., bei denen Asphalt u. Kopal geschmolzen sind, innig gemischt, einige Stdn. bei 125—135° oxydierend erhitzt, in Formen gepreßt u. 20—35 Stdn. lang bei allmählich von 125—330° gesteigerter Temp. gebacken. (A. P. 1 655 388 vom 23/11. 1922, ausg. 3/1. 1928.) KÜHLING.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

W. Schuen, *Brennstoffe*. Vf. vergleicht die Brennstoffe nach ihrem chem. u. physikal. Aufbau, stellt sie und die Verbrennungsprodd., sowie den Energieverlauf bei der Verbrennung in GIBBSschen Dreiecken dar u. zieht daraus Schlüsse auf die Güte u. vorteilhafte Verwendbarkeit der einzelnen Brennstoffe. (Feuerungstechnik 16. 25—29.) BÖRNSTEIN.

Wilfrid Francis und Richard Vernon Wheeler, *Die Reaktionen zwischen Sauerstoff und Kohle*. (Vgl. TIDESWELL u. WHEELER, C. 1920. II. 769.) Untersucht wurde das Verh. der Wasserstoff enthaltenden Gruppen des Uliminmoleküls während der Oxydation der Kohle. Durch gepulverte Kohle wurde O₂ mit konstanter Geschwindigkeit durchgeleitet u. period. Messungen des gesamten, verschwindenden Sauerstoffs u. der entstehenden Prodd. gemacht. Wurde die Rk. träge, so wurde die Kohle im Vakuum auf höhere Temp. (unter den Zersetzungspunkt) erhitzt u. nach Abkühlen erneut mit O₂ behandelt. Es wurden Verss. mit frischer Kohle aus dem Vitrainanteil des Hamstead (Brazills)-Flözes u. Vitrain aus demselben Flöz, nach Umwandlung in l. Uimine durch längere atmosphär. Oxydation bei 150°, ausgeführt. Nach Ansicht der Vf. sprechen die Verss. für eine Oxydation der Kohle durch Vermittlung einer adsorbierten Schicht, welche fast augenblicklich mit gewissen äußeren Gruppen des Uliminmoleküls unter Bldg. von W., CO₂ u. CO reagiert. Die zum Schluß gebildeten, instabilen Gruppen sind von carboxyl. Charakter u. bewirken Löslichkeit des Kohleulmins in Alkali. Wird die Temp. der Kohle in vacuo erhöht, so zersetzen sich diese oxydierten Gruppen unter Bldg. von W. u. CO₂ (CO), deren Sauerstoff mengenmäßig gleich dem anfänglich gebundenen ist. Nach dieser Operation hat die Kohle eine erhöhte Fähigkeit, Sauerstoff zu binden u. diese Auffrischung kann häufig wiederholt werden, wobei die Zersetzungsprodd. fortschreitend ihren Charakter ändern. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2958—67. Sheffield, Gruben-Sicherheits-Lab.) TAUBE.

Samuel J. McDowell und H. C. Lee, *Eine petrographische Studie über Schlacken aus Dampfkesseln*. Der Einfluß einer Schlacke einer Illinoiskohle auf feuerfestes Material wurde studiert. Vorhanden ist Plagioklas, Magnetit oder Hämatit, Mullit mit Fe₂O₃ in fester Lsg. u. Glas. Die sog. Zwischenschicht zwischen Schlacke u. Stein ist weitgehend kristallisiert u. besteht meist aus langen Mullitnadeln, die aus dem Stein herausgewachsen sind. Bei Diasporsteinen ist die Zwischenschicht dicker u. enthält Korund. Die Zwischenschicht fördert die Splitterung des Steines. Die Einw. der Schlacken auf verschiedene feuerfeste Steine wird erörtert. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 35—41. Bureau of Standards.) SALMANG.

C. J. Blok, *Der heutige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese*. Kurze Würdigung der Arbeiten von BERGIUS u. FISCHER. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indie 5. 10 bis 15.) GROSZFELD.

Franz Fischer und Hans Tropsch, *Die Umwandlung von Methan in Wasserstoff und Kohlenoxyd*. (Versuche von Walther Ter-Nedden und Alex Franschke). Um H aus CH₄ oder CH₄-haltigen Gasmischungen durch Umsetzung mit CO₂ unter CO-Bldg. zu erhalten, haben Vf. eine große Anzahl verschieden zusammengesetzter metall. Katalysatoren auf CH₄-CO₂, auf Kokereigas-CO₂ u. auf Kokereigas-Wasserdampf-Gemische einwirken lassen. Dabei ergaben Cu, Fe, Mo u. W keine oder nur sehr geringe katalyt. Wirksamkeit, während Co, entgegen früheren Angaben, dem Ni nicht nachstand u. die Wrkg. von Co- u. Ni-Katalysatoren durch Zusatz von Al₂O₃ erhöht wurde. Als bester Träger der Kontaktmasse erwiesen sich Tonscherben. Vf. prüften die besten Katalysatoren für die Umsetzung von Kokereigas-CO₂ u. Kokerei-

gas-Wasserdampf-Gemischen u. die Einw. von glühendem Koks von 1000° auf Kokereigas-Wasserdampf-Gemisch. (Brennstoff-Chem. 9. 39—46.) BÖRNSTEIN.

G. Stadnikow und E. Iwanowski, *Neue Angaben zur Frage der Entstehung des Erdöls. I. Zusammensetzung des Urteers aus dem Boghead von Tscheremchow.* (Vgl. C. 1927. II. 1110.) Der Tieftemperaturteer wurde mit Wasserdampf destilliert: Destillat A, Rückstand B. A wurde mit verd. H₂SO₄ u. verd. NaOH geschüttelt, die zusammen ca. 1% ausgezogen haben. Die neutralen Bestandteile wurden destilliert; es gingen 18% zwischen 90 u. 140° (A₁), 37% zwischen 140 u. 190° (A₂), 35% zwischen 190 u. 240° (A₃) über. A₂ enthielt 0,6% O, A₃ 1% O, höhere Fraktionen noch mehr. Der S-Geh. war 0,4—0,6%. Die JZ. von A₁ war 125, von A₂ 101, von A₃ 79. Bei der Oxydation mit wss. KMnO₄ lieferten A₁, A₂ u. A₃ Gemische von Fettsäuren, die anscheinend Glieder von Eg. bis Pelargonsäure enthielten, u. Bernsteinsäure, als einzige Dicarbonsäure. Glutarsäure u. Adipinsäure, die bei der Oxydation von Polymethylenringen entstanden wären, fehlten. Der durch KMnO₄ nicht angegriffene Anteil wurde mit konz. H₂SO₄ geschüttelt, bis die Säureschicht farblos blieb, u. destilliert. A₁ ergab eine größere Fraktion zwischen 80 u. 160° u. eine kleinere bis 295°; ebenso wurde aus A₂ eine bedeutende Fraktion zwischen 230 u. 320°, aus A₃ eine von 220 bis 350° erhalten. Offenbar bewirkte die H₂SO₄ eine Polymerisation der ungesätt. Verb. von A₁, A₂ u. A₃, die von KMnO₄ nicht oxydiert worden waren. Dementsprechend war die Bruttoformel aller hoch sd. Fraktionen C_nH_{2n}. Die tiefer sdd. Fraktionen hatten die Zus. C_nH_{2n+2}; aus A₁ ca. C₈H₁₈, aus A₂ C₁₀H₂₂ oder C₁₁H₂₄. Behandlung der tiefer sdd. Fraktionen mit Nitriersäure änderte ihre Zus. nicht; es entstand keine arom. Nitroverb. Das Destillat A bestand also aus aliph. gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen neben O- u. S-Verb. Im Rückstand B wurden gefunden: Asphaltene (2,7% auf den Teer bezogen), Paraffin (22%), organ. Basen u. Phenole (1,7%), S-haltige, durch Aceton nicht fällbare Öle (20%). Am auffallendsten ist der geringe Geh. an Phenolen, der den Urteer vom Boghead scharf von den Urteeren der Kohle u. des Torfes unterscheidet. Dagegen hatte die Zus. des Urteers vom Boghead eine große Ähnlichkeit mit dem Prod. der Zersetzungsdest. der Säuren von Leinöl (vgl. C. 1926. I. 1909). Es ist demnach wahrscheinlich, daß der Boghead von Tscheremchow durch Polymerisation von aliph. Säuren entstanden ist, die ihrerseits pflanzlichen oder tier. Fetten entstammen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 477—82. Moskau, KARPOW-Inst.) BIKERMAN.

E. Schramm und A. Weindel, *Färbungen und freie Säure im Kokerei-Ammoniumsulfat.* Im Anschluß an WEINDELS Arbeit (C. 1927. I. 3167) betont VI., daß solche Färbungen außer durch Metallsulfide durch Pyridin-Metallverb., Metall-CN-Verb. u. Amine hervorgerufen werden, die hauptsächlich dadurch entstehen, daß NH₃, CO₂, SH₂, CN-Verb. usw. die Metallleitungen unter Bldg. von Carbonaten, basischen Carbonaten, Sulfiden, Fe-CN-Verb., Pyridin- u. Aminverb. angreifen. Der Geh. der angewandten SO₄H₂ an Fe- u. As-Verb. dagegen sei unwesentlich, während stark nitroshaltige Säure die Färbung der Salze stark beeinträchtigt. Die Neutralisation des ausgeschleuderten Salzes mit Na₂CO₃ ist nicht zweckmäßig, weil dadurch freies NH₃ u. Pyridin entwickelt wird. (Brennstoff-Chem. 9. 46—47. Bochum, wissenschaftl.-techn. Abt. der Dtsch. Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung.) BÖRNSTEIN.

A. Weindel, *Entgegnung auf vorstehende Ausführungen.* (Brennstoff-Chem. 9. 48.) BÖRNSTEIN.

E. Schramm, *Erwiderung auf vorstehende Entgegnung.* (Brennstoff-Chem. 9. 48—49.) BÖRNSTEIN.

Louis Stein und L. J. Willien, *Herstellung von Wassergas von niedrigem spezif. Gewicht.* Zur Deckung des Spitzenbedarfs an Stadtgas hat sich in St. Paul die Einführung von Carburieröl in den Überhitzer des W.-Gas-App. bewährt. (Chem. metallurg. Engin. 34 [1927]. 676—77.) BÖRNSTEIN.

G. Agde und R. Hubertus, *Beiträge zur Kenntnis der Teerausbeuteunterschiede bei der Verschmelzung von Rohbraunkohle.* III. (II. vgl. C. 1927. I. 3167.) Weitere Schwelverss. mit Nettlebener Schwelkohle ergaben, daß entsprechend der von AGDE u. GÖTZ früher (C. 1926. II. 2250) aufgestellten Theorie ein Teil des Teers vom Schwelkoks festgehalten wird, u. daß Capillarwrkkg. dabei mitsprechen. Die Rohbraunkohle besitzt Capillarstruktur u. die Art der Entwässerung, der Luftenw. sowie die Temp. der Vorbehandlung steht mit der Ausbeute an Koks u. Teer u. der Zus. des letzteren in Beziehung. Oxydierende Wrkg. des Luft-O auf die Bestandteile der Kohle besteht neben anderen Einflüssen, wahrscheinlich wirkt auch die Luft ändernd auf die Capil-

larität. Die durch Trocknen u. therm. Zerzss. hervorgerufenen capillarchem. Änderungen stehen erweislich mit der Änderung der Koksldg. u. der Menge an festgehaltenem Teer in Zusammenhang. — Die Ergebnisse gelten vorläufig nur für die untersuchten Kohlenarten. (Braunkohle 27. 41—49. 66—71. Darmstadt, techn.-chem. u. elektrochem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

BÖRNSTEIN.

I. Alexandrow, *Physikochemische Grundlagen der Tamponierung von Bohrlöchern mit Portlandzement*. (Vgl. C. 1927. I. 787.) Es wird erst der Einfluß von Bodenwasser auf das Abbinden u. die Zugfestigkeit des Zementes erörtert. Der Einfluß von Gips wird auch experimentell untersucht. Der Gips verhindert das sofortige Abbinden des Zementes, welches seine Widerstandsfähigkeit beeinträchtigt. — Weiter wird der Einfluß von Erdöl auf das Abbinden erforscht. Beim Schütteln von Zement mit W. u. Erdöl (oder einer Fraktion desselben) bildet sich eine ziemlich beständige Emulsion; ihre wss. Phase enthält viel naphthensaure Salze. A. u. Ä. begünstigen die Bldg. von Emulsion, Neutralsalze verhindern dieselbe. Von verschiedenen Erdölprodd. geben die Emulsion diejenigen am schwersten, die durch die vorhergehende Behandlung von Naphthensäuren u. ungesätt. Verb. gereinigt worden sind. Von verschiedenen Zementen liefern diejenigen am leichtesten Emulsionen, die am raschesten Ca(OH)₂ beim Abbinden abscheiden. — Ein geringer Zusatz von Gummi arabicum genügt, um jede Emulsionsldg. zu unterbinden. Die minimale noch wirksame Menge Gummi schwankt je nach dem Erdöl u. Zement zwischen 0,08 u. 0,38% der Zementmenge. Die Zugfestigkeit von mit reinem W. angerührten Zement wird durch Gummi arabicum herabgesetzt, die von mit W. u. Erdöl angerührtem Zement erhöht. — Durch die Bldg. der Emulsion wird das Abbinden gestört; bindet der Zement doch ab, so ist seine Zugfestigkeit viel geringer, als in Abwesenheit von Erdöl. Um den wirksamen Bestandteil des Erdöls ausfindig zu machen, wurden aus einer Probe Harzstoffe durch Silicagel adsorbiert u. in Toluollsg. gebracht. Diese Lsg. wurde mit alkoh. NaOH behandelt u. aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern das alkal. Harz (a) isoliert. Das in Toluol geliebene Harz wurde in einen in PAc. unl. (b) u. einen in PAc. l. (c) Anteil getrennt. Die Zugfestigkeit wurde durch a mehr als durch c erniedrigt, der wirksamer war als b. — Ein vor 24 Stdn. mit W. angerührter Probekörper von Zement erhärtet in W. u. Erdöl in fast gleicher Weise u. erreicht fast gleiche Zugfestigkeit. — Zum Schluß wird über die Prüfung eines das Abbinden beschleunigenden Mittels „Konset“ berichtet. Sein Hauptbestandteil ist CaCl₂; seine — besonders in Ggw. von Erdöl günstige — Wrkg. ähnelt sehr der von CaCl₂. Übrigens bedürfen hochwertige Zemente keines Beschleunigers. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 429—38. Baku.)

BIKERMAN.

W. R. Ormandy und **E. C. Craven**, *Einwirkung starker Schwefelsäure auf Olefine und Alkohole*. Im Gegensatz zum Äthylen bilden Propylen u. Homologe u. die entsprechenden Alkohole mit einem Überschuß von konz. H₂SO₄ gesätt. KW-stoffe, die entweichen, u. stark ungesätt. Stoffe, die in der Säurelsg. zurückbleiben. — Cetyl- u. Myricylalkohol liefern so Paraffine in geringer Ausbeute. Versuchsergebnisse mit Propylen, Amylen, niedrig sd. Fraktion von Crackpetroleum, sowie mit Isopropyl- u. n-Propylalkohol, Amylalkohol, Cyclohexanol nebst Analysen im Original. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 13 [1927]. 844—54.)

NAPHTALI.

J. S. S. Brame und **T. G. Hunter**, *Zusammensetzung von Crackdestillaten*. Die Arbeit untersucht die Verf. zur Trennung ungesätt. u. arom. KW-stoffe von Paraffinen u. Naphthenen u. zur Trennung der beiden letzteren voneinander. Der *Anilinpunkt* (ORMANDY u. CRAVEN, Journ. Inst. Petroleum Technologists 10 [1924]. 101) liegt für Paraffine bei 70°, Isoparaffine bei 77—78°, Aromaten bei —20 bis —15°, für ungesätt. KW-stoffe zwischen 16,4 (n-Hexylen) u. (l-Limonen) unter —15°. Ungesätt. KW-stoffe werden durch Bromierung getrennt von Paraffinen u. Naphthenen. Zur Trennung dieser beiden Klassen wird ein besonderes Dest.-Verf. mittels Zusatz von Anilin ausgearbeitet u. seine Wrkg. an einer Mischung von Hexan mit Cyclohexan demonstriert, wobei das höher sd. zurückgehalten wird (Tabelle im Original). Mittels dieser Methoden wurde befriedigende Trennung erzielt u. für russ. Crackbenzin gefunden: *Paraffine* u. *Isoparaffine*: Hexan, Heptan, Isobexan, Trimethyläthylmethan, Diisopropyl. Geringe Mengen von Pentan, Isopentan u. Isoheptanen. *Naphthene* in etwa gleichen Mengen wie Paraffine, Methylpentamethylen, Hexamethylen, Dimethylpentamethylen, Methylhexamethylen, aber kein Pentamethylen. *Olefine* die vorherrschenden ungesätt. KW-stoffe in den niederen Fraktionen. Vermutlich 3- u. 2-Methylpenten u. 4- u. 5-Methylhexen. *Diolefine* anscheinend in den ersten Frak-

tionen, nachgewiesenen Piperylen. Cycl. Olefine überwiegen unter den ungesätt. KW-stoffen, Kp. 90—120°, Aromaten, u. Toluol in geringer Menge. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 13 [1927]. 794—824.)

NAPHTALI.

K. Kostrin, *Verwendung von Ejektoren beim Reinigen von Erdölprodukten.* (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 459—65. Baku.) BIKERMAN.

N. Tschernoshukow, *Über die Reinigung der Ölgoudrone vom Embagebiet.* Man reinigt den Ölgoudron statt mit H₂SO₄ allein mit einem Gemisch aus 2 Tln. H₂SO₄ + 1 Tl. frische Naphthensäuren. Dadurch wird die Trennung des gereinigten Goudrons von der sauren Schicht erleichtert u. der Ölverlust mit der sauren Schicht verringert. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 188. Wärmetechn. Inst. Grinewetzki u. Kirsch.)

BIKERMAN.

K. Kostrin, *Einfluß der Abmessungen von Rektifikationskolonnen auf ihre Trennfähigkeit.* Vf. fraktionierte Roherdöl unter Laboratoriumsbedingungen aus einem Kolben mit Fraktionieraufsätzen (mit Al-Draht gefülltes Rohr) verschiedener Länge u. verschiedenen Querschnitts. Ergebnisse: Eine Verlängerung der Rektifikationskolonne bis auf das 3-fache erhöht den auf die gleiche Menge Destillat bezogenen Wärmeverbrauch; durch eine Erhöhung des Querschnitts wird der Wärmeverbrauch nicht beeinflusst. Das gilt in gleicher Weise für die gewöhnliche u. die Dest. mit Wasserdampf. Mit einer verlängerten Kolonne erhaltene Fraktionen sieden in engeren Temperaturgrenzen, als gleich große mit einer kurzen Kolonne erhaltene Fraktionen. Diese Erhöhung der Trennfähigkeit ist bei der Wasserdampfdest. ausgeprägter. Bei der Wasserdampfdest. ist sie für leichtere Fraktionen beträchtlicher, als für die schwereren; bei der gewöhnlichen Dest. umgekehrt. Bei einer 2,75-fachen Vergrößerung des Querschnitts wird die Trennfähigkeit ungefähr ebenso erhöht, wie durch eine Verlängerung der Kolonne auf das Doppelte. Unter allen Umständen liefert das Fraktionieren ohne Wasserdampf engere Fraktionen als mit dem Dampf. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 180—87.)

BIKERMAN.

A. Popitsch, *Über die Rektifikation.* Bei der Fraktionierung des Erdöls soll das Rektifikationsprinzip vornehmlich vor dem Dephlegmationsprinzip angewendet werden. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 455—58.) BIKERMAN.

K. Kostrin und **N. Akopow**, *Über die Dephlegmation.* Der Dampf kam aus der Destillierblase in ein vertikal stehendes gegen den Wärmeverlust geschütztes Rohr, u. daraus in einen ebenso vertikalen Kühler, den er also von oben nach unten passieren mußte. Im Kühlermantel lief von unten nach oben W. von ca. 97—99°. Der in diesem Kühler nicht verdichtete Dampf wurde dann zu einem gewöhnlichen absteigenden Kühler zugeleitet, wo er kondensiert wurde (= Destillat); die aus dem 97—99° h. Kühler austretende Fl. (= Kondensat) wurde entweder für sich gesammelt (Verf. A) oder in die Destillierblase abgelassen (Verf. B). Es sollte geprüft werden, wie vollständig eine komplizierte Fl. bei solcherart Dest. in unterhalb u. oberhalb 97—99° sd. Anteile getrennt wird. Die Verss. wurden mit rohem Erdöl angestellt. Beim Verf. A enthielt das Destillat 17% oberhalb 98° sd. Bestandteile, die also im Kondensat bleiben sollten; das Kondensat enthielt 35% unterhalb 98° sd. Bestandteile u. zwar der absol. Menge nach mehr, als das Destillat, weil ja auch die Menge des Kondensats die des Destillats bei weitem übertraf. Beim Verf. B war die Menge des Destillats größer, als beim Verf. A, es enthielt aber 25% oberhalb 98° sd. Fraktionen. — In einer anderen Versuchsreihe wurde die Destillierblase statt von außen mit offenem Wasserdampf erhitzt. Auch hier enthielt das Destillat viel Substanz, die kondensiert, u. das Kondensat viel Substanz, die mit dem Dampf übergetrieben werden sollte. — Die Verss. zeigen, daß die Dephlegmation nur von einer schwachen Wirksamkeit ist u. nach Möglichkeit durch Rektifikation ersetzt werden muß. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 311—16.)

BIKERMAN.

A. Ssachanow und **N. Wassiljew**, *Asphalte und Harze des Erdöls.* (Vgl. C. 1925. I. 1828.) In dieser Abhandlung werden die „neutralen Harzstoffe“ des Erdöls untersucht. Sie werden gewonnen, indem man das Erdöl (oder ein Destillat davon) mit NaOH behandelt, mit W. auswäscht, die Asphaltene durch Pae. ausfällt u. das zurückgebliebene Öl einer Adsorption durch Silicagel unterwirft. Auf 1 g Neutralharz nimmt man 100 g Silicagel. Das Silicagel darf durch Floridin nicht ersetzt werden, weil Floridin das Neutralharz angreift u. in einen in Bzn. unl. asphaltenartigen Stoff umwandelt. Durch Silicagel werden außer den neutralen Harzstoffen schwere Öle adsorbiert; die letzteren werden mit Bzn. extrahiert, worauf man das Neutralharz mit Chlf. oder A. + Bzl. auszieht. Nach dem Verdampfen des Lösungsm. hinterbleibt das Neutral-

harz, fl., wenn es aus dem Kerosindestillat gewonnen, halbfl. aus Solardestillat u. Maschinenödestillat, fest aus dem Roherdöl, Zylinderödestillat u. Goudron. Das verwendete Erdöl enthielt 8% Neutralharz, der Goudron 21%, das Kerosindestillat 0,07%. Die D. des Neutralharzes schwankte zwischen 1,01 u. 1,04. Es ergab bei der Analyse 78—85% C, 9,8—10,2% H, 0,5—1,8% S, 5,0—10,3% O. Das kryoskop. „Mol.-Gew.“ in Bzl. betrug (in Klammern das „Mol.-Gew.“ des Ausgangsöls) für das Harz aus Roherdöl ca. 600 (250), Kerosindestillat ca. 300 (190), Solardestillat ca. 330 (240), Maschinenödestillat ca. 500 (400), Zylinderödestillat ca. 540 (460), Goudron ca. 800 (680), Asphaltgoudron ca. 780 (870). Abgesehen vom Asphaltgoudron sind die „Mol.-Gew.“ aller Neutralharze höher, als des entsprechenden Ausgangsöls. Sie bleiben aber von derselben Größenordnung u., da die Neutralharze stark sauerstoffhaltig sind, wird es wahrscheinlich, daß die Harze einfach durch Oxydation der KW-Stoffe der entsprechenden Fraktionen entstanden sind — ohne Kondensation, die bei der Bldg. der Asphaltene die Hauptrolle spielte. Die JZ. der leichten Harze ist 20—25, der schwereren 30—40, erreicht also nur bei schwereren Harzen den für 1 Doppelbindung berechneten Wert. Die Harze müssen also polycycl. sein. Für ihre Zus. würden — je nach der Ausgangssubstanz — die Formeln zwischen C₁₈H₂₀O₂ u. C₅₅H₇₇O₃ passen. — Die Neutralharze lassen sich unter 7 mm Druck unzers. destillieren: die Farbstärke des mit dem Rückstand vermischten Destillats war gleich der Farbstärke vor der Dest. Die Harze des Goudrons sind in A., Eg., u. Aceton unl., die von Kerosin- u. Solardest. ll. Die Harze sind echt l., haben deshalb eine bestimmte Löslichkeit. So lösen 100 g Isoamylalkohol bei 33° 0,10 g Neutralharz aus Roherdöl auf, bei 57° 0,41 g, bei 78° 2,00 g. — Beim Erhitzen in trockenem Zustande gehen die Neutralharze in Asphaltene über; z. B. bei 150° in 1 Stde. zu 4%. Bei der Einw. von H₂SO₄ wird ein Teil vom Neutralharz unverändert gel., ein anderer wird in Asphaltene umgewandelt, ein dritter gibt Sulfonsäuren. Die Bldg. von Sulfonsäuren wird durch tiefe Temp. u. Säureüberschuß begünstigt. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 334—39. Grosnyi, Centralbl. d. „Grosneft“.)

BIKERMAN.

A. Dobrjanski und B. Anurow, Einige Eigenschaften von Naphthensulfonsäuren.

Die rohen Naphthensäuren wurden nach zwei Methoden gereinigt. 1. Man löst das Rohprod. in W., neutralisiert, extrahiert mit A.-haltigem PAe., leitet durch die zurückgebliebene Lsg. bei 80° Wasserdampf, kühlt ab, säuert mit HCl an, trocknet die ausgeschiedenen Naphthensäuren erst mit Ä., dann mit Na₂SO₄, löst aus Ä. um u. erwärmt unter vermindertem Druck bei 40—50° 2 Tage lang. 2. Man fällt das Rohprod. mit Baryt, zieht aus dem Rohsalz Öle mit Bzn. u. PAe. aus, trocknet u. zerkleinert den Rückstand u. extrahiert daraus die *Bariumnaphthensulfonate* mit CH₃OH. — Unl. in W. sind *naphthensulfonsaure* Salze von Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Fe, Zn, Cd, Hg₂, Co, La, Ni, Mn, Cu, Pb, Sn⁺⁺; l. sind Salze von NH₄, Li, Na, K, Hg⁺, Sn⁺⁺⁺, Sb, Bi, V u. U. Alle Salze sind amorph. Sie quellen in organ. Fl. auf u. geben mit viel Lösungsm. kolloide Lsgg. — Durch fraktionierte Extraktion des Ba-Salzes mit A. konnte keine Trennung in verschieden zusammengesetzte Salze (es wurde der Ba-Geh. bestimmt) erreicht werden. Die Analyse des Ba-Salzes ergab für die zugrunde liegende Säure die Formel C₂₀H₂₀O₃S, die auch durch die Analyse des NH₄-Salzes bestätigt wird. — Aus wss. Lsg. werden die Naphthensulfonsäuren durch Säuren u. Salze ausgeschieden; es ergab sich, daß die größte Ausscheidung stattfindet, wenn man eine 19—20%ig. H₂SO₄, 8—9%ig. HCl, 14—15%ig. NaCl-Lsg., 16—17%ig. KCl-Lsg. oder 31—32%ig. (NH₄)₂SO₄-Lsg. verwendet, aus konzentrierteren Säure- oder Salzlsgg. wird weniger Naphthensulfonsäure ausgesalzen. Die durch Mineralsalze (z. B. NaCl) ausgeschiedene Naphthensulfonsäure enthält bis 70% naphthensulfonsaures Salz (z. B. naphthensulfonsaures Na). — Da alle naphthensauren Salze sich nur kolloid auflösen, sind sämtliche Angaben über ihre Löslichkeit, denen man in der Literatur begegnet, gegenstandslos. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 200—04. St.-Petersburg, Polytechn. Inst.)

BIKERMAN.

W. Schachowzew, Reinigung von Ozokerit mit Hilfe einiger spezieller Adsorber.

Es wurden auf ihre Wirksamkeit folgende Adsorber geprüft: die rohe bei der Darst. von K₄Fe(CN)₆ aus tier. Abfällen zurückbleibende „Schwärze“ (I); dieselbe mit W. gewaschen (II); dieselbe mit W. u. HCl gewaschen (III), techn. Tierkohle (IV), aktivierte Holzkohle (V), inaktivierte Holzkohle (VI) u. Silicagel (VII). Man schüttelte 2,5%ig. Lsg. von Ozokerit in Bzn. oder eine 50%ig. Lsg. von Zylinderöl in Bzn. mit steigenden Mengen Adsorber u. bestimmte die Menge, bei der innerhalb 30 Min. bei ca. 100° die Färbung der Lsg. um 45% bzw. 90% zurückging. Die Reihenfolge nach abnehmender

Wirksamkeit war: IV > III > VII > II > I > V > VI (45%ig. Abnahme der Färbung, Ozokerit) bzw. III > II > IV = V > I > VII > VI (90%ig. Abnahme der Färbung, Ozokerit) bzw. IV > I > VII = V (45%ig. Abnahme, Zylinderöl) bzw. IV > I > V > VII (90%ig. Abnahme, Zylinderöl). III ist also für gründlichere Reinigung (bis zur Farbe des dunkleren Bienenwachses) das beste Adsorbens. Bei einer Temperaturerhöhung auf 160° wird die Wirksamkeit von V am stärksten erhöht, dann die von IV, dann die von I, am wenigsten die von VII. Beim Erhitzen auf 500° oder bis zur hellen Rotglut nimmt die Wirksamkeit von I stärker ab als die von VII, weniger aber, als die von IV u. V; die Wirksamkeit der Kohle ändert sich beim Glühen nicht. Durch Extraktion mit CS₂ kann die Wirksamkeit der einmal verwendeten I nur bis ca. 50% regeneriert werden. — Durch Auswaschen mit W. u. noch mehr durch Auswaschen mit W. u. HCl wird die I aktiviert; sie verliert dabei aber ca. 34% bzw. ca. 55% an Gewicht, so daß die auf die Gewichtseinheit des Rohprod. bezogene Wirksamkeit durch Reinigung abnimmt. — Die Entfärbung des Ozokerits durch I wird zweckmäßig in einer 25–50%ig. Ozokeritlg. in bis 150° auskochendem Bzn. bei 160–200° unter Druck durchgeführt. Dabei geht ca. 20% Ozokerit verloren. Das Zylinderöl kann als solches bei 160–200° entfärbt werden; auch es verliert dabei ca. 24% an Gewicht. — Zur Aufklärung der Wirkungsweise u. des Wesens von I wurde noch folgendes festgestellt: Durch Sättigung mit gasförmigem NH₃ wird die Wirksamkeit von I um 15% erhöht. Durch Auflösen der anorgan. Bestandteile in HF wird sie stark herabgesetzt, so daß die zurückbleibende Kohle nur ca. 1/3 der Aktivität der techn. Tierkohle besitzt. Das durch Wegoxydation der Kohle mit Chromsäuregemisch erhaltene 61% SiO₂ enthaltende anorgan. Pulver war etwas wirksamer, als die rohe I. Offenbar rührt ein erheblicher Teil der Wirksamkeit der I von ihrem anorgan. Gerüst her, das etwa die Zus. des Silicagels besitzen soll. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 192–99. Chem.-pharm. Inst.)

BIKERMAN.

N. Butkow, *Über Antioxygene*. Nach STADNIKOW u. WOSHSINSKAJA (C. 1927. I. 828) ist die vom Vf. (C. 1926. II. 305) nachgewiesene leichtere Oxydierbarkeit des gründlich gereinigten *Transformatoröls* eine nur scheinbare. Um diese Ansicht zu widerlegen, bestimmte Vf. die von verschiedenen Ölen bei 150° u. 14 at Druck in 3–5 1/2 Stdn. aufgenommene O₂-Menge. Die gut gereinigten Sorten haben dabei etwa 100-mal so viel O₂ verbraucht, als die wenig oder nicht gereinigten. Zusatz von 1% β-Naphthylamin oder β-Naphthol zum gründlich gereinigten Öl genügt, damit es seine frühere Widerstandsfähigkeit wiedererlangt; fast gleich stark wirkt ein Zusatz von 25% ungereinigtem Öl. Die O₂-Aufnahme durch das gründlich gereinigte Öl in Abwesenheit von *Antioxygen* verläuft anscheinend autokatalyt.: in den ersten 75 Min. wurden bei einem Vers. 35 ccm, in den folgenden 60 Min. 568 ccm, in den folgenden 45 Min. 241 ccm O₂ absorbiert. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 189–91. Wärmetechn. Inst.)

BIKERMAN.

N. Butkow, *Über die Bestimmung der Oxydierbarkeit von Isolationsölen*. (Vgl. vorst. Ref.) Für die Oxydierbarkeit der Öle erhält man bei der Oxydation mit Na₂O₂ u. bei der Oxydation mit molekularem O₂ bei 120° nur dann übereinstimmende Werte, wenn das Öl einer tieferen Oxydation unzugänglich ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kann das Öl sich nach der Na₂O₂-Methode als sehr wenig, nach der O₂-Methode als sehr stark oxydierbar erweisen. Vf. empfiehlt eine abgekürzte O₂-Methode: man erhitzt 7 ccm Öl in einem 15–17 mm dicken Reagensrohr im Autoklaven während 2 Stdn. unter Durchleiten von O₂ unter 15 at Druck. Der Sauerstoff strömt dabei durch das Öl nicht, vielmehr streicht er an der Oberfläche des Öls. Die übliche O₂-Probe dauert 70 Stdn. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist befriedigend. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 332–33. Wärmetechn. Inst. GRINEWETZKI u. KIRSCH.)

BIKERMAN.

N. Butkow, *Bestimmung der Oxydierbarkeit von Turbinenölen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die auf die übliche Weise (mit Na₂O₂ oder mit O₂ bei 120–150° bei Atmosphärendruck) bestimmte Oxydierbarkeit von *Turbinenöl* stimmt mit seinem Verh. im Betrieb nicht überein. Dagegen werden die sich im Betrieb rasch oxydierenden Öle nach Vfs. Verf. als solche erkannt. Nützlich erweist sich auch die Best. von SZ. u. VZ. des mit O₂ oxydierten Öls. Durch 1% β-Naphthol oder β-Naphthylamin oder durch 10–20% ungereinigtes Turbinenöl wird die Oxydierbarkeit des gründlich gereinigten Öls aufgehoben. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 475–76. Wärmetechn. Inst. GRINEWETZKI u. KIRSCH.)

BIKERMAN.

S. Nametkin, *Einige Vergleichsdaten über russische und amerikanische Kerosine*. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozajstwo] 13 [1927]. 328—31.) BIKERMAN.

S. Nametkin und B. Archangelski, *Vergleichende Untersuchung von ausländischen und russischen Schmierölen*. (Vgl. vorst. Ref.) (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozajstwo] 13 [1927]. 466—74.) BIKERMAN.

Horace J. Young, *Korrosion durch Schmieröl*. Das als „D. O. C. Test“ (C. 1928. I. 578) mitgeteilte Verf. wird durch 31 photograph. Abb. ergänzt. Aus der Diskussion dieser vor der Instit. of Petrol. Technologists vorgetragenen Arbeit ist hervorzuheben: Der Säuregehalt (bzw. Sulfatwert) der untersuchten gebrauchten Öle rührt nicht von der Raffination her, sondern bildet sich während der Verwendung durch Oxydation im Öle vorhandener S-Verbb. oder durch den Einfluß S oder SO₂ u. andere Verunreinigungen enthaltender Verbrennungsgase. — Kleine, den Ölen zugesetzte Mengen konz. H₂SO₄ werden durch das übliche Untersuchungsverf. auf Säure nur zum Teil ermittelt, daher ist der als Sulfatwert beschriebene Untersuchungsangang vorzuziehen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 13 [1927]. 760—92.) NAPHTALI.

N. Tschernoshukow, *Vergleichende Prüfung von schweren Motorölen von Baku, Grosnyi und Emba*. (Vgl. C. 1927. I. 2381.) 6 Proben Motoröl wurden einerseits nach den üblichen Laboratoriumsmethoden, andererseits in Motoren (Diesel u. Benz) geprüft. Es ergab sich, daß am sparsamsten im Betrieb die *Bremmole* sind, die nicht mehr als 10% bis 250° Übergehendes, nicht weniger als 50% zwischen 250 u. 350° Übergehendes, nicht mehr als 40% oberhalb 350° Übergehendes enthalten u. nicht mehr als 1% Koks-bildung nach KONRADSON aufweisen. Die D., der Zünd- u. der Flammpunkt, die Menge der mechan. Beimengungen, die Zähigkeit, der Geh. an Asche, Asphaltene u. Gesamt-Harz scheinen die Leistungsfähigkeit des Brennöls weniger zu beeinflussen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozajstwo] 13 [1927]. 323—27. Wärmetechn. Inst. GRINWETZKI u. KIRSCH.) BIKERMAN.

H. I. Waterman und M. J. van Tussenbroek, *Über die entschwefelnde Wirkung von Silica-Gel und über das Versagen der Lampenverbrennung bei Anwesenheit von Mercaptanen*. Die Entschwefelung von Kerosinlsgg. höherer aliph. Sulfide mit Silica-Gel verlief analog der für Bzn.-Lsgg. von Diäthylsulfid (C. 1927. I. 1772), ebenso die von Dialkyldisulfidlsgg. Auch bei Mercaptanen scheint die Einw. nicht anders zu sein. — Bei S-Bestst. in den Lsgg. durch Lampenverbrennung wurden zu niedrige Zahlen erhalten, während S-haltige Asphaltsubstanzen sich im Baumwollstoffe absetzten. Bei Dochten aus Glascapillaren war dieser Fehler geringer. (Brennstoff-Chem. 9. 37—39. Delft, Lab. f. chem. Technologie d. Techn. Hochsch.) BÖRNSTEIN.

—, *Automatische Kontrolle der Feuerung*. Kurze Beschreibung einer selbsttätigen Vorr. zur Kontrolle der Zufuhr von Brennstoff u. Luft zum Heizraum eines Dampfkessels nach einer von der LEEDS u. NORTHRUP-Gesellschaft in Philadelphia herausgegebenen Broschüre. (Journ. scient. Instruments 5. 17—19.) BÖTTGER.

H. Y. V. Jackson, *Kraftstoff und seine Verwendung im Motor*. Vortrag vor der pers. Sektion der Instit. of Petrol. Technologists. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 13 [1927]. 855—74.) NAPHTALI.

Wilhelm Wolf, *Verfahren zum Prüfen des Hochofenkokes auf seine Festigkeit*. Vf. prüft die Festigkeit des Kokes durch Messung des Druckabriebes, indem er den Koks durch eine Profilverengung drückt, also diejenige Beanspruchung nachahmt, welcher der Koks im Hochofen ausgesetzt ist. Das Verf. erwies sich für die Praxis brauchbarer als das Trommelverf. (Stahl u. Eisen 48. 33—38. Dortmund-Wambel.) LÜ.

Reston Stevenson und Joseph A. Babor, *Bestimmung der Flüchtigkeit von Gasolin*. Der Taupunkt zeigt — unter Gleichgewichtsbedingungen — am besten die Temp. an, bei welcher Gasolin allein oder mit Luft gemischt völlig verdampft wird. Dieser Taupunkt wird durch eine Vorr. (den „black-surface dew indicator“) bestimmt. In einem näher beschriebenen App. wird Gasolin (oder Gasolin-Luftgemisch) völlig verdampft, u. die Temp., bei der eben die Kondensation beginnt, ermittelt. Dazu dient die mit einer dünnen Schicht von Pt-Schwarz überzogene Pt-Spitze eines Lötrohres, durch das zur Kühlung ein Luftstrom geführt wird. Die schwarze, durch eine Lichtquelle beleuchtete Schicht gestattet durch opt. Veränderung Spuren von kondensierter Fl. wahrzunehmen. Die dabei herrschende Temp., die thermoelekt. (Fe-Konstantendraht) bestimmt wird, ist der Taupunkt, der auf 760 mm bezogen wird. Die Beziehung des Gasolintaupunkts zu dem von Gasolin-Luftgemischen wurde durch Vers. soweit bestimmt, daß durch eine Best. des Gasolintaupunkts die Taupunkte

dieser Gemische graph. mit prakt. Genauigkeit ermittelt werden können (Tabellen u. Abb. im Original). (Oil Gas Journ. 26. Nr. 35. 156. 163—65.) NAPIITALI.

P. Fuchs, *Die refraktometrische Untersuchung von Kraftstoffen*. Ergänzung zu der Abhandlung von K. R. DIETRICH (C. 1927. II. 1227) mit dem Hinweis auf die Notwendigkeit der Ermittlung mehrerer physikal., bzw. chem. Konstanten bei Fl.-Gemischen aus mehr als 2 Komponenten. (Chem.-Ztg. 52. 39.) SIEBERT.

E. W. Bowen, London, *Brennstoff*, bestehend aus einem Papier- o. dgl. -behälter, der mit Brennstoff gefüllt ist u. am Boden leicht entzündliches Material (Holz u. Späne mit oder ohne Harz, Naphthalin, Teer o. dgl.) enthält, u. mit geformten Körpern aus künstlichem rauchlosen Brennstoff beschickt ist. (E. P. 281 411 vom 9/9. 1926, ausg. 29/12. 1927.) KAUSCH.

Lemuel M. Johnston und **James L. Farrell**, Parco, Wyoming, *Brikettfabrikation*. Man mischt fein zerteilte kohlenstoffhaltige Stoffe mit Teersäuren, preßt die Mischung in Briketts u. röstet die Briketts, um die Säuren auszutreiben. (A. P. 1 655 728 vom 24/2. 1926, ausg. 10/1. 1928.) KAUSCH.

Friedländer & Co., Berlin, übert. von: **P. Fuchs**, Berlin-Zehlendorf, *Brikettieren nichtkoker Brennstoffe* mit Hilfe eines Bindemittels, das aus einem Gemisch anorgan. (Kalk, Sorelzement) u. organ. Stoffe (Naphthalin) besteht. (E. P. 281 326 vom 26/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1927. Prior. 27/11. 1926.) KAUSCH.

Frankfurter Gasgesellschaft und **Ernst Schumacher**, Frankfurt a. M., *Trocken- und Schwelaufsatz für Generatoren u. dgl.* (D. R. P. 455 365 Kl. 24 e vom 2/2. 1924, ausg. 30/1. 1928.) KAUSCH.

Stettiner Chamotte-Fabrik Akt.-Ges. vormals **Didier**, Deutschland, *Öfen mit geneigten Destillationskammern*. Senkrechte Kammern sind in dem Raum unter der Beschickungsvorr. angeordnet. (F. P. 631 842 vom 30/3. 1927, ausg. 27/12. 1927.) KAUSCH.

Karl Koller, Budapest, *Gaserezeuger*, bei dem der Boden der Aschenschüssel mit Messern oder Fräsern ausgestattet ist, die in Verb. mit einem festen Abstreifer die Asche u. Schlacke austragen. Am Tauchring sind auf seinen Umfang gleichmäßig verteilt mehrere Stauscherer derart angeordnet, daß die Kanten der Fräser mit den Kanten der Stauscherer eine Scherwirkung ausüben. (Oe. P. 108 444 vom 28/11. 1924, ausg. 27/12. 1927.) KAUSCH.

Reischach & Co. G. m. b. H., Berlin, *Vergasung nasser mulmhaltiger Rohbraunkohle* im Schachtgenerator mit lotrechter Strömungsrichtung, dad. gek., daß dem Gaserezeuger das Vergasungsgut ununterbrochen gleichmäßig in dünnen Schichten zugeleitet wird u. gleichzeitig der Trockenzone eine einer anderen Wärmequelle entstammende Wärmemenge, z. B. hochehitzte Vergasungsluft, in solchem Ausmaße zugeführt wird, daß je kg vergaster Kohle nicht mehr als ungefähr 40% Feuchtigkeit durch die Außenwärme der Kohle abetrocknet werden müssen. — Ein weiterer Anspruch betrifft eine Ausführungsform des Verf. (D. R. P. 455 464 Kl. 24 e vom 16/8. 1922, ausg. 1/2. 1928.) KAUSCH.

Tar & Petroleum Process Co., Chicago, übert. von: **Bernhard Zwilling** (†), **Klara Zwilling**, New York, *Destillieren von Kohle*. Man unterwirft die Kohle in dünner, wagerechter Schicht, deren Stärke geringer als ihre Breite u. Länge ist, in einer geschlossenen Ofenkammer von unten der Erhitzung durch eine Vielzahl, paralleler, länglicher, regelbarer Flammen. Luft u. Gas für diese Flammen werden von dem entgegengesetzten Ende der Kohleschicht zugeführt. Die Destillationsprodd. werden gesammelt. (A. P. 1 656 617 vom 14/7. 1922, ausg. 17/1. 1928.) KAUSCH.

Semet-Solvay Co., V. St. A., *Koksöfen*. Der Ofen ist so eingerichtet, daß die Kohle rasch verkokt wird, wodurch die Ausbeute an Nebenprodd. steigt. (F. P. 631 669 vom 10/3. 1927, ausg. 24/12. 1927. A. Prior. 22/3. 1922.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. und **Christian Schneider**, Neurössen b. Merseburg, *Behandlung von Teer- und Schwelwässern*. (D. R. P. 455 307 Kl. 85 e vom 11/11. 1924, ausg. 28/1. 1928. — C. 1926. I. 3584 [A. P. 1 579 957].) M. F. M.

Soc. Anon. La Carbonite, St.-Denis-sur-Seine, übert. von: **H. Hennebutte** und **E. Goutal**, Paris, *Teerabscheider*. Um Teer aus Destillationsprodd. (Verkohlungsprodd.) von Holz, Torf, Braunkohle usw. abzuscheiden, verwendet man ein in einem Gehäuse befindliches Gefäß, dem die h. Gase u. damit einem umgekehrt angeordneten kon. Gefäß zugeführt werden. Unten befindet sich in letzterem ein Gefäß mit Rührflügeln, das Gefäß wird in Drehung versetzt u. bildet sich darin eine emulsionsartige Mischung

der Gase mit den verdichteten Prodd. in dem Gefäß. (E. P. 281 653 vom 28/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 2/12. 1926.) KAUSCH.

C. Cooper, F. B. Holmes und W. C. Holmes & Co., Ltd., Huddersfield, *Reinigen von Kohlendgasen.* Das Kohlendgas wird zur Erzeugung eines Kondensats, das NH₃ enthält, gekühlt u. dann der vereinten Wrkg. des Kondensats u. von CaSO₄ ausgesetzt u. gegebenenfalls CO₂ eingeführt. (E. P. 281 474 vom 30/11. 1926, ausg. 29/12. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gaserzeugung.* Wassergas o. dgl. wird in einem senkrechten Schacht derart hergestellt, daß man die Brennstoffe in Kornform ständig in auf- u. absteigender Bewegung hält. Dabei wird ein beweglicher Rost verwendet, der aus zwei derartigen Stabanordnungen besteht, daß weder Kohle auf den Rost, noch Asche zwischen die Stäbe fallen kann. (F. P. 631 948 vom 1/4. 1927, ausg. 29/12. 1927. D. Prior. 27/4. 1926 u. 24/1. 1927.) KAUSCH.

Franz Schüssl, Wien, *Als Wasserdampfwärmerwickler wirkender Wärmespeicher für Wassergasgeneratoren.* Bei diesem App. sind stab- oder plattenförmige Speicherelemente lotrecht, an ihrem oberen Ende befestigt, angeordnet, deren unteres Ende lose geführt ist. (Oe. P. 108 466 vom 4/12. 1926, ausg. 27/12. 1927.) KAUSCH.

Harald Nielsen, Muswell Hill, und **James Rankin Garrow,** Wimbledon, England, *Herstellung von Mischgas.* Brennstoff wird in gedrehten Trommeln bei niederen Temp. verkockt u. der entstandene Koks einer Reihe von Generatoren zugeführt, in denen er mit Luft oder Mischungen von Luft u. Dampf vergast wird. Das in einem dieser Generatoren erzeugte Gas wird zu der Verkockungstrommel geleitet u. in Mischung mit den bei der Verkockung entstandenen flüchtigen Erzeugnissen mehreren hintereinander geschalteten Behältern zugeführt, in welchen zunächst die öligen Bestandteile, dann NH₃ usw. abgeschieden werden. Das in den übrigen Generatoren erzeugte Gas gelangt unmittelbar zum Ammoniakabscheider u. mit den aus der Trommel kommenden Gasen zum Sammler oder Verbrauchsort. (A. P. 1 654 942 vom 21/3. 1921, ausg. 3/1. 1928. E. Prior. 23/2. 1920.) KÜHLING.

M. Prétot und F. Ullmann, Mülhausen, Frankreich, *Waschen von Verbrennungsgasen.* Man zerstäubt in die Gase hinein eine Lsg. von Na₂CO₃ oder K₂CO₃ oder eines Gemisches beider, um die festen Verunreinigungen zur Abscheidung zu bringen. (E. P. 281 651 vom 28/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 4/12. 1926.) KAUSCH.

Associated Oil Co., übert. von: **Arthur F. L. Bell,** San Francisco, *Behandeln von Ölen.* Zwecks Reinigung vom Schwefel verwendet man einen App., der aus einem Ölbehälter, ein Gefäß für das Agens (z. B. Natriumplumbit), ein Absätzgefäß, Vorr. innerhalb des letzteren um ein Rühren zu verhindern, Vorr. zur Zuführung des Öls u. Agens usw. besteht. (A. P. 1 655 890 vom 11/8. 1924, ausg. 10/1. 1928.) KAUSCH.

John Collins Clancy, Asbury Park, V. St. A., *Cracken ölförmiger Kohlenwasserstoffe.* Eiserne o. dgl. Retorten werden etwa zur Hälfte mit Alkalicyanid gefüllt, auf 550—600° erhitzt u. bei erhöhtem Druck, z. B. 100 Pfund je Quadrat Zoll Dämpfe der zu crackenden KW-stoffe u. gegebenenfalls permanente Gase, wie H₂, möglichst tief unter die Oberfläche des Cyanids eingeleitet. Nach Einleiten der zu verarbeitenden Menge Öl wird der Druck auf Atmosphärendruck gebracht oder auch evakuiert u. die Erzeugnisse bei bis etwa 700° gesteigerter Temp. abdestilliert. Diese sind schwefelfrei u. sieden erheblich niedriger als die Ausgangsstoffe. Die Cyanidmasse, welche die beim Cracken entstandene Kohle suspendiert enthält, wird mit der erforderlichen Menge Alkalicarbonat vermischt u. mit N₂ behandelt, wobei in bekannter Weise Alkalicyanid gebildet wird. (A. P. 1 651 114 vom 28/12. 1925, ausg. 29/11. 1927.) KÜHLING.

Coal and Oil Products Corp., New York, übert. von: **Alfred Schwarz,** Montclair, N. J., *Behandeln von Kohlenwasserstoffen.* Man verdampft vorher bestimmte Mengen von niedrig sd. gesätt. u. hochsd. ungesätt. KW-stoffen, mischt die erhaltenen Dämpfe innig, kondensiert sie u. führt die nichtkondensierten KW-stoffe nach der Kompression zu den Dämpfen, mit denen sie gemischt werden. (A. P. 1 655 741 vom 13/2. 1923, ausg. 10/1. 1928.) KAUSCH.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Edward A. Rudigier,** Baltimore, Maryland, *Raffinieren von Ölen.* Man erhitzt das jeweilige Öl auf eine Cracktemp., läßt es h. in eine verbreiterte gegen Hitze isolierte Zone eintreten, wo die Umwandlung eintritt, leitet dies fl. Prod. aus dieser Zone in eine Dampftrennzone, läßt es dort verdampfen u. führt den h. schweren Rückstand vom unteren Teil der Dampftrennzone in einen Temperatúraustauscher, wo er die Verdampftemp. des W. annimmt. Dann führt man das h. Öl in eine verbreiterte Entwässerungszone, in der Wasserdampf

ausgetrieben wird, der abgeführt wird, worauf das entwässerte Öl auf Cracktemp. erhitzt wird. (A. P. 1 656 710 vom 12/3. 1925, ausg. 17/1. 1928.) KAUSCH.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **James Raymond Carringer**, Hillside, N. J., *Kontrolle der pyrolytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. Man verwendet dabei eine Apparatur, die einen Heizkanal, eine Digerier- oder Crackzone, eine Verbindungsleitung beider, einen mit Luft gekühlten Turm in dieser Leitung, Vorr. zum Regeln des Luftstromes in diesem Turme u. einen Dampftrennapp. aufweist. (A. P. 1 656 724 vom 28/5. 1923, ausg. 17/1. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Umwandlung von Teerölen, Mineralölen u. dgl. in niedrig siedende KW-stoffe*. Teeröle oder Mineralöle, die meist aus aliphat. KW-stoffen bestehen, werden nach Befreiung von Kontaktgiften mit H₂- oder W.-Dampf über Katalysatoren geleitet u. dabei in niedrig sd. Prodd. verwandelt. Verwendbar sind Hydrierungskatalysatoren, besonders aktivierte der Fe-Gruppe, aber auch Cu, Zn, als freie Metalle, Oxyde oder Salze. Als aktivierende Zusätze dienen die schwer reduzierbaren Oxyde der 4.—7. Gruppe, wie Ti, V, Cr, Mn, z. B. CuCrO₄, Eisenvanadat, NiCrO₄, ferner Verb. der Alkalien, alkal. Erden u. Erden, wobei es vorteilhaft ist, sie in solchen Mengen zuzusetzen, daß sich Verb. wie Spinelle, Chabasit evtl. unter Zusatz von SiO₂ bilden können. Hydriert man mit Dampf, so erhält man die Spaltstücke als CO₂ u. H₂, bei Anwendung von H₂ als gasförm. KW-stoffe, wie CH₄, C₂H₆ etc. Man kann die Rohöle vor der Hydrierung noch einem Crackverf. unterwerfen. Die destruktive Hydrierung findet bei 350—450° statt. (F. P. 631 459 vom 26/3. 1927, ausg. 21/12. 1927. D. Prior. 30/3. 1926.) DERSIN.

Elmer B. Bird, Little Rock, Arkansas, *Gewinnung von Gasolin aus Naturgas*. Naturgas mit Zusatz von etwa 5% C₂H₂ wird auf 400—500° vorerhitzt u. darauf über Katalysatoren, die aus mit Schwermetallen, z. B. Ni u. Cu, u. Edelmetallen, wie Au, Pt, Pd imprägniertem Asbest bestehen, geleitet. Der Asbest wird mit Salzslgg. der Metalle getränkt u. mit H₂ zwecks Red. der Metalle behandelt. Durch Kondensation werden fl. KW-stoffe gewonnen. (A. P. 1 656 813 vom 19/3. 1927, ausg. 17/1. 1928.) DERSIN.

Australian Bitumenous Compounds Ltd., Melbourne, übert. von: **Frederick George Renou**, Caulfield, Australien, *Asphaltersatz*. (A. P. 1 649 545 vom 7/9. 1927, ausg. 15/11. 1927. Aust. Prior. 12/5. 1926. — C. 1928. I. 619 [Aust. P. 1811/1926].) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt, und **Fritz Evers**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren und Einrichtung zum Reinigen von Isolierölen durch Filtration* in einem zylindr. Gefäß, das schichtenweise mit dem Filtermaterial, wie kolloidale Kieselsäure, Tonsil, Frankonit oder Fullererde gefüllt ist. Die einzelnen Schichten bestehen z. B. aus trockener kolloider Kieselsäure, aus Kieselsäure, die mit H₂SO₄ getränkt ist u. der event. Schwermetallsalze als Katalysatoren zugesetzt sind, u. aus feuchter Kieselsäure in beliebiger Reihenfolge. (D. R. P. 455 348 Kl. 23c vom 20/9. 1924, ausg. 28/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

A. E. G.-Union Elektrizitäts-Gesellschaft, Wien (Erfinder: **Hans v. der Heyden** und **Kurt Typke**, Oberschönweide), *Behandlung von aus Erdölen hergestellten Transformatoren-, Schalter- und Turbinenölen* kurz vor der Verwendung der Öle mit reduzierend wirkenden Stoffen, um den in den Ölen gelösten Sauerstoff zu entfernen u. um die bereits gebildeten Oxydationsprodd., die evtl. als O₂-Überträger wirken könnten, unwirksam zu machen. (Oe. P. 108 434 vom 8/4. 1926, ausg. 27/12. 1927. D. Prior. 14/4. 1925.) M. F. MÜLLER.

Akt.-Ges. A. Hering, Nürnberg, *Reinigen von Transformatoren- und Schalterölen*, insbesondere auch der Konstruktionsteile von Transformatoren u. Schaltern, welche häufig großen Schlammansatz u. feuchte Niederschläge aufweisen. Die Reinigung u. Schlammabscheidung geschieht unter Vakuum in einem geschlossenen Kreislaufverf., bei dem mit indirekter Wärmezufuhr zum Öl, z. B. durch elektr. Strom u. durch ein dazwischengeschaltetes Dampfkissen zur Vermeidung von Überhitzung, eine Abscheidung des Schlammes u. dessen Fortspülung, sowie eine Verdampfung u. Entfernung des wasserhaltigen Nd. erfolgt. Das erwärmte Öl wird durch Zentrifugieren gereinigt, u. mittels einer Pumpe wird das gereinigte Öl in den Transformator durch Spritzdüsen hineingedrückt, wodurch eine Bespritzung u. Reinigung des Kernes von anhaftendem Schlamm erreicht wird. (Oe. P. 108 438 vom 9/8. 1926, ausg. 27/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Purity Chemical Co., übert. von: **Leland L. Odom**, Memphis, Tennessee, *Reinigung von Schmierölen* zunächst durch Abdest. der flüchtigen Anteile bis 195° u. durch Filtrieren des etwas abgekühlten Öles. Nach weiterem Kühlen unter Rühren, evtl. durch Einblasen von Luft, bis auf 20° wird mit konz. H₂SO₄ 30 Min. lang verrührt, darauf die Säure mit W. herausgewaschen u. nach dem Abziehen des W. wird das Öl auf 200° erhitzt u. 30 Min. lang mit 5—6% Natronlauge kräftig verrührt. Die Lauge wird abgelassen, u. das Öl mit W. gewaschen. Die letzten Spuren werden durch Erhitzen auf 100° entfernt, das Öl wird mit Kieselgur etc. verrührt u. abfiltriert. Es ist dann wieder gebrauchsfertig. (A. P. 1 655 660 vom 27/9. 1926, ausg. 10/1. 1928.) M. F. M.

Ac Spark Plüg Co., V. St. A., *Apparatur und Verfahren zum Trennen von in Flüssigkeiten suspendierten festen Körpern und zum Reinigen von Schmierölen*, bestehend aus einem zylindr. Filter, das mit einem spiralförmig aufgewickelten Filtertuch versehen ist; dieses ist derart zusammengenäht, daß sich taschenähnliche, längliche u. in Maschenform angeordnete Zwischenräume bilden, durch die die Fl. von dem mittleren axialen Zufuhrkanal nach den Zylinderwandungen hindurchfiltriert u. dort in gereinigter Form abfließt. Das Filter ist in jeder Größe bequem zu handhaben u. eignet sich besonders als Zwischenfilter für Ölzuführungsleitungen, insbesondere für Automobilmotore. (F. P. 630 536 vom 8/3. 1927, ausg. 5/12. 1927. A. Prior. 11/3. 1926.) M. F. MÜLLER.

Karl Heinrich Wolman, Berlin-Grünwald, *Holzkonservierungsmittel*. (A. P. 1 656 804 vom 9/8. 1924, ausg. 17/1. 1928. Oe. Prior. 23/5. 1924. — C. 1925. I. 1832 [D. R. P. 407 532].) SCHOTTLÄNDER.

Léo Patrick Curtin, V. St. A., *Holzkonservierung*. Das Verf. dient zum Schutz des Holzes gegen Fäulnispilze, welche bei ihrem Wachstum im Holz saure Substanzen zu bilden vermögen, wie *Fomes annosus*. Man imprägniert das Holz mit einer Emulsion aus bas. Stoffen z. B. Ba(OH)₂ in KW-stoffölen, wie Rohpetroleum, in einer die Entw. der Pilze hemmenden Menge. (F. P. 631 451 vom 26/3. 1927, ausg. 21/12. 1927.) SCHÜ.

Franz Alois Brausil, Wien, *Behandlung von Holz in noch lebenden stehenden Bäumen oder noch lebenden, gefällten Baumstämmen*. Man imprägniert das Holz mit Lsgg. von Ammonsalzen in Gemeinschaft mit Chlorverbb. des Mn unter evtl. Zusatz von Salzen des Fe, Cu, Sn, Zn, Hg u. dgl. u. von organ. Konservierungsmitteln, wie CH₂Cl₂, Tetralin, Amylacetat oder Oxalsäure; auch kann ein Zusatz von Farbstoffen stattfinden. Die bzgl. Lsgg. gehen mit der Cellulosefaser u. mit im Holz selbst noch vorhandenen Stoffen unl. Verbb. ein, so daß sie nicht ausgewaschen werden können. (Oe. P. 108 437 vom 7/6. 1926, ausg. 27/12. 1927.) SCHÜTZ.

Société Anonyme Progil, Frankreich, *Motortreibmittel*, bestehend aus einem Gemisch eines leichten oder schweren Brennstoffs mit Acet-, Par- oder Metaldehyd. (F. P. 631 560 vom 14/6. 1926, ausg. 22/12. 1927.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

A. P. H. Trivelli, *Mitteilung über eine Arbeitshypothese des latenten Bildes*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 626.) Vf. baut die photoelektr. Theorie des latenten Bildes weiter aus. Nach den neueren experimentellen Ergebnissen ist als lichtempfindliches System der photograph. Emulsion das System Ag-AgBr-Ag₂S anzusehen. Zur Erklärung des photoelektr. Stromes wird nun Ag als Kathode, Ag₂S als Anode u. AgBr als fester Elektrolyt angesehen. Zur Deutung der Wrkg. von opt. Sensibilisatoren (Farbstoffe, Ag oder Ag₂S) wird angenommen, daß diese, als Folge der Absorption von langwelligem Licht, die Photoleitfähigkeit der Zelle Ag-AgBr-Ag₂S erhöhen. (Photographic Journ. 68. 67—72. Eastman Kodak Co.) LESZYNSKI.

A. P. F. Trivelli, *Der Mechanismus der Bildung des latenten photographischen Bildes*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung seiner photoelektr. Theorie des latenten Bildes, die sich gut den Ergebnissen von TOY (C. 1928. I. 144) anpaßt. (Nature 120 [1927]. 728. Eastman Kodak Co.) LESZYNSKI.

Henri Belliot, *Versuch einer Erklärung der Phänomene der photographischen Umkehr und der Solarisation*. (Vgl. C. 1927. II. 2375.) In Anlehnung an JEAN PERRIN (Deuxième Conseil de Chimie de l'institut international Solvay, 1926, S. 387) entwickelt Vf. folgende Vorstellung: Ein Körper im Zustand A nimmt $h\nu$ auf, bleibt kurze Zeit im Zustand B u. geht dann unter Abgabe einer Strahlung ν' in den Zustand C über, entsprechend $A + h\nu \rightarrow B \rightarrow C + h\nu'$. Wenn man umgekehrt C eine Energie $Q' = h\nu'$ zuführt, sei es durch ultrarote oder Temp.-Strahlung, so geht er (über B) unter Abgabe der Strahlung ν in A über. Die durch die Strahlung der Fre-

quenz ν aktivierten AgCl-Moleküle entsprechen nach dem schnellen Abklingen von B dem Zustand C . Dieser bildet die Entwicklungskeime. Ultrarote Strahlung bzw. Temp.-Erhöhung liefern Q' u. führen zur Umkehr. ν' ist demnach $< \nu$, aber nicht sehr verschieden davon, denn ultrarotes Licht kann sowohl eine frische Platte schwärzen, wie auch eine verschleierte umkehren. Ist das Licht sehr kurzwellig (ν_1), dann wird zunächst B erreicht werden, aber dann bildet sich nicht C , sondern infolge des großen Wertes von $h\nu_1$ erfolgt Dissoziation u. Bldg. von metall. Silber. Damit ist aber kein aktiviertes Molekül mehr da, an dem die Entw. angreifen kann, die Platte ist „solarisiert“. Solarisation kann demnach auch eintreten, wenn Moleküle im Zustand C erneut $h\nu$ aufnehmen, d. h. bei sehr langer Belichtung. ν u. ν_1 sind recht verschieden, infolgedessen wird bei rotem Licht Solarisation selten auftreten. — Die Frequenzen ν , ν' u. ν_1 , die in dieser Reihenfolge steigen, bedeuten die Frequenzen, bei denen die einzelnen Erscheinungen: Umkehr, Aktivierung u. Solarisation optimal auftreten. In Wirklichkeit handelt es sich dabei nicht um einzelne Wellenlängen, sondern Spektralbereiche. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 1463—65.) KLEMM.

Lüppo-Cramer, Zur Inaktivierung des latenten Bildes. (Vgl. C. 1927. II. 2375.) Vf. berichtet über Anomalien, die bei der Abschwächung mit verschiedenen konz. Lsgg. der *p*-Phenylendiamin-Base, nicht aber bei der Verwendung des salzsauren Salzes beobachtet werden. (Photogr. Industrie 26. 79—80.) LESZYNSKI.

Hans Arens und John Eggert, Über die Schwärzungsfläche photographischer Schichten. Da die Form der photograph. Schwärzungskurve sowohl von der Lichtintensität i , als auch von der Belichtungszeit t abhängt (Schwarzschildeffekt), schlagen Vf. unter Zusammenfassung der bisher gebräuchlichen sensitometr. Systeme eine räumliche Darst. der Schwärzung in Abhängigkeit von den Variablen $\log i$ u. $\log t$ vor. Die Form der Schwärzungsflächen wird für einfache Grenzfälle diskutiert u. für die Agfa-Extrarapidplatte für ein i -Intervall von 7 u. ein t -Intervall von 9 Zehnerpotenzen experimentell ermittelt. (Ztschr. physikal. Chem. 131. 297—309. Photochem. Lab. d. I. G. Farbenind.-A.-G. [Agfa.]) LESZYNSKI.

E. P. Wightman und R. F. Quirk, Intensifizierung des latenten Bildes photographischer Platten und Filme. 2. Mitt. Die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds und der Mechanismus der Intensifizierung des latenten Bildes. (Journ. Franklin Inst. 204 [1927]. 731—49. — C. 1927. II. 2486.) LESZYNSKI.

A.-L. Lumière und A. Seyewetz, Die Entwickler für warme Länder. (Chim. et Ind. 17 [1927]. Sonder-Nr. 458. — C. 1927. I. 224.) RÖLL.

A.-L. Lumière und A. Seyewetz, Das Unlöslichwerden der Gelatine photographischer Platten durch Entwickler. (Chim. et Ind. 17 [1927]. Sonder-Nr. 459—62. — C. 1927. I. 224.) RÖLL.

Wadsworth Watch Case Co., Dayton, übert. von: **Murray C. Beebe**, Cincinnati, V. St. A., Photographisches Verfahren. Zwischen einem metall., Glas-, Celluloid- o. dgl.-träger u. einer lichtempfindlichen Schicht wird eine Schicht von gegebenenfalls Sensibilisatoren, wie CHJ_3 enthaltenden Farbstoffen, wie Fuchsin, Methylviolett, Rhodamin, Malachitgrün u. dgl., angeordnet, welche in W. u. A. l., in Lösungsmitteln für die lichtempfindliche Schicht aber unl. sind u. durch Aufsprühen ihrer Lsgg. u. Verdunsten aufgebracht werden. Die fertigen Platten werden belichtet, die unbelichteten Teile u. der entsprechende Teil der Farbschicht entfernt u. der Träger gegebenenfalls geätzt, worauf auch die belichteten Teile entfernt werden. (A. P. 1 655 127 vom 28/8. 1925, ausg. 3/1. 1928.) KÜHLING.

F. van der Grinten (in Firma: Chemische Fabriek L. van der Grinten), Limburg, Holland, Photographisches Verfahren. Die lichtempfindlichen Schichten enthalten eine Diazoverb., in welcher ein tertiäres Stickstoffatom in *p*-Stellung zur Diazogruppe steht, z. B. $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{X}$, in welcher X ein negatives Radikal, wie Cl oder OH bedeutet. Die Diazoverb. darf keine Substituenten enthalten, welcher mit der Diazogruppe unter Wassererspaltung reagieren, wie OH-, CO_2H -, primäre oder sekundäre Amino- oder Sulfogruppen, wohl aber Substituenten, welche, wie Halogene, Alkyle, Oxalkyle u. dgl., die Beständigkeit, die Farbtiefe, die Reaktionsgeschwindigkeit u. dgl. der Diazo- bzw. Azoverbb. beeinflussen. Gegebenenfalls enthält die Schicht zugleich die Azofarbstoffkomponente. Sie wird dann nach dem Belichten durch Alkalilsg. oder besonders gasförmiges NH_3 , sonst durch Behandeln mit alkal. Lsgg. der Azofarbstoffkomponente entwickelt. (E. P. 231 604 vom 23/3. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 11/12. 1926.) KÜHLING.

M. Martinez, London, *Farbenphotographie*. Je eine blau-, gelb- u. rot empfindliche Schicht wird auf einen gemeinschaftlichen, z. B. Celluloidträger aufgebracht u. der Träger so gefaltet, daß die Schichten, welche zweckmäßig verschiedene Stärke besitzen, sich decken. Das Ganze wird ohne Farbfilter belichtet. Von der nach dem Entwickeln erhaltenen Vereinigung von Farbnegativen werden Kopien auf blau-, gelb- u. rot empfindlichen Schichten erzeugt, die Erzeugnisse entwickelt, gewaschen, getrocknet u. zur Deckung gebracht. (E. P. 280 053 vom 11/5. 1926, ausg. 1/12. 1927.) KÜHLING.

M. Martinez, London, *Lichtempfindliche Schichten für farbige Kopien*. Die Schichten für Rot enthalten: Alloxan, Alloxansäure, Alloxantin, Murexid o. dgl. oder Mischungen solcher Stoffe, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkalioxalat, Silber-, Eisen-, Quecksilber- oder anderen Metallsalzen; für Blau: Mischungen von Ferrisalzen mit einem Cyanid, wie $\text{Hg}(\text{CN})_2$ oder KCN u. mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; für Gelb: Gemische von Silberlactat, Metalloxalat, Ferrisalz u. zweckmäßig überschüssiger Milchsäure. Die Rot-schichten bedürfen der Fixierung, z. B. mittels HgCl_2 , AgNO_3 o. dgl., die übrigen brauchen nur gewaschen zu werden. Die Schichten können für die Zwecke der 3-Farbenphotographie auch vereinigt werden. (E. P. 280 252 vom 17/5. 1926, ausg. 8/12. 1927.) KÜHLING.

Léon Jean Baptiste Didier, Paris, *Farbbilder*. Es wird nach einem Farbnegativ ein Diapositiv u. durch aufeinanderfolgendes Belichten unter den beiden anderen Farbnegativen desselben Gegenstandes ein zweites Diapositiv hergestellt u. es werden beide Diapositive übereinander angeordnet. (Schwz. P. 122 610 vom 28/10. 1926, ausg. 1/10. 1927. F. Prior. 16/11. 1925.) KÜHLING.

M. Zippermayer, Wien, *Trocknen lichtempfindlicher Kolloidschichten*. Das Trocknen u. Härten der photograph. Platten oder Filme erfolgt zweckmäßig in der Luftleere bei Temp. oberhalb der FF. der Schichten. Bei der Herst. der Filme werden wss. Lsgg. von Glycerin mitverwendet, um Kräuseln der Filme während des Trocknens zu verhindern. Um die zu trocknenden Platten herum ordnet man dünne geschwärzte Platten an. Zwischen Trockenraum u. Pumpe wird ein Kühler geschaltet. (E. P. 281 700 vom 1/12. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 2/12. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Herbert Meyer**, Berlin-Treptow), *Photographische Entwickler*. (D. R. P. 455 089 Kl. 57 b vom 14/11. 1926, ausg. 24/1. 1928. — C. 1928. I. 1352.) KÜHLING.

Jean Griffiths, übert. von: **Emile Straub**, Paris, *Herstellung von Druckplatten*. Zinkplatten werden mit einer aus arab. Gummi u. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bestehenden lichtempfindlichen Schicht belegt, unter der zu druckenden Zeichnung o. dgl. belichtet u. mit einer wss., Glycerin u. Essigsäure enthaltenden Lsg. bis zum Erscheinen des Bildes behandelt. Hierauf wird mit alkoh. Essigsäure gewaschen, ein schnell trocknender Lack u. darauf Druckfarbe aufgebracht u. schließlich die vom Licht veränderten Teile der lichtempfindlichen Schicht mit HCl entfernt. (A. P. 1 656 843 vom 26/3. 1926, ausg. 17/1. 1928.) KÜHLING.

Max Kohn und **Georges Morvay**, Frankreich, *Fluoreszierende und phosphoreszierende Bilder*. Durchsichtige oder durchscheinende Träger von Bildern, wie Celluloidschichten werden auf der Rückseite, undurchsichtige, wie Pergamentblätter, auf der Vorderseite mit glycerinhaltiger Gelatine überzogen, in welcher die bekannten lumineszierenden Mischungen von Erdalkalisulfiden u. färbenden Stoffen oder radioaktive Massen oder Mischungen, welche lumineszierende u. selbstleuchtende Massen enthalten, aufgetragen sind. Auf diesen Trägern werden Photographien oder andere Bilder erzeugt. (F. P. 629 427 vom 30/4. 1926, ausg. 9/11. 1927.) KÜHLING.

T. E. Richards, Auckland, Neuseeland, *Photomechanische Druckflächen*. Die rauhen oder gerauhten Flächen werden mit HNO_3 behandelt, gewaschen u. mit bichromatisiertem Fischleim o. dgl. sensibilisiert, welcher noch Ferriammoniumcitrat u. NH_3 enthält. Nach Belichtung unter einem Halbtonnegativ oder -positiv wird das unveränderte Kolloid abgel., mittels einer Mischung von in Terpentinöl gel. Asphalt u. Druckfarbe, Öl u. Ölsäure eine neue Deckschicht erzeugt u. das Erzeugnis bei Temp. nicht über 45° erhitzt. Dann wird in W. getaucht, der zweite Überzug durch Abbrausen, die noch vorhandene Leimschicht mittels H_3PO_4 entfernt, gewaschen, auf etwa 125° erhitzt u. nach dem Abkühlen mit arab. Gummi überzogen. (E. P. 280 958 vom 21/11. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. Prior. 22/11. 1926.) KÜHLING.