

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I.

Nr. 13.

28. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. H. W. Aten, *Das Lebenswerk von Svante Arrhenius*. Kurze Würdigung mit Literaturangaben. (Chem. Weekbl. 25. 98—101.) GROSZFELD.

G. Jantsch, *Hofrat Prof. i. R. Dr. Benjamin Reinitzer*. Nachruf auf Hofrat REINITZER, Prof. der chem. Technologie an der Techn. Hochschule in Graz, 1855 bis 15/1. 1928. (Österr. Chemiker-Ztg. 31. 28.) WINKELMANN.

Ch. M. van Deventer, *Carl Scheeles Synthese von Cyankalium*. Es steht nicht sicher fest, ob SCHEELE bei seinen Verss. N-freie Kohle verwendet hat. Ferner war das verwendete Salmiak höchstwahrscheinlich tier. Ursprungs, so daß es sich nicht um eine Mineralsynthese von KCN handelte. (Chem. Weekbl. 25. 101—02. Amsterdam.) GROSZFELD.

Robert Müller, *Die chemische Bindung und der Aufbau der Moleküle*. Allgemeiner Überblick über den Aufbau der Moleküle auf Grund der modernen Atomtheorie. (Um schau 32. 45—49.) SIEBERT.

Louis Stevenson Kassel, *Studien über homogene Gasreaktionen*. I. Die Definitionen der Aktivierungsenergie von TOLMAN (C. 1925. II. 2122) u. von LEWIS (C. 1925. II. 1651) werden krit. miteinander verglichen. Vf. führte Gründe an, die für LEWIS' Definition der Aktivierungsenergie als kleinster innerer Energie, welche die Moll. besitzen müssen, um zu reagieren, sprechen. Es wird gezeigt, daß die Theorie von HINSHELWOOD (C. 1927. II. 1657), weitergeführt von RICE u. RAMSPERGER (C. 1927. II. 1230) — Theorie I der zuletzt genannten Autoren —, worin angenommen wird, daß alle aktivierten Moll. dieselbe spezif. Rk.-Geschwindigkeit, ungeachtet ihres Energieinhaltes, besitzen, nicht mit den experimentellen Ergebnissen bei der therm. Zers. von Diäthyläther, Dimethyläther u. Azomethan im Einklang steht. Mit Hilfe eines Ausdruckes für die Änderung der spezif. Rk.-Geschwindigkeit aktivierter Moll. mit ihrem Energieinhalt wird eine Gleichung abgeleitet, welche die spezif. Rk.-Geschwindigkeit für eine unimolekulare Rk. bei beliebigem Druck gibt. Diese Gleichung steht in quantitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von RAMSPERGER für die therm. Zers. von Azomethan. (Journ. physical Chem. 32. 225—42. Chicago, Univ.) STAMM.

E. H. Riesenfeld und W. Bohnholtzer, *Untersuchungen über den thermischen Ozonzerfall*. Vf. haben den Zerfall von Ozon im Dunkeln untersucht. Beim Ozonzerfall in reinen O₃-O₂-Gemischen überlagern sich zwei Rkk., was bei der logarithm. Darst. der Konz. *c* in mol/l gegen die Zerfallsgeschwindigkeit $\Delta c/\Delta t$ in mol/l. min. als hyperbelähnliche Kurve, deren Asymptoten den beiden sich übereinanderlagernden Rkk. entsprechen, zum Ausdruck kommt. Der Ozonzerfall läßt sich so in eine mono- u. eine bimol. Rk. zerlegen. Bei einem Druck von etwa 400 mm Hg u. bei 90° betragen die Konstanten *k*₁ u. *k*₂ der mono- u. bimol. Rk. im Mittel *k*₁ = 0,488 · 10⁻² 1/min, *k*₂ = 2,30 1/mol. min; bei 99,5° *k*₁ = 0,673 · 10⁻² 1/min, *k*₂ = 6,34 1/mol. min. Die Konstanten sind als Maximalwerte für diejenige Zerfallsgeschwindigkeit anzusehen, die man erhält, wenn man die Anwesenheit von Reaktionsbeschleunigern ausschließt. *k*₂ ist vom Druck unabhängig, während *k*₁ vom Gesamtdruck abhängig ist. *k*₁ ist dem jeweils herrschenden Druck umgekehrt proportional. Eine Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck allein kommt nicht in Frage. Der Temp.-Koeffizient zwischen 90 u. 100° beträgt für die monomol. Rk. 1,8, für die bimol. 2,94. Für ein nicht allzuweit von 90° abweichendes Temp.-Intervall läßt sich demnach die Zerfallsgeschwindigkeit durch die Formel $\Delta c/\Delta t = c \cdot 1,8(t-90)/10 \cdot 1,8/II + c^2 \cdot 2,30 \cdot 2,94(t-90)/10$ ausdrücken. Dabei ist in mol/l zu messen; II = Gesamtdruck in mm Hg u. *t* = Temp. in C°. Beide Rkk. können als homogene Gasrkk. angesehen werden. — Die Messungsergebnisse können durch Spuren von Katalysatoren stark beeinflußt werden. Dabei lassen sich zwei typ. Arten von Katalysatoren unterscheiden, die eine verursacht eine Rk., welche

nach dem Gesetz der momol. Rk. verläuft u. auch vom Gesamtdruck abhängig ist, z. B. Staubteilchen. Die 2. Art Katalysatoren sind gasförmige organ. Substanzen, die so beschleunigte Rk. zeigt außerordentlich steilen Verlauf bzw. eine sehr hohe u. schwankende Reaktionsordnung. Die Höhe der scheinbaren Rk. Ordnung u. das Schwanken derselben wird dadurch erklärt, daß der Katalysator im Laufe der Rk. zerstört wird. — Zugesezte Gase (CO_2 , N_2 , He, Ar) beschleunigen den Ozonzerfall. Wenn dabei die Rk. wieder in eine monomol. u. eine bimol. zerlegt wird, so wird die bimol. erhöht, während die monomol. infolge der Druckzunahme erniedrigt wird. Die Erhöhung der Geschwindigkeit der bimol. Rk. ist wesentlich abhängig von der Herkunft u. Behandlung der Gase. Wahrscheinlich beeinflussen wirklich reine Gase die bimol. Rk. nicht. (Ztschr. physikal. Chem. **130** [1927]. 241—76. Berlin, Univ.) E. JOSEPHY.

A. Smits, *Intensive Trocknung*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. seiner in den letzten Jahren durchgeführten Verss. (vgl. C. **1925**. I. 1381. **1926**. II. 686. **2029**. **1927**. I. 8. II. 665). (Chem. Weekbl. **25**. 82—90. Amsterdam, Univ.) K. WOLF.

Erik Hägglund und **Anders Ringbom**, *Über die Sulfidaddition an ungesättigte Verbindungen*. II. (I. vgl. C. **1926**. I. 1951.) Reaktionskinet. Unterss. an Acetylänsäuren. Für die Addition der *Methylpropioisäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde eine gute Konstante (0,0022—0,0028) erhalten, während bei *Phenylpropioisäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die Werte der Konstanten langsam sanken (von 0,00104 auf 0,00041). Dieses deutet auf einen Zerfall der letzteren Säure während des Reaktionsverlaufes. Methyl- addiert Sulfid rascher als Phenylpropioisäure. Die Acetylänsäuren reagieren mit Sulfid — umgekehrt wie bei der Halogenaddition — bedeutend langsamer als die entsprechenden Äthylen-säuren. Der Grad des ungesätt. Charakters ist also von dem Addenden abhängig u. man darf nur mit Vorsicht aus den Geschwindigkeitskonstanten der Additionsrkk. auf die Stärke der Valenzkraft schließen. Da bei der Addition an zweibas. Äthylen-säuren große Verschiedenheit besteht zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit des neutralen Salzes, des sauren Salzes u. der Säure, spielen die Ladung der Carboxyle u. ihre Stellung zueinander eine große Rolle für das Additionsvermögen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **169**. 96—98. Åbo, Chem. Inst. d. Akademie.) BLOCH.

Gregory Paul Baxter und **Howard Warner Starkweather**, *Dichte, Kompressibilität und Atomgewicht von Neon*. (Vgl. C. **1927**. I. 1806.) Reines Ne wurde erhalten durch fraktionierte Dest. u. fraktionierte Adsorption an mit fl. Luft gekühltem entwässertem Chabasit; die Reinigung wurde zuerst spektroskop., dann durch Messung der D. verfolgt. Die D. blieb schließlich wesentlich konstant, Isotopentrennung trat nicht ein. (P/V) auf Druck 0 extrapoliert 0,99895 (P/V)_{1at}; D. bei 1 at 0,89990, bei $2/3$ at 0,60004, bei $1/3$ at 0,30009; daraus At.-Gew.: **20,182**. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 50—57.) R. K. MÜLLER.

Gregory Paul Baxter und **Howard Warner Starkweather**, *Dichte, Kompressibilität und Atomgewicht von Argon*. Das ebenso wie Ne (vorst. Ref.) gereinigte Ar gab folgende Werte: (P/V)₀ = 1,00090 (P/V)_{1at}. D. bei 1 at 1,78364, bei $2/3$ at 1,18874, bei $1/3$ at 0,59419, At.-Gew. **39,943**. Die mit den verschiedenen Gasen gewonnenen (P/V)-u. D.-Werte werden zusammengestellt. Für das Mol.-Vol. ergibt sich **22,416 l**. bei $g = 980,616$. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 57—63. HARVARD Univ.) R. K. MÜLLER.

John Buttery Peel, **Walter Matthew Madgin** und **Henry Vincent Aird** *Briscoe*, *Die Volumänderungen beim paarweisen Mischen von Flüssigkeiten*. (Vgl. C. **1928**. I. 1153 u. BRISCOE u. MADGIN, C. **1927**. II. 152.) An einer Anzahl von Beispielen wird gezeigt, daß die beim Mischen von 2 Fl. auftretenden Temp.- u. Volumänderungen nicht miteinander in Beziehung stehen. Die beobachteten Effekte dürften auf chem. Vorgänge beim Mischen zurückzuführen sein. Untersucht wurden Mischungen von organ. Fl.; die Resultate der Messungen sind in einer Reihe von Tabellen u. Kurven wiedergegeben. (Journ. physical Chem. **32**. 285—92. Univ. of Durham, ARMSTRONG College, Newcastle upon Tyne.) STAMM.

J. A. V. Butler, *Die Löslichkeit von Salzen*. Vf. bespricht die Beziehungen zwischen Löslichkeit u. Schmelzpunkt (J. H. HILDEBRAND, C. **1921**. I. 1019), ferner den Vorgang des Lösens eines Salzes mit Bezug auf Gitterenergie, Hydratationswärme u. Lösungswärme (GRIMM, C. **1923**. I. 566, u. FAJANS, C. **1919**. III. 908. **1920**. I. 449). (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. 60—62. Univ. College of Swansea.) STAMM.

Arthur W. Davidson, *Salzlösungen in 100% Schwefelsäure. Solvolyse und doppelte Umsetzungen*. Die Löslichkeit von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 u. PbSO_4 in wasserfreier H_2SO_4 wird durch Anwesenheit von Na_2SO_4 nicht beeinflusst; Doppelsalzbildung findet also

nicht statt. Bei in 100% H_2SO_4 gelösten Salzen tritt weitgehende *Solvolyse* ein. Salze von Metallen, deren Sulfate in H_2SO_4 unl. sind oder Salze von in H_2SO_4 unl. Säuren sind entweder unl. in 100% H_2SO_4 oder sie werden weitgehend solvolysiert. Daher ist es auch nicht gelungen, irgendein in H_2SO_4 l. Salz unverändert wiederzugewinnen, sondern bei Abkühlung der Lösung fallen die Solvolyseprodd. aus. Vf. isolieren das Umsetzungsprod. von $K_4Fe(CN)_6$ mit H_2SO_4 , eine krystallin. Verb. von der Zus. $H_4Fe(CN)_6 \cdot 6 H_2SO_4$. Im allgemeinen sind Salze von Metallen, deren Sulfate, u. von Säuren, die in H_2SO_4 l. sind, gleichfalls in diesem Medium l. — Vf. untersuchen weiterhin die Löslichkeit von etwa 30 Salzen u. einige Rkk. mit doppelter Umsetzung. (Journ. Amer. chem. Soc. 47 [1925]. 968—80. Lawrence, Kansas.) RÖLL.

D. Balarew, *Über neuartige Mischkrystalle*. VIII. (VII. vgl. C. 1928. I. 1355.) Die Analyse der K_2SO_4 - $BaSO_4$ - H_2O -Systeme ergibt, daß bei der Erhöhung des KCl-Geh. in der äußeren Fl., in welcher $BaCl_2$ u. K_2SO_4 frei diffundieren, kein Punkt existiert, in welchem ein $BaSO_4$ frei von K_2SO_4 u. H_2O ausfällt. — Es wurden die Fällungsprodd. aus $BaCl_2$ u. H_2SO_4 bei äußerer Fl. von HCl u. die Fällungsprodd. aus der tropfenweisen Fällung einer fast gesätt. $CaSO_4$ - bzw. $SrSO_4$ -Lsg. mit einer $1/20$ -n. $BaCl_2$ -Lsg. beim Überschub der letzteren Sulfate in der Mutterlauge analysiert. Die Kurve mit den Koordinaten der HCl-Konzentration u. der Menge des adsorbierten $BaCl_2$ verläuft ähnlich, wie alle früher (C. 1928. I. 1140) angegebenen Kurven. Der Bautypus ist kein entscheidender Faktor, der die Mengen der adsorbierten fremden Salze bestimmen kann. — Isotrope Prismen des $BaSO_4$ (aus KCl-Lsgg. gefällt u. gekocht) werden von Permanganatlsg. schneller gefärbt als anisotrope (ungekochte). — Nach BARTELL sind nur solche $BaSO_4$ -Membranen halbdurchlässig, welche aus fein gefällten $BaSO_4$ -Teilchen entstehen. Hier spielen auch die Capillaren der gefällten $BaSO_4$ -Teilchen eine Rolle. — An den Berührungspunkten der *PbS* (*Galenit*)-Krystalle mit einer *NaBr*-Lsg. existieren komplexe Ionen u. darum kann man die Orientierung der *NaBr*-Krystalle auf der Oberfläche des *PbS* nicht direkt in bestimmtem Sinne deuten.

Aus den Resultaten seiner bisherigen Unters. zieht der Vf. über den Gang des Wachsens der $BaSO_4$ -Krystalle nachstehende Schlußfolgerung: Das Wachsen aus der übersätt. Lsg. findet statt durch Diffusion der schwimmenden Moleküle durch die in sehr kurzer Zeit gebildete adsorbierte Schicht desselben Salzes auf den schon formierten Krystallen (Theorie von NERNST). Bezüglich der Anschauungen über das Wachsen bei Anwesenheit fremder Salze muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 257—63. Sofia, Univ.) BLOCH.

Wilhelm Jander, *Neuere Forschungen über die Reaktionen im festen Zustand*. (Vgl. C. 1928. I. 1134.) Gegenüber der Ansicht von D. BALAREW wird bewiesen, daß Rkk. im festen Zustand auch ohne Ggw. von W., ohne Beeinflussung durch die Rk.-Wärme u. ohne Dazwischentreten der Gasphase erfolgen können. Die angewandten Untersuchungsmethoden werden beschrieben u. die bisher erforschten Systeme, in Gruppen eingeteilt, angeführt. Für die Rk. wird auf Grund der Schwingungen um Gitterpunkte ein Platzwechsel von Atomen oder Molekülen als Ursache angenommen u. durch Beobachtungen von Festigkeitszunahme u. Volumabnahme der Pulver bei Temp.-Erhöhung wahrscheinlich gemacht. Vf. leitet für die Rk.-Kinetik 3 Grundgleichungen ab u. bestätigt ihre Richtigkeit durch Verss. Für die Unters. heterogener Gleichgewichte wird eine Apparatur u. Vers.-Ergebnisse angeführt. Auch die Technik kann vielleicht durch Ersparnis von Tiegelmateriale bei Schmelzrkk. daraus Nutzen ziehen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 73—79.) BERLITZER.

L. E. Swearingen und **L. H. Reyerson**, *Die katalytische Wirksamkeit metallüberzogener Silicagele*. III. *Die Synthese von Wasser*. (II. vgl. C. 1927. II. 2436.) Nach der in den beiden letzten Mitt. angegebenen Methode wurde die Bldg. von H_2O aus H_2 u. O_2 an *Silicagelen* studiert, die mit *Ag*, *Cu*, *Pt* u. *Pd* überzogen waren. Diese Gase strömten in wechselnden Mengen bei verschiedenen Temp. über 5 cm des Katalysators. Als Temperaturbäder wurden je nach dem Temperaturintervall (-17° bis $+290^\circ$) fl. Metalle, Legierungen, W. oder Eis verwendet. Die Gasgemische enthielten 6—9% O_2 , 60% H_2 , als Rkst N_2 . — Der *Ag*-Katalysator leitete die Rk. bei etwas unter 100° ein u. gab bei 230° bei den untersuchten Gasgeschwindigkeiten (24 cm pro Min. mit 6,5% O_2 , 50% H_2 u. 43,5% N_2) prakt. 100%ig. Umsatz; der *Cu*-Katalysator leitete die Rk. unter 80° ein u. gab bei 195° quantitativen Umsatz (38 cm eines Gemisches von 7,0% O_2 , 50% H_2 u. 43,0% N_2 pro Min.). Die mit *Pt* u. *Pd* aktivierten *Silicagele* förderten die Wasserldg. bei allen untersuchten Temp. (zwischen -15° u. $+25^\circ$) beträchtlich, meist schon quantitativ. Das platinierterte Gel ist bei Steigerung

der Strömungsgeschwindigkeit wirksamer als das mit Pd beladene. (Journ. physical Chem. 32. 113—20. Univ. of Minnesota, Minneapolis.)

WURSTER.

John R. Lewis, *Die katalytische Zersetzung von Na-Hypochloritlösungen. I. Reaktionsmechanismus*. Die Resultate von HOWELL (C. 1923. III. 1202) u. von CHIRNOAGA (C. 1926. II. 1727), die die Zers. von NaOCl-Lsgg. mit Co-Peroxyd als Katalysator untersuchten, wurden im allgemeinen bestätigt; aber der Mechanismus der Zers. scheint sich einfacher durch die Gleichung $dcdt = K$ ausdrücken zu lassen (c = Konz., t = Zeit in Min., K = Konstante); es handelt sich also um eine sogenannte Rk. nullter Ordnung. Eine Reihe von Beispielen analoger Rkk. werden angeführt, z. B. die Zers. von H_2O_2 durch kolloidales Pt (BREDIG u. VON BERNECK, C. 1900. I. 323). Für das Zustandekommen einer solchen Rk. hält Vf. folgende Bedingungen für wesentlich: 1. Relativ hohe Konz. der reagierenden Substanz, 2. Unveränderlichkeit der Aktivität des Katalysators, 3. geringe Katalysatormenge, damit die am Katalysator adsorbierte Menge der reagierenden Substanz (die akt. M.) klein ist im Vergleich zur Gesamtmenge derselben, 4. kleine Zersetzungsgeschwindigkeit der Adsorptionsverb., so daß die Katalysatoroberfläche jederzeit vollständig mit der reagierenden Substanz bedeckt ist.

Die Geschwindigkeit der Zers. von NaOCl-Lsgg. beim Schütteln mit Co-Peroxyd, CuO, bzw. Fe_2O_3 wird durch Best. der in gewissen Zeiträumen entwickelten O_2 -Mengen bei 35° gemessen. Die Rk.-Konstanten werden berechnet, u. zwar unter Annahme 1. einer Rk. nullter Ordnung, 2. einer Rk. erster Ordnung, 3. einer Rk., die der FREUNDLICHschen Adsorptionsgleichung (in der von CHIRNOAGA angewandten Form) folgt. Die nach 1. berechneten Konstanten bleiben unverändert, bis die Rk. zu 20—40% abgelaufen ist, dann fallen die Werte. Die nach 2. berechneten Werte steigen im allgemeinen, während die Rk. fortschreitet; die nach 3. berechneten Werte ändern sich analog den vorigen, stimmen aber doch besser untereinander überein.

Die Zers.-Geschwindigkeit wird ferner bestimmt mit einer Vorr., die es erlaubt, dauernd frische NaOCl-Lsg. unter Konstanthaltung des Volums mit einer bestimmten Katalysatormenge in Berührung zu bringen. Hier bleibt die Geschwindigkeit der Zers., wenn man letztere als Rk. nullter Ordnung betrachtet, über einen weiten Konz.-Bereich der NaOCl-Lsgg. konstant, ist aber proportional der Konz. des Katalysators (in Übereinstimmung mit HOWELL u. mit CHIRNOAGA, l. c.). Die für 40° erhaltene Konstante ist doppelt so groß wie die für 30° berechnete. (Journ. physical Chem. 32. 243—54. Madison, Wisconsin.)

STAMM.

Wm. John Allardye, *Die katalytische Dehydratation von Isopropylalkohol*. Zweck der Unters. ist zu bestimmen 1. den Grad der Dehydratation von Isopropylalkoholdampf durch verschiedene Katalysatoren, 2. die Änderung der Wirksamkeit der Katalysatoren durch Gebrauch, 3. die Beziehung zwischen Schwarzwerden der Katalysatoren u. Ausbeute, 4. den Einfluß der Geschwindigkeit des Alkoholstromes. Isopropylalkohol zers. sich bei 360° unter dem Einfluß folgender Katalysatoren: tert., sek. u. prim. Ca-Phosphat, tert. u. sek. Mg-Phosphat, Al-Phosphat u. -Sulfat prakt. vollständig nach der Gleichung $(CH_3)_2CHOH = CH_3 \cdot CH = CH_2 + H_2O$. Die Ausbeute an Propylen wird bestimmt. Versuchsanordnung s. im Original. Die Wirksamkeit der Katalysatoren erreicht nach ca. 5-maliger Benutzung durch je 25 ccm Isopropylalkohol einen konstanten Wert. Die Anfangswerte schwanken zwischen 84% (Al-Sulfat) u. 94% (tert. Ca-Phosphat) Ausbeute an Propylen, die Endwerte liegen zwischen ca. 91% u. 93%. Behandlung von Al-Sulfat mit NH_3 oder HCl vermindert die Wirksamkeit, die im ersten Falle durch nachträgliche Behandlung mit CO_2 wieder erreicht wird. Behandlung von frischem Al-Sulfat u. primärem Ca-Phosphat mit CO_2 gibt höhere Anfangswerte. Nach Erreichung der Konstanz hat Behandlung mit CO_2 keinen Einfluß mehr. Die Geschwindigkeit des Dampfstromes hatte nur bei Al-Sulfat Einfluß auf die Ausbeute an Propylen. Al-Sulfat u. primäres Ca-Phosphat, die beide den geringsten Anfangswert gaben, werden nach kurzer Benutzung ganz schwarz, die anderen weniger, am wenigsten tertiäres Ca-Phosphat, das den besten Anfangswert aufweist. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21. Sect. III [1927]. 315—21.)

RADT.

C. H. D. Clark und **B. Topley**, *Die katalytische Zersetzung von Ameisensäuredampf*. Die Verss. wurden in folgender Weise ausgeführt: Der Katalysator u. eine gewogene Menge Ameisensäure wurden, in eine Capillare eingeschlossen, in ein gekühltes Gefäß von bekanntem Volum gebracht, welches dann hoch evakuiert wurde. Die Capillare wurde sodann geöffnet u. das Rk.-Gefäß durch ein Dampfbad von Anisol, Anilin, Nitroblz. oder Chinolin auf eine höhere Temp. erhitzt. Die gasförmigen

Zers.-Prodd. wurden mit einem Haldaneapp. analysiert. Die Zers. kann in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen, nämlich: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ oder $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Die Geschwindigkeitskonstante dieser unimol. Rkk., berechnet in reziproken Minuten u. bezogen auf 1 qcm Katalysatoroberfläche u. ein 20 ccm großes Rk.-Gefäß, ist das Maß für die spezif. katalyt. Aktivität. Es ist bei 200°KCO_2 für Duroglas $2,5 \cdot 10^{-7}$; Au $9,2 \cdot 10^{-6}$; Ag $1,03 \cdot 10^{-6}$; Ni $1 \cdot 10^{-4}$; Pt $4,4 \cdot 10^{-3}$ (im Original 10^{-3} , wohl Druckfehler); Rh $2,4 \cdot 10^{-3}$; Os $9,2 \cdot 10^{-2}$. Ferner ist bei 210°KCO für SiO_2 $1 \cdot 10^{-6}$; Pyrex $1,5 \cdot 10^{-6}$; Natronglas $4 \cdot 10^{-6}$; Wolfram $2,5 \cdot 10^{-5}$. Die merkwürdige Erscheinung, daß die Katalyse an W nicht wie bei den übrigen genannten Metallen zu CO_2 führt, sondern ausschließlich zu CO , hat ihren Grund in der raschen Bldg. einer blauen Oxydschicht auf der Metalloberfläche. Beim Erhitzen von gelbem W-Oxyd mit Ameisensäuredampf auf 210° entstand gleichfalls das blaue Oxyd (durch Red.). Die katalyt. Zers. von HCOOH -Dampf an Molybdän u. Tantal verlief unter Bldg. von wenig CO_2 u. viel CO ; die Wrkg. der Glasoberfläche des Rk.-Gefäßes dürfte dabei mit in Betracht zu ziehen sein. (Journ. physical Chem. **32**. 121—26. Leeds, Univ.) STAMM.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Louis S. Kassel, *Die Energieverteilung in Molekülen*. Vf. versucht eine allgemeine Lsg. des Problems, bei einer gegebenen Anzahl von klass. oder Quantenoszillatoren u. gegebener Gesamtenergie die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der ein bestimmter Oszillator einen bestimmten Energiewert überschreitet. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 23—30. Calif. Inst. of Technol.) R. K. MÜLLER.

J. M. Byvoet, *Berechnung von Krystallstrukturen mit Fourierschen Reihen*. Theoret. Ableitung. (Chem. Weekbl. **25**. 2—11. Amsterdam, Univ.) BECKER.

N. H. Kolkmeier, *Physikalische Reinheit von Pulverröntgenogrammen*. Diskussion, wann in einem DEBYE-SCHERRER-Röntgenogramm Verunreinigungen sichtbar sind. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **36** [1927]. 1084—87. Utrecht.) BECKER.

W. E. Dawson, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Orientierung und Struktur von Krystallen mit Hilfe der Röntgenstrahlen*. Beschreibung einer Berechnung von Drehkrystallaufnahmen. (Physica **7** [1927]. 302—14. Delft, Techn. Hochsch.) BK.

J. O. Wilhelm, *Die Anwendung der graphischen Methode zur Bestimmung der Krystallstrukturen des orthorhombischen Systems*. Ableitung mit zugehörigen Auswertungskurven. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] **21**. Sect. III [1927]. 41—52. Toronto, Univ.) BECKER.

H. P. Walmsley, *Die Struktur der Teilchen im Rauch des Cadmiumbogens*. Der beim Brennen eines Cd-Lichtbogens in Luft entwickelte Rauch wurde röntgenograph. untersucht u. als CdO identifiziert. D. 8,16, Teilchengröße $5,8$ u. $4,9 \cdot 10^{-6}$ cm. (Proceed. physical Soc., London **40** [1927]. 7—13.) BECKER.

Frank Peat Goeder, *Die Raumgruppen des Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsulfats*. Mittels Lauephotogrammen wird die Raumgruppe von K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 zu V_h^{13} bestimmt u. folgende Abmessungen der Elementarparallelepiped bestimmt, welche der rhomb. bipyramidalen Krystallklasse angehören:

	a	b	c
K_2SO_4	5,746 Å	10,033 Å	7,443 Å
Rb_2SO_4	5,949 Å	10,394 Å	7,780 Å
Cs_2SO_4	6,218 Å	10,844 Å	8,198 Å

(Proceed. National Acad. Sciences, Washington **13** [1927]. 793—97. Chicago, Univ.) BK.

W. H. Taylor und J. West, *Die Krystallstruktur der Chondroditgruppe*. Die röntgenograph. Unters. der morphotropen Chondroditgruppe ergab folgendes Resultat:

Mineral	System	a Å
Olivin, MgSiO_3	rhomb. bipyramidal	4,755
Chondrodit, $\text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSiO}_3$	monoklin prismat.	4,733
Humit, $\text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot 3\text{MgSiO}_3$	rhomb. bipyramidal	4,738
Chinohumit, $\text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot 4\text{MgSiO}_3$	monoklin prismat.	4,745

Mineral	b Å	c Å	α	Moll. im Elementarparallelepiped	Raumgruppe
Olivin	10,21	5,98	—	4	V_h^{10}
Chondroit	10,27	7,87	109° 2'	2	C_{2h}^4 oder C_{2h}^6
Humit	10,23	20,86	—	4	V_h^{18}
Chinohumit	10,27	13,68	100° 50'	2	C_{2h}^4 oder C_{2h}^6

Die Morphotropie kommt dadurch zum Ausdruck, daß sämtliche Elementarabmessungen aller 4 Mineralien einfache ganze Vielfache von stets gleichen Zahlen sind:

	a Å	b Å	c Å	Vol. pro O-Atom Å ³
Olivin	2 × 2,38	4 × 2,55	4 × 1,495	18,20
Chondroit	2 × 2,37	4 × 2,57	5 × 1,488	18,10
Humit	2 × 2,37	4 × 2,56	14 × 1,490	18,10
Chinohumit	2 × 2,37	4 × 2,56	9 × 1,492	18,18

Daß die a- u. b-Abmessungen bei Chondroit, Humit u. Chinohumit gleich sind, dagegen die c-Abmessungen im Verhältnis 2:3:4 stehen, bedeutet, daß entsprechend der Formel $Mg(OH)_2 \cdot 2 HgSiO_4$, $Mg(OH)_2 \cdot 3 MgSiO_4$, $Mg(OH)_2 \cdot 4 MgSiO_4$ die Olivin-Gruppen $MgSiO_4$ in Schichten längs der c-Achse angeordnet sind. Ausführliche Strukturmodelle sind im Original angegeben. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 117 [1927]. 517—32. Manchester, Univ.)

BECKER.

James B. Friauf, Die Kristallstruktur von zwei intermetallischen Verbindungen. Cu_2Mg kristallisiert kub. mit 8 Moll. im Elementarparallelepiped. $a = 6,99$ Å, $D. 8,85$. Raumgruppe O_h^7 . Abstand $Mg-Mg$ 3,03 Å, $Cu-Cu$ 2,47 Å, $Cu-Mg$ 2,90 Å. — $CuAl$, ist tetragonal mit 4 Moll. im Elementarparallelepiped. $a = 6,04$, $c = 4,86$ Å. $D. 4,37$. Raumgruppe D_{4h}^{18} . Abstand $Cu-Cu$ 2,43 Å, $Al-Al$ 2,70 Å. Die Atomkoordinaten beider Verb. sind berechnet u. im Original angegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3107—14. Pittsburg, Carnegie Inst. of Technology.)

BECKER.

A. Karssen, Röntgenstrahlen und organische Chemie. Vf. stellt sich die Aufgabe, keine vollständige Zusammenfassung, sondern einen Einblick in die Methoden der Röntgenanalysen zu geben, wie diese in der organ. Chemie angewandt werden, u. in die erhaltenen Resultate. (Chem. Weekbl. 25. 114—27. Amsterdam, Univ.)

K. WOLF.

J. C. McLennan und **W. G. Plummer**, Die Kristallstruktur der n-Paraffine, Octan, Hexan und Pentan. Octan, Hexan u. Pentan treten in zwei verschiedenen Modifikationen auf. Die röntgenograph. Unters. ergab folgendes Resultat:

	Symmetrie	a	b	c	β
n. Octan	rhomb.	3,50 Å	4,36 Å	15,0 Å	—
n. Octan	monoklin	3,87 Å	4,72 Å	14,4 Å	120°
n. Hexan	rhomb.	3,51 Å	4,26 Å	11,6 Å	—
n. Hexan	monoklin	3,87 Å	4,61 Å	12,0 Å	120°
n. Pentan	rhomb.	3,35 Å	4,31 Å	10,3 Å	—
n. Pentan	monoklin	3,86 Å	4,61 Å	10,0 Å	120°

(Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21. Sect. III [1927]. 99—113. Toronto, Univ.)

BECKER.

Jared Kirtland Morse, Struktur und Dimensionen des Äthanmoleküls. (Vgl. C. 1927. II. 370 u. C. 1928. I. 675.) Vf. gibt ein kub. Modell des Äthanmol., in dem die C-Atome durch eine doppelte Elektronenbindung verbunden sind: 2 Würfel mit einer Halbdigonale von 0,77 Å haben ein Eck gemeinsam, Abstand 1,26 Å. Die H-Atome sind einfach gebunden, so daß das Bindungselektron mitten auf der Verbindungslinie von C- u. H-Kern liegt. Es werden daraus die Koordinaten im Maßstab des C-Atomradius berechnet. Von den beiden möglichen Strukturformeln des C_2H_6 ist die symm. (H_3C-CH_3) wahrscheinlicher als die mit Verzahnung der H-Atome. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 37—40.)

R. K. MÜLLER.

Jared Kirtland Morse, Die Gitterstruktur des Äthans. Das Modell des Äthanmol. (vgl. vorst. Ref.) wird mit den röntgenograph. Befunden von MARK u. PORLAND (C. 1926. I. 10) verglichen. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten u. beob-

achteten Lagen der Gitterpunkte ist bemerkenswert; auffällig ist die ziemlich starke beobachtete Intensität in der 004-Ebene. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 40—45. Chicago, Univ.) R. K. MÜLLER.

O. L. Sponsler, *Das Raumgitter der Cellulose in Pflanzenfasern*. Vf. hält seine frühere Deutung des Gitterspektrums der Cellulose (C. 1926. II. 699) gegenüber jener HERZOGs (C. 1926. II. 387) aufrecht u. führt die Diskrepanz beider Auswertungen auf einen Fehler in der HERZOGschen Berechnung zurück. (Nature 120 [1927]. 767. Los Angeles [Cal.], Univ.) BECKER-ROSE.

G. R. Fonda, *Verdampfung von Wolfram unter verschiedenem Argondruck*. (Vgl. C. 1923. III. 1636.) Vf. nimmt an, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit m des W in einem inerten Gas nicht nur vom Druck P , sondern auch von den Durchmessern a des Drahtes u. b einer stationären Gasschicht um den Draht abhängt. Es soll $maP \log b/a$ konstant sein, was durch Verss. mit einem auf 2870° absol. geheizten W-Draht in einer Atmosphäre von 86% Ar u. 14% N₂ bestätigt wird. Die Verdampfungsgeschwindigkeit variiert zwischen 0 u. 165 mm Druck von 230·10⁻⁹ bis 2·10⁻⁹ g/qcm·sec. Bei den Versuchen wurde der runde Drahtquerschnitt, offenbar durch Dest. u. Kondensation, allmählich annähernd hexagonal, noch besser zeigte sich diese Erscheinung bei 2720° absol. (Physical Rev. [2] 31. 260—66. General Electric Co.) R. K. MÜLLER.

Hermann E. Krefft, *Kritische Primärgeschwindigkeiten bei der sekundären Elektronenemission von Wolfram*. (Physical Rev. [2] 31. 199—214. — C. 1928. I. 1255.) R. K. MÜLLER.

R. A. Millikan und C. C. Lauritsen, *Beziehungen zwischen Feldströmen und Thermionenströmen*. (Vgl. C. 1926. I. 2289.) Vff. finden eine lineare Beziehung des $\log i$ (Feldstrom) nicht nur zum Feld F u. \sqrt{F} , sondern auch zu $1/F$. Bei genügend hohen Temp. sind Feldstrom u. thermion. Strom nicht mehr unabhängig. Die Anwendung eines äußeren Feldes hat dieselbe Wrkg. wie eine Erhöhung der Temp. der Elektronen im Metall. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 45—49. Calif. Inst. of Technol.) R. K. MÜLLER.

J. S. Townsend, *Bemerkung über die Rolle der positiven Ionen bei der disruptiven Entladung*. Berichtigung einer Darst. der Ansichten des Vf. durch JACKSON (C. 1928. I. 294). (Physical Rev. [2] 31. 220. Oxford.) R. K. MÜLLER.

James Taylor, *Erwiderung auf die Notiz „Ionisation durch Stoß“*. Erwiderung an HUXLEY (vgl. C. 1928. I. 881). (Philos. Magazine [7] 5. 445—46. Oxford.) R. K. M.

Arthur H. Compton, *Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Elektronen*. (Vgl. COMPTON u. SIMON, C. 1926. I. 831.) Die Erzeugung von Rückstoßelektronen ist ein Beispiel für die Wrkg. der Strahlung auf freie Elektronen, der photoelektr. Effekt mit Röntgenstrahlen ein Beispiel für die Wrkg. der Strahlung auf ein Paar positiver u. negativer Ladungen. In beiden Fällen ist die Wrkg. merklich momentan. Vf. bespricht die Richtung des den Rückstoß- u. Photoelektronen erteilten Impulses u. gelangt zu gewissen Widersprüchen mit der LORENTZschen Kraftgleichung. (Physical Rev. [2] 31. 59—65. Univ. of Chicago.) KRÜGER.

C. del Rosario, *Die elektrische Entladung bei niedrigen Drucken*. Für Entladungen bei Drucken von der Größenordnung 10⁻⁸ mm Hg werden die Stromstärke-Potentialdifferenz-Beziehungen in Abhängigkeit vom Durchmesser des als Kathode dienenden Drahtes (16·10⁻⁴ bis 53·10⁻⁴ cm) bestimmt. (Journ. Franklin Inst. 205. 103—110. Bartol Res. Foundat.) LESZYNSKI.

R. A. Millikan und G. H. Cameron, *Höhenunterschiedsprüfungen der geographischen, spektralen und Richtungsverteilung kosmischer Strahlen*. (Vgl. C. 1927. I. 1122.) Messungen der kosm. Strahlung auf der südlichen Halbkugel (Anden) stimmen mit denjenigen auf der nördlichen überein. In Meereshöhe beträgt die Ionisation 1,4 Ionen/cm·sec. Die Absorptionskoeffizienten sind 0,25—0,15 bei Wellenlängen von 0,0525—0,32 mÅ. Die kosm. Strahlung in irgendeiner Höhe läßt sich durch Interpolation nach der „Goldtafel“ berechnen. (Physical Rev. [2] 31. 163—73. Pasadena.) R. K. MÜLLER.

J. Clay, *Durchdringende Strahlung*. Vf. teilt die Meßergebnisse mit, die über die durchdringenden Strahlen während Februar-Juli 1927 in Bandoeng, Java, auf 6° 45' S. B., 107° 16' O. L. in Höhen von 760 m über dem Meer, bzw. 3024 m (auf einer Bergspitze) u. bis zu Höhen von 4300 m (in einem Flugzeug) ausgeführt wurden. Gemessen wurde die Intensität der durchdringenden Strahlen, die Adsorption der

Strahlen in Pb u. die Ionisation, herrührend von der Radioaktivität des Bodens u. der Atmosphäre. Benutzt wurden zwei App. nach KOLHÖRSTER. Tabellen im Original bringen das Zahlenmaterial. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 1265—77. Bandoeng, Bosscha Lab.)

K. WOLF.

Thomas H. Johnson, *Die Herstellung und Messung von Molekularstrahlen*. (Vgl. C. 1927. II. 781.) Ausführliche Beschreibung der Apparatur, bei der die Intensität des Strahles mittels der Druckzunahme in einem Ionisationsmanometer gemessen wird. Die Methode hat den Vorteil der Anwendbarkeit auf Molekularstrahlen nicht kondensierbarer u. chem. inakt. Gase. Ihre Empfindlichkeit wird durch Adsorption herabgesetzt; die Beobachtungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß das Gas mit einer der molekularen D. im Vol. des Manometers proportionalen Geschwindigkeit an den Wänden adsorbiert u. mit einer der Zahl der adsorbierten Moll. proportionalen Geschwindigkeit in Freiheit gesetzt wird. Die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von Hg durch Zusammenstoß mit den Glaswänden berechnet Vf. zu ca. 10^{-4} . (Physical Rev. [2] 31. 103—14. YALE Univ.)

KRÜGER.

Charles J. Brasefield, *Die magnetische Analyse eines leuchtenden Kanalstrahlenbündels in Wasserstoff*. Es gelang Vf., bei Anwendung eines Magnetfeldes H_2 -Kanalstrahlen zu zerlegen in H_2 , H_2^+ , H^+ u. H_{2-1}^+ (letztere verlassen das elektr. Feld als H_2^+ , dissoziieren aber bevor sie das Magnetfeld erreichen in H^+). Die H_2^+ - u. H_{2-1}^+ -Strahlen ändern sich mit dem Druck, es läßt sich die freie Weglänge eines 1000 V- H_2^+ -Ions bis zur Dissoziation in H_{2-1}^+ zu 0,37 cm bei 0,01 mm Druck berechnen, während sich nach der kinet. Theorie 1,39 cm ergeben sollte. Das Verhältnis des pro cm Weglänge von einem Atomion ausgesandten Lichts zu dem von einem Mol-Ion ausgesandten ist 1:5. (Physical Rev. [2] 31. 215—19. Chicago, Univ., Ryerson-Physik.-Lab.)

R. K. MÜLLER.

Charles S. Barrett, *Die Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen*. Vf. beobachtet mit der Linie $Mo K_\alpha$ die Streuung an H_2 , O_2 u. CO_2 unter verschiedenen Drucken (0,5—335 cm). An H_2 ist die Intensität in einem Winkelbereich von 30—90° prakt. unabhängig von der Wellenlänge u. folgt den Formeln von COMPTON u. anderen; während sie bei O_2 u. CO_2 deutlich eine Funktion der Wellenlänge ist. Vf. schließt auf das Fehlen der Interferenz bei den an einem Mol. gestreuten Röntgenstrahlen im ersten Falle, ihr Vorhandensein im letzteren. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 20—23. Chicago, Univ., RYERSON-Lab.)

R. K. MÜLLER.

F. K. Richtmyer, *Weitere experimentelle Untersuchungen der Theorien der Röntgenstrahlenabsorption*. Wiederholung von Messungen (C. 1926. I. 2879 u. 1928. I. 1259). Dabei ergibt sich, daß für das Wellengebiet $\lambda_{K/2} < \lambda < \lambda_K \dots A$ die beobachteten Werte des Absorptionskoeffizienten des Sn eine lineare Funktion von λ^3 sind u. daß der Exponent von λ nicht mehr als $1/9$, von 3 verschieden sein kann. (Physical Rev. 30 [1927]. 755—61.)

ENSZLIN.

I. S. Bowen, *Die Lebensdauer von Atomzuständen und die Intensität der Spektrallinien*. Es wird folgende Theorie aufgestellt: „Metastabile“ Zustände sind nicht absolut metastabil, sondern sind Zustände von einer langen durchschnittlichen Lebensdauer vor der Emission, d. h. solche, bei denen die Wahrscheinlichkeit eines spontanen Sprungs in der Zeiteinheit sehr gering ist. An einigen Beispielen, den Linien Hg 2536 Å, Mg 4571 Å, wird die Theorie verdeutlicht. Es scheint eine vollständige Abstufung der mittleren Lebensdauer von den regulären Linien mit 10^{-8} sec zu den Nebellinien mit 1 sec u. mehr vorzuliegen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 30—32. Calif. Inst. of Technol.)

R. K. MÜLLER.

F. L. Mohler, *Rekombinationsspektren von Atomionen und Elektronen*. In einer Entladungsröhre, die durch eine von der Anode umgebene dünne Drahtkathode eine hohe Konz. an positiven Ionen zu erreichen gestattet, wurden durch Erhöhung des Stromes Rekombinationsspektren erhalten. Die Intensität der Rekombination von Ionen u. Elektronen hängt ab von deren Konz.-Prod. u. soll näherungsweise dem Quadrat der Stromstärke proportional sein. In Cs-Dampf wurde mit 0,05—0,7 Amp. bei 0,1—1 mm Druck ein kontinuierliches Spektrum mit 3 Banden erhalten, die von 5082 ($2 P_1$), 5948 ($3 D_{2,3}$) u. 3183 Å ($1 S$) ausgehen; K gibt mit 0,7 Amp. eine starke kontinuierliche Bande von 4552 Å ($2 P_{1,2}$) aus, Hg eine von 2491 Å ($2^3 P_2$) aus. Bei Stromstärke- oder Dampfdruckerhöhung werden die höheren Serienlinien verstärkt u. die F- u. D-Serien ziemlich intensiv. Die spektrophotometr. gemessenen Intensitäten haben auf der roten Seite der Seriengrenzen $2 P_1$ u. $3 D_{2,3}$ ein Maximum u.

nehmen nach der violetten Seite hin ab. Rekombination auf Niveaus höherer Quantenzahl (mit Strahlung im ferneren Ultrarot) ist wesentlich wahrscheinlicher als solche auf n. 1S-Niveau. (Physical Rev. [2] 31. 187—94. Bureau of standards.) R. K. MÜLLER.

Henry Norris Russell, *Über das Funkenspektrum des Sauerstoffs (O II)*. Es werden 30 neue Terme im Spektrum des O II — u. 2 weitere Terme vorläufig — identifiziert, sowie die den neuen Termen entsprechenden Elektronenkonfigurationen. Diejenigen, bei denen das angeregte Elektron sich in einer 4f- oder 5f-Bahn befindet, geben diffuse Linien. Kombinationen zwischen dem Dublett- u. Quartettsystem bestätigen die Schlüsse von BOWEN (C. 1928. I. 297) über den Ursprung der Nebellinien bei λ 3727. Tabelle der 99 neu identifizierten Linien im Original. (Physical Rev. [2] 31. 27—38. California Inst. of Technology.) KRÜGER.

I. S. Bowen, *Serienspektren von Chlor, Cl_{III}, Cl_{III}, Cl_{IV}, Cl_V und von Si_{III}, P_{III} und S_{IV}*. (Vgl. BOWEN u. MILLIKAN, C. 1925. II. 888. 889.) 26 Linien des Cl_{III}, 88 Linien des Cl_{III}, 26 Linien des Cl_{IV} u. 17 Linien des Cl_V werden klassifiziert u. 21 Termwerte des Cl_{III} festgelegt. — Im Spektrum des Si_{III} werden 5, bei P_{III} 15 u. bei S_{IV} 13 weitere Linien identifiziert. (Physical Rev. [2] 31. 34—38. California Inst. of Technology.) KRÜ.

C. N. Warefield, *Das durch die gelben Quecksilberlinien erregte Resonanzspektrum des Jods*. Erregung mit der Linie 5771,2 führt zu einer Dublettserie, deren Hauptlinien ziemlich genau der MECKESCHEN Formel (C. 1924. I. 127) entsprechen, Erregung mit der Linie 5792,3 zu 3 Dublettserien, von denen eine 2 Anti-STOKESsche Glieder, die 2. ein Anti-STOKESches Glied u. die 3., weniger vollständige Dublettserie — es wurden nur 4 Glieder beobachtet — kein Anti-STOKESches Glied enthält. Vf. berechnet, daß die Moll., von denen die Serien mit 2, 1 u. 0 Anti-STOKESchen Gliedern herrühren, im nicht angeregten Zustande durch die Quantenzahlen $\bar{n} \cong 2,1$ bzw. 1 dargestellte Vibrationsenergie besitzen müssen. (Physical Rev. [2] 31. 39—51. Baltimore, JOHN HOPKINS Univ.) KRÜGER.

Charles J. Brasfield, *Dreiatomiger Wasserstoff als Aussender des sekundären Spektrums*. (Vgl. SMYTH u. BRASEFIELD, C. 1926. II. 1828.) Gleichzeitig mit spektroskop. Messungen ausgeführte Kanalstrahlenanalyse ergibt, daß die Konz. der H₃⁺-Ionen in der positiven Säule rasch fällt u. bei 0,01 mm unmerklich wird, u. daß die relative Konz. der H₃⁺-Ionen ohne Einfluß auf die Intensität der Linien des sekundären Spektrums ist, vielleicht mit Ausnahme einiger schwacher Linien, wie die der Banden von ALLEN u. SANDEMAN (C. 1927. I. 2272). Die Kurven von LOWE (C. 1927. II. 1788) weisen darauf hin, daß die FULCHER-Linien der Banden von RICHARDSON (C. 1926. II. 837) durch das H₂-Molekül emittiert werden. (Physical Rev. [2] 31. 52—58. Princeton Univ.) KRÜGER.

F. Rasetti, *Über die Intensität der Hauptserienlinien des Kaliums*. (Vgl. C. 1927. II. 2647.) Vf. bestimmt die Zahl der Dispersionselektronen für die ersten Hauptserienlinien des K mit Hilfe der anomalen Dispersion nach der Methode von PUCCIANTI. Die für die folgenden Linien gefundene Regel von TRUMPY (C. 1926. I. 1107), daß die Koeffizienten $a_{i,j}$ der Wahrscheinlichkeit des Übergangs von den Zuständen mP in den Zustand S proportional mit $1/m^3$ abnehmen, versagt für die ersten Linien. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 6 [1927]. 503—05.) KRÜGER.

Lorenzo Fernandes, *Die Spaltung eines Absorptionsstreifens, der als dem Praseodym und Neodym gemeinsam angesehen wurde*. Praseodym. u. neodym. Ionen zeigen beide in der blauen Gegend einen Absorptionsstreifen mit der Wellenlänge μ 469. Dieses Zusammenfallen wurde von einem Teil der Untersucher als Anzeichen der nicht elementaren Natur der beiden Elemente, von einem anderen Teil als Möglichkeit eines Zusammentreffens oder als Übereinanderlage zweier sehr naher Streifen betrachtet. Dem Vf. gelang es mit verfeinerten Mitteln (größere Schärfe durch Absorption mit kristallin. Plättchen), diesen Streifen 469 zu spalten, bei Praseodymsulfatkrystallen in ein Doppel von zwei intensiven u. einem schwachen Streifen, bei Neodymsulfatkrystallen aber in einen sehr intensiven u. deutlichen Streifen u. einen weiteren von erheblich geringerer Intensität. Unter diesen Bedingungen erscheinen im Blau andere Streifen von größerer Wellenlänge. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 267—71. Florenz, Univ.) BLOCH.

M. A. Catalán, *Die Struktur des Kobaltspektrums*. II. (I. vgl. CATALÁN u. BECHERT, C. 1925. II. 1129.) Neue, dem Dublett- u. Quartettsystem angehörende Terme der 3 Niveaugruppen (tiefe, mittlere u. hochliegende Terme) des Co-Spektrums werden nachgewiesen u. durch Kombination dieser Terme untereinander u. mit den bereits bekannten über 700 Linien neu eingeordnet. Die tiefen Terme gehören zu

mindestens 2 verschiedenen Konfigurationen der Außenelektronen, $d^7 s^2$ u. $d^8 s^1$; sie sind in Übereinstimmung mit der Theorie von HUND. (Ztschr. Physik 47. 89 bis 113. Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 518—48. Madrid, Labor. de Investigaciones Fis.) KRÜGER.

A. Ellett und Walter A. Mac Nair, *Hyperfeinstruktur und Polarisation von 1^1S_0 — 2^3P_1 des Quecksilbers in Resonanzstrahlung*. Die nur 80%ig. Polarisation der Hg-Resonanzlinie 2537 Å wird aus der Besonderheit der 2 äußeren Hyperfeinstrukturlinien erklärt. Die 3 inneren verhalten sich in Übereinstimmung mit den Voraussagen über den anomalen Zeemaneffekt für eine 1^1S_0 — 2^3P_1 -Linie. Wenn man eine Resonanzstrahlungsquelle verwendet, läßt sich schon mit 2000 Gauss eine vollständige Polarisation erzielen. Die von v. KEUSSLER (C. 1927. II. 13) mit 7900 Gauss erhaltene vollständige Polarisation wird aus der beobachteten Verschiebung der —25,6-Hyperfeinstrukturlinie gedeutet. (Physical Rev. [2] 31. 180—86. Univ. of Iowa.) R. K. MÜLLER.

R. J. Lang, *Die Spektren von einfach und doppelt ionisiertem Germanium (Ge II und Ge III)*. (Vgl. C. 1928. I. 1363.) Vom Serienspektrum des einfach ionisierten Ge werden 31 Linien zwischen 1000 u. 7000 Å tabellar. gegeben. Es besteht aus Dubletts, deren Aufspaltungen nach Ga I u. Si II zu schätzen sind. Unter den 49 gemessenen Linien des Ge III finden sich Singulets u. Triplets, ähnlich Si III u. Sn III; die Triplets werden von 4^3P_1 abgeleitet, dessen Wert aus den Linien 1059,03 u. 680,28 Å berechnet wird, die Singulets vom 4^3P_1 -Term unter Annahme der Resonanzlinie 2199,63 Å. Für Ge III ergibt der 4^1S -Term ein Ionisationspotential von 32 V, gegenüber 16 V für Ge II u. 45 V für Ge IV. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 32—36. Univ. of Alberta.) R. K. MÜLLER.

C. V. Raman und K. S. Krishnan, *Eine Theorie der optischen und elektrischen Eigenschaften von Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1928. I. 646.) Unter der Annahme, daß die Moll. der Fl. opt. u. elektr. anisotrop sind, u. daß ferner das auf eine Mol. in einer dichten Fl. wirkende Polarisationsfeld mit der Orientierung der Mol. zum äußeren Felde wechselt, werden Ausdrücke für Refraktionsvermögen u. DE. der Fl. abgeleitet. Die Tatsache, daß im allgemeinen eine Zunahme der D. zu einer Verminderung der Molekularrefraktion (nach der LORENTZschen Formel berechnet) führt, hängt mit der durch den Einfluß der unmittelbar benachbarten Moll. hervorgerufenen Änderung der effektiven opt. u. elektr. Anisotropie der Moll. zusammen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 117. 589—99.) KRÜGER.

K. Fajans, H. Fromherz und G. Karagunis, *Über die Beeinflussung der Lichtabsorption des Silberbromids durch adsorbierte Ionen*. Zur Unters. der Frage, ob adsorbierte Ionen die opt. Eigg. des Adsorbens nachweisbar verändern können, u. zwar besonders im Hinblick auf früher an Ag-Halogeniden beobachtete photochem. Erscheinungen (vgl. FAJANS, C. 1923. I. 811; FRANKENBURGER, C. 1923. III. 1246; HERZFELD, C. 1923. III. 1247; STEINER, C. 1927. I. 2970; FAJANS u. STEINER, ibid.), wurde ein Vergleich des Absorptionsvermögens von AgBr, welches Ag-Ionen adsorbiert hatte, mit AgBr, welches Br-Ionen adsorbiert hatte, durchgeführt. Wegen der großen Oberfläche wurde mit kolloidem AgBr gearbeitet, das sich sowohl bei einem Überschuß von Ag-Ionen (positiv geladener Silberkörper), als auch einem solchen von Br-Ionen (negativ geladener Halogenkörper) erhalten läßt. Um Sole mit gleicher Teilchengröße darstellen zu können (nur solche lassen sich wegen des Anteils der RAYLEIGHschen Streustrahlung an der Extinktion der Sole miteinander vergleichen), wurde in einer Vorunters. die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von der Zus. u. dem Alter der Sole näher studiert. Die mit der Zeit abnehmende Koagulationsgeschwindigkeit erreicht etwa 12 Stdn. nach der Herst. der Sole einen Grenzwert, der sich dann innerhalb von 2 Stdn. nur noch um etwa 1—2% ändert. Der Koagulationsgrad nimmt durch Steigerung der Konz. sowohl des überschüssigen AgNO₃ wie auch des KBr ab, aber in verschiedenem Maße. Die zur Erreichung des Grenzwertes des Koagulationsgrades nötige Überschußkonz. an AgNO₃ beträgt 60% der mol. AgBr-Konz., an KBr dagegen nur 40%. Der dabei nach gleicher Zeit erreichte Koagulationsgrad ist für den Silberkörper wesentlich höher als für den Bromkörper. Die beiden letzteren Beobachtungen zeigen, daß die Bromionen stärker als die Ag-Ionen von AgBr adsorbiert werden, in Übereinstimmung mit der Tatsache der größeren Stabilität der negativen Silberhalogenidsole (A. LOTTERMOSER).

Für die Lichtabsorptionsmessungen wurden auf Grund der Vorverss. ein positives Sol von optimaler Stabilität (250 ccm H₂O, 10 ccm m/20 AgNO₃, 5 ccm m/20

KBr) u. ein negatives Sol von annähernd gleichem Koagulationsgrad (250 ccm H_2O , 5,25 ccm $m/20$ KBr, 5,00 ccm $m/20$ $AgNO_3$) verwendet. Die Absorptionsmessungen wurden in der Zeit von 12–14 Stdn. nach Herst. der Sole (vgl. oben) ausgeführt.

Um die an den Solen erhaltenen Resultate nachzuprüfen, wurden $AgBr$ (Äquivalentkörper) — *Gelatineemulsionen* hergestellt, auf Spiegelglasplatten gegossen u. Teile davon mit Lsgg. von Salzen, deren Einfluß untersucht werden sollte, getränkt. Hier war die Gleichheit der Korngröße von vornherein gegeben u. die Gefahr der Koagulation des $AgBr$ sehr vermindert.

Die Absorptionsmessungen führten zu folgenden Ergebnissen: Zeichnet man die Logarithmen des Extinktionskoeffizienten k (des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes $J = J_0 \cdot 10^{-kcd}$, worin d die Schichtdicke in cm, c die Konz. des Soles bedeutet) als Funktion der Logarithmen der Wellenlängen, so fallen die Kurven für den Silber- u. den Halogenkörper im Ultraviolett u. Violett (zwischen ca. 3800 u. 4470 Å) nahe zusammen, u. sie steigen hier nahezu linear. Offenbar ist in diesem Gebiet die Extinktion für beide Körper zu überwiegendem Teil durch die Streuung des Lichts an den Kolloidteilchen bedingt, wofür auch die Größe der Neigung der Kurven spricht. Dasselbe zeigen die Plattenverss.; nur überdecken sich hier die linearen Anteile der Kurven nicht, sondern schon im nahen Ultraviolett ist bei gleicher Teilchengröße die Extinktion des Silberkörpers größer als die des Bromkörpers. Der Unterschied zwischen Silber- u. Bromkörper wächst beim Übergang ins sichtbare Spektralgebiet, auch bei den Solen. Man kann diese stärkere Extinktion des Silberkörpers auch als eine Erweiterung des Absorptionsgebietes ins langwelligere Gebiet durch adsorbierte Ag -Ionen betrachten, entsprechend der spektralen Sensibilisierung des $AgBr$ durch Ag -Ionen. Die Extinktion des Bromkörpers ist ein wenig kleiner als die des Äquivalentkörpers. Durch Plattenverss. wurde ferner festgestellt, daß Thalloionen die Extinktion etwa halb so stark vergrößern wie Ag -Ionen. Bei $AgBr$ -Platten erfolgte durch Tl -Ionen eine Erweiterung der spektralen Empfindlichkeit von 4531 Å bis 4957 Å, durch OH -Ionen bis 5200 Å; doch hängen diese Größen stark von den Vers.-Bedingungen ab. — Die bei bindemittelfreien $AgBr$ -Ndd. bis ins Rot reichende opt. oder spektrale Sensibilisierung durch Ag - u. Tl -Ionen unterscheidet sich insofern wesentlich von der durch Farbstoffe bedingten, als das Sensibilisierungsgebiet der Farbstoffe nahe mit ihrem Absorptionsgebiet übereinstimmt, während die farblosen Ag - u. Tl -Ionen selbst erst im entfernteren Ultraviolett absorbieren.

Aus der Verschiebung der Absorption des $AgBr$ durch adsorbierte Ag -Ionen folgt, daß diese den Deformationszustand der ihnen benachbarten Br -Ionen der Gitteroberfläche verändern; die geringere Verschiebung durch adsorbierte Tl -Ionen wird dadurch erklärt, daß diese infolge ihrer geringeren Elektronenaffinität weniger deformierend wirken, wie sich auch beim Vergleich anderer Eigg., z. B. der Löslichkeit der Ag - u. Tl -Halogenide, zeigt. Durch das edelgasähnliche, nur ganz schwach deformierende Na -Ion wird, wie Plattenverss. zeigten, überhaupt keine Verschiebung der Absorption des $AgBr$ bewirkt. Ähnliche Absorptionsverschiebungen wie beim $AgBr$ wurden unter analogen Bedingungen auch bei AgJ (nicht bei $AgCl$) u. bei PbJ_2 beobachtet. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 548–54. München.) STAMM.

H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, *Über die Passivität von Eisenspiegeln*. II. Optischer Teil. (I. vgl. C. 1928. I. 474.) An durch therm. Zers. von $Fe(CO)_5$ hergestellten Eisenspiegeln, die nicht mit Luft in Berührung gekommen waren, wurden die relative Phasenverschiebung u. die Amplitudenschwächung bestimmt, die bei der Reflexion unter einem Einfallswinkel von ca. 60° den in der Einfallsebene u. senkrecht dazu schwingenden Lichtvektoren erteilt wurden. Die Messungen führten zu dem Ergebnis, daß die Phasenverschiebungen u. Amplitudenverhältnisse, entsprechend der größeren oder geringeren Durchsichtigkeit der Eisenspiegel, mehr oder weniger kleiner waren als bei massivem Fe . Wurden die Spiegel mit Luft in Berührung gebracht, so tritt eine deutliche Verkleinerung der relativen Phasenverschiebung u. eine geringe Vergrößerung des Amplitudenverhältnisses auf. Diese Veränderung erfolgt augenblicklich beim ersten Zusammenkommen der Fe -Oberfläche mit Luft u. vergrößert sich zunächst langsam mit der Zeit. Durch Absaugen der Luft bis 10^{-4} mm Druck konnte die Veränderung nicht mehr rückgängig gemacht werden. Erneutes Zulassen von Luft rief keine weitere Vergrößerung des Effektes hervor. In Analogie zu opt. Unterss. von DRUDE (Ann. Physik 34. 489. [1888]. 36. 549. 890 [1889]) lassen sich die opt. Veränderungen durch das Entstehen von Oberflächenschichten auf dem Fe erklären. Der enge Zusammenhang, der zwischen dem opt. u. dem chem. Verh. (vgl.

I. Teil l. c.) der Eisenspiegel vor u. nach dem ersten Zutritt von Luft besteht, läßt schließen, daß diese Oberflächenschichten Oxydschichten sind, die sich auf Eisenspiegeln an der Luft sofort bilden u. die Ursache für das Verschwinden der Vakuumaktivität u. das Auftreten der Luftpassivität sind. (Ztschr. physikal. Chem. **130** [1927]. 289—307. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie.) E. JOS.

G. Patscheke, *Über die Passivität von Eisenspiegeln*. (Korrosion u. Metallschutz **3** [1927]. 268—70. — C. 1928. I. 474.) R. K. MÜLLER.

John Clark Andrews und **Frederick Palliser Worley**, *Mutarotation*. III. *Glucose-Gleichgewichte in Methylalkohol und in Gemischen von Methylalkohol und Wasser*. (II. vgl. C. 1927. II. 1671.) Vff. bestimmen die Gleichgewichtsdrehungen von Glucose in Methylalkohol u. in Gemischen von Methylalkohol u. W. u. berechnen daraus den Geh. dieser Lsgg. an α - u. β -Glucose. Löst man nun die diesem Verhältnis entsprechenden Mengen α - u. β -Glucose in Methylalkohol oder Methylalkohol-W.-Gemischen, so erhält man die früher beobachtete Gleichgewichtsdrehung. Nach diesem Ergebnis scheint die Bldg. einer dritten, intermediären Modifikation der Glucose beim wechselseitigen Übergang der α -Form in die β -Form u. umgekehrt nicht stattzufinden, doch ist hierdurch die Nichtbldg. dieser Modifikation noch nicht endgültig erwiesen. (Journ. physical Chem. **31** [1927]. 1880—83. New Zealand, Univ.) BEREND.

Louis Harris, *Die photochemische Vereinigung von Wasserstoff und Chlor*. Vf. bestimmt die Mindestausbeute bei der Vereinigung von H₂ u. Cl₂ unter dem Einfluß blauen Lichts (> 4050 Å) zu 6·10⁶ Mol HCl pro Quantum, die tatsächliche Ausbeute kann wesentlich (ca. 10-mal) höher sein. Die Konz. an O₂ wurde bei den Verss. möglichst niedrig gewählt. Die Geschwindigkeitskonstante $k' = d(\text{HCl})/dt / (\text{Cl}_2)^2$ zeigt einen deutlichen Gang mit dem Cl₂-Druck, je höher der Anfangsdruck, desto niedriger ist k' . Dieser Gang wird auf die Ggw. von Spuren O₂ — ca. $\frac{1}{1000}$ % — zurückgeführt. Die Gleichung von BODENSTEIN u. DUX (C. 1914. I. 9): $d(\text{HCl})/dt = (\text{Cl}_2)^2 / \text{O}_2$ scheint erfüllt zu werden. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 110—12. Zürich u. Berlin, Univ., Physik.-chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

Max Bodenstein, *Die photochemische Bildung von Phosgen*. I. (Nach Unterss. von **Bütfisch**, **Kahle**, **Süssenguth**, **Erwin Heisenberg** und **Harteck**.) (Vgl. C. 1928. I. 2. 1503.) Die photochem. Vereinigung von Chlor u. CO wurde bei Zimmertemp. u. bei Temp. bis 300° untersucht. Die Rk. verläuft bei Zimmertemp. nach dem Gesetz: 1. $+ d[\text{COCl}_2]/dt = k J_{\text{abs}}^{1/2} [\text{Cl}_2] \cdot [\text{CO}]^{1/2}$ mit einer Ausbeute von der Größenordnung von 3000 Moll. pro Quant absorbiert Strahlung. — O₂ hemmt die Rk. u. wird dabei schnell unter CO₂-Bldg. verbraucht. Je höher die Temp. ist, um so langsamer verläuft die Rk. Bei etwa 260° tritt statt der obigen Gleichung das Gesetz: 2. $+ d[\text{COCl}_2]/dt = k J_{\text{abs}} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{CO}]$, bei der O₂ nicht hemmt u. nicht unter CO₂-Bldg. reagiert. Bei weitgehender Trocknung der Gase scheint auch bei Zimmertemp. diese Rk. an Stelle der 1. zu treten. Für die nach 1. verlaufende Rk. wird eine Deutung gegeben, welche die gemessene Geschwindigkeit aus den an der Dunkelrk. gemachten Beobachtungen zu berechnen erlaubt. Diese Deutung steht im Widerspruch zu dem, was nach **FRANCK** u. Mitarbeitern aus dem Absorptionsspektrum für die Vorgänge bei Absorption u. Zerfall in Atome für die Chlormolekel gefolgert werden muß. (Ztschr. physikal. Chem. **130** [1927]. 422—48. Berlin, Univ.) E. JOSEPHY.

Herman C. Ramsperger, *Die photochemische Zersetzung von Azomethan*. Der Inhalt deckt sich mit dem zweiten Teil der C. 1928. I. 632 referierten Arbeit. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 123—32. Berkeley [Cal.]) BEHRLE.

A. K. Bhattacharya und **N. R. Dhar**, *Messung der Kinetik, der Quantenwirkung und des Einflusses der Strahlungsintensität bei den Reaktionen zwischen Chromsäure und einigen organischen Säuren*. Die Ordnung der Rk. zwischen Citronensäure u. Chromsäure ist 2,5 u. ihr Temp.-Koeffizient $k_{40}/k_{30} = 3,8$ im Dunkeln. Bei Belichtung scheint die Rk. bimolekular zu sein, während $k_{40}/k_{30} = 1,05$ wird. Mit Mangansulfat hat die Rk. die Ordnung 1,5 u. $k_{40}/k_{30} = 2,5$ im Dunkeln; bei Belichtung ist die Rk. monomolekular u. k_{40}/k_{30} wird 1,35. — Die Rk. zwischen Weinsäure u. Chromsäure ist trimolekular im Dunkeln mit $k_{40}/k_{30} = 2,1$; bei Belichtung wird die Rk. bimolekular u. $k_{40}/k_{30} = 1,82$. In Ggw. von MnSO₄ hat die Dunkelrk. die Ordnung 2,5 u. $k_{40}/k_{30} = 2,35$; die Lichtrk. ist bimolekular mit $k_{40}/k_{30} = 2$. — Die Dunkelrk. zwischen Milchsäure u. Chromsäure ist trimolekular mit $k_{40}/k_{30} = 1,7$. Auch die Lichtrk. ist trimolekular mit $k_{40}/k_{30} = 1,4$. In Ggw. von MnSO₄ ist die Dunkelrk. bimolekular mit $k_{40}/k_{30} = 1,75$, während die Lichtrk. die Ordnung 1,5 u. $k_{40}/k_{30} = 1,4$ hat. —

Die Energieumsätze aller dieser Lichtrkk. sind bei 30°, 40° u. 50° bestimmt worden. Die Ergebnisse zeigen, daß in allen Fällen für ein aufgenommenes Lichtquant viele Moll. reagieren, so daß EINSTEIN'S photochem. Äquivalentgesetz nirgends bei diesen exothermen Rkk. zutrifft. Die Quantenwrkg. steigt mit Zunahme der Konz. u. Temp. des Gemisches. — Die Geschwindigkeit der Rkk. zwischen Chromsäure einerseits u. Citronen- u. Weinsäure andererseits ist proportional der Quadratwurzel der einfallenden Strahlungsintensität. Andererseits sind die Geschwindigkeiten der Rkk. zwischen Chromsäure u. Milchsäure mit oder ohne Zusatz von MnSO₄, sowie von Chromsäure u. Citronensäure oder Chromsäure u. Weinsäure in Ggw. von MnSO₄ direkt der Intensität der einfallenden Strahlung proportional. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 381—93. Allahabad, Univ.)

BLOCH.

A. Steigmann, *Die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe*. II. (I. vgl. C. 1926. II. 1231.) Die bekannte Erscheinung, daß *Ergosterin*, die Muttersubstanz des antirachit. Vitamins, durch Belichten vor der Quarzlampe seine Eig. der Fällbarkeit durch Digitonin verliert, konnte Vf. auch mit gewöhnlichem Licht hervorrufen, wenn er der alkoh. Ergosterinlg. vor der Bestrahlung *Chlorophyll* als photoaktiven Stoff zusetzte. Das alkoh. Chlorophyll ist also auch in molekularem Zustand photoaktiv; es nimmt die Energie des langwelligen Lichtes auf u. überträgt sie auf das Ergosterin unter Aktivierung bzw. weiterer Labilmachung des an sich schon labilen Ergosterin-alkoholwasserstoffes. Dieser Chemismus würde der opt. Sensibilisierung auf der Basis der vom Vf. vertretenen Hydrierungstheorie ähnlich sein. (Kolloid-Ztschr. 44. 173—75. Heidelberg-Schlierbach.)

WURSTER.

P. W. Bridgman, *Allgemeine Betrachtung über den photoelektrischen Effekt*. Vf. zeigt, daß die Gleichung von MILLIKAN (Physical Rev. 7. 18. 355 [1916]) für die VOLTASche Kontaktpotentialdifferenz zwischen 2 Metallen A u. B $V_{AB} = (h/e)(\nu_0 B - \nu_0 A)$ aus allgemeinen thermodynam. Prinzipien, ohne spezielle Annahmen über den Mechanismus der photoelektr. Emission, hergeleitet werden kann. Differentiation der Gleichung ermöglicht eine Schätzung des Temperaturkoeffizienten von V u. der Oberflächenwärme. Auf Grund des Prinzips, daß in einem Hohlraum in einem beliebigen Körper die Elektronendichte im Gleichgewicht dieselbe ist, unabhängig davon, ob sie durch einen rein photoelektr. u. durch einen thermoion. Mechanismus entsteht, findet Vf. durch mathemat. Behandlung, daß die Differenz zwischen der photoelektr. u. der thermoion. Arbeitsfunktion für alle Metalle eine universelle Konstante sein muß, desgleichen die Differenz zwischen der spezif. Wärme des Metalls u. einer Oberflächenladung u. die Differenz zwischen der Entropie des Metalls u. einer Oberflächenladung bei 0° absol. Wahrscheinlich ist jede dieser drei universellen Konstanten 0. Bei der anormalen thermoion. Emission von Stoffen mit Oberflächenschichten handelt es sich wahrscheinlich um Bedingungen, die keinem Gleichgewicht entsprechen. (Physical Rev. [2] 31. 90—100. HARVARD Univ.) KRÜ.

Lee A. Du Bridge, *Die photoelektrischen und thermionischen Arbeitsfunktionen von entgastem Platin*. Die zwischen 1943 u. 1973 Å geschätzte photoelektr. Schwelle des entgastem Pt (vgl. C. 1927. II. 217) wird mit monochromat. Licht zu 1962 Å = 6,30 V. festgelegt. Die thermion. Arbeitsfunktion steigt bei fortgesetztem Entgasen bis auf 6,35 V. in Übereinstimmung mit obigem Wert. Die von RICHARDSON u. DUSHMAN (vgl. C. 1925. I. 2529) nach dem T^2 -Gesetz zu 60,2 A./qcm·Grad² berechnete thermion. Konstante A kann bei vollkommener Entgasung Werte bis zu 14 000 annehmen. (Physical Rev. [2] 31. 236—43. Calif. Inst. of Technol.) R. K. MÜLLER.

W. A. Schneider, *Aktinoelektrische Effekte bei Argentit*. Umwandlung von Licht in Elektronenenergie findet sowohl an den Kontakten als auch an gewissen Stellen der Oberfläche der *Argentit*krystalle statt. Die Art des Metalls (Ni, Cu, Fe) beeinflußt den Kontakteffekt nicht merklich. Durch Zerstörung der Krystalstruktur (Hämmern oder Feilen) verschwindet die Lichtempfindlichkeit der Stellen an der Krystalloberfläche. Die aktinoelektr. Stromstärke i ist der Lichtintensität I nicht proportional; die i - I -Kurve hat bei einem bestimmten, für verschiedene Krystalle u. für verschiedene Gebiete desselben Krystalles verschiedenen I einen Knick. Wird der Argentitkrystall eine bestimmte Zeit hindurch belichtet, dann eine bestimmte Zeit im Dunkeln gelassen, wieder belichtet usw., so wird der Galvanometerausschlag immer geringer, u. zwar gilt die Gleichung $i = A e^{-at}$ (t = Gesamtdauer der Belichtung); a wächst mit der Dauer der Erholungszeit u ist der maßgebende Faktor bei dem Dunkelstrom u. der photoelektr. Hysterese des Krystalles. (Physical Rev. [2] 31. 82—89. New York, Univ.)

KRÜGER.

A₃. Elektrochemie. Thermochemie.

Alfons Klemenc, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion und der Reaktionen im Glimmbogen an der Phasengrenze Flüssigkeit-Gas.* (Vgl. HABER u. KLEMENC, Ztschr. physikal. Chem. 20. 485 [1914].) Vf. untersuchen mit einer Gaselektrode vom Prinzip der Wehneltelektrode das Verh. verd. u. stärkerer H_2SO_4 -Lsgg. im Glimmlicht u. bestätigen die Ergebnisse von HABER u. KLEMENC. Ferner hat sich gezeigt, daß *Ferriulfat* in schwefelsaurer Lsg. durch die von der Gaskathode ausgesandten Elektronen im Glimmbogen reduziert wird, u. daß 1-n. KNO_3 -Lsg. in 1-n. KOH oder NaOH gel. ebenfalls durch das Elektronenbombardement der Gaselektrode sehr weitgehend reduziert wird zu Nitrit, NO, N_2O u. N_2 . Daraus folgt, daß elektrolyt. abgeschiedener Wasserstoff allgemein ohne das Dazwischentreten einer Wasserstoffmetallphase (wie bei festen Elektroden angenommen wird) Redd. hervorzurufen vermag. Vergleicht man das kathod. Verh. einer Gaselektrode mit dem der eintauchenden Kathode gegen denselben Elektrolyten, so läßt sich daraus der Einfluß des Kathodenmaterials ableiten, beim KNO_3 z. B. muß der bei der gewöhnlichen Elektrolyse auftretenden Wasserstoffmetallphase eine ganz wesentliche katalyt. Rolle zur NH_3 -Bldg. zukommen. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 378—89. Wien, Univ.) E. JOSEPHY.

Naoto Kameyama und Tokichi Noda, *Elektrolytische Reinigung von Kupfer unter Benutzung eines Kupferchlorür-Komplexsalzes.* I. Die Lsg. wird hergestellt durch Schütteln von KCl-Lsg. mit $CuCl$ u. Cu in N-Atm. u. mit Cu -Elektroden in N-Atm. elektrolysiert. Man gibt zweckmäßig 2—3% HCl u. etwas Gelatine zu. 4% Cu in der Lsg. sind genügend. 3—5 Amp./qdm, 50—75°, höchstens 0,25 Volt. Der Nd. an der Kathode ist dicht u. glatt. Stromausbeute über 99,5%. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 197—98. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

Erich Müller (nach Verss. mit G. Hindemith), *Zur elektrolytischen Oxydation der Ameisensäure.* Die Aufnahme der anod. Zers.-Spannung von Ameisensäure, die mit H_2SO_4 versetzt war, an unangreifbaren Elektroden, ergab einen bemerkenswerten Verlauf. Zeichnet man als Abszissen die Potentiale der Anode, gegen die n-Kalomel-elektrode gemessen, als Ordinaten die Stromstärken, so bekommt man für eine Anode aus Rh (vgl. C. 1924. I. 1324) einen ersten Stromanstieg bei 0,2 V (im unedlen Potentialgebiet), dann nach Erreichung einer bestimmten Höhe ein plötzliches Abfallen der Stromstärke unter sprunghafter Steigerung des Anodenpotentials. Die ursprüngliche Stromstärke wird dann erst wieder erreicht bei einem um etwa 1 V höheren Anodenpotential. Beiden Stromanstiegen entspricht der Vorgang: $HCOOH + 2 \text{H}^+ = 2 \text{H}^+ + CO_2$; aber im ersten Falle spielt sich der Vorgang am Metall der Elektrode ab, im zweiten an der bei Erreichung einer bestimmten Stromstärke auf der Elektrode gebildeten Oxydschicht. Ist einmal beim anod. Anstieg das Potential + 1,2 V erreicht worden, so kann man — bei gewöhnlicher Temp. — beliebig oft mit der Spannung herunter u. herauf gehen, ohne jemals den ersten Stromanstieg wieder zu beobachten; dies gelingt erst, wenn man die Oxydschicht durch kathod. Polarisation der Elektrode oder durch Erhitzen derselben mit Ameisensäure reduziert. Arbeitet man mit Elektroden, die mit Rh-Schwamm überzogen sind, so ist die bis zum Eintritt des Sprunges erreichte Stromstärke erheblicher u. auf dem Anstieg zum Sprungpotential treten eigentümliche period. Schwingungen auf, deren Amplituden mit steigenden Potentialen immer größer werden u. 0,5 V erreichen, u. die auch bei intensivem Rühren nicht verschwinden.

Bei Elektroden aus palladiertem Pd werden 3 Stromanstiege beobachtet; beim zweiten treten, wie beim Rh, Schwankungen auf. An platinierter Pt sind nur zwei Anstiege zu verzeichnen, Schwankungen sind kurz vor dem Sprung schwach angedeutet. Die Oxydbedeckungen der Pd- u. der Pt-Anode werden beim Vermindern des Anodenpotentials wieder durch Ameisensäure reduziert, so daß man, im Gegensatz zur Rh-Anode, beim erneuten Heraufgehen mit der Anodenspannung dieselben Erscheinungen wie beim ersten Male beobachtet.

Zur Erklärung der Erscheinungen am Pd betrachtet Vf. den Mechanismus der katalyt. Zers. von Ameisensäure in H_2 u. CO_2 unter dem Einfluß von Platinmetallen (vgl. C. 1922. III. 664. 1924. I. 1910. 1925. I. 482). Beim Übergang von undissoziierter $HCOOH$ in H_2 u. CO_2 müssen vier Elektronen umgruppiert werden. Dieser Vorgang wird durch die Ggw. eines Platinmetalls insofern erleichtert, als dann die Elektronen einzeln nacheinander überspringen können. Diese Erleichterung kann erst dann wirksam werden, wenn die Ameisensäuremol. mit ihren beiden H-Atomen ungefähr

gleichzeitig auf das Metall trifft, was an einer glatten Metalloberfläche viel seltener vorkommt als an feinverteiltem Metall. Der Vorgang geht bei stromlosem Eintauchen des Metalls in Ameisensäure bis zur Sättigung des Metalls an gel. Wasserstoff; bei anod. Polarisation des Metalls werden die aufgenommenen H-Atome an der Elektrodenoberfläche zu H⁺ aufgeladen u. das Metall kann erneut die Zerlegung der Ameisensäure bewirken. Der erste Stromanstieg am Pd ist sicherlich durch diese Art der elektrolyt. Oxydation bedingt. Beim zweiten Stromanstieg am Pd handelt es sich um die Entladung von Formationen, zu der ein bestimmtes Potential gehört, u. zwar greift dabei das Metall durch seine Adsorption helfend ein; fehlt diese Hilfe, so findet die Entladung erst bei höherem Potential statt, entsprechend dem dritten Stromanstieg am Pd. Die Schwingungen beim zweiten Stromanstieg können folgendermaßen zustande kommen: Im ersten Takt erfolgt die Entladung von Formationen, wenn das dazu nötige Potential (positives Grenzpotential der Schwingungen) an der Anode erreicht ist. Die entladenen Moll. bleiben adsorbiert, u. bei einer gewissen Konz. erfolgt plötzlich Abspaltung von CO₂; der nun frei gewordene Wasserstoff depolarisiert die Anode bis zum negativen Grenzpotential der Schwingungen. Nun beschäftigt sich der Strom mit der Aufladung des Wasserstoffs zum Ion (vgl. oben), wobei das Potential allmählich wieder den zur Entladung der Formationen notwendigen Wert erreicht usf.

Beim Rh ist der beim Pd festgestellte erste der katalyt. Zers. undissoziierter Ameisensäure entsprechende Stromanstieg nicht zu beobachten. Beim Pt scheint der erste Stromanstieg dem ersten beim Pd auftretenden zu entsprechen. Grau plattiniertes Pt verhält sich dagegen ähnlich dem Rh. Erhöhung der Temp. von 18° auf 60° vergrößert in jedem Falle die Höhe der einzelnen Stromanstiege. Am Pd erfolgt merkwürdigerweise bei 60° der zweite Anstieg schwingungslos, die Schwingungen treten erst beim Abstieg auf. Ähnlich stromsteigernd wie Temp.-Erhöhung wirkt Zusatz von Na-Formiat zu schwefelsäurefreier Ameisensäure bei gewöhnlicher Temp. Bei sehr konz., Na-Formiat enthaltender Ameisensäure gelingt es, an rhodiniertem Pt selbst bei beträchtlichen Stromdichten das Potential innerhalb der Schwingungswerte auf sehr lange Zeit zu erhalten u. die elektrolyt. Oxydation der Ameisensäure auch im größeren Maßstabe bei einer um 1 V niedrigeren Spannung durchzuführen als am glatten Rh. Das gab die Möglichkeit an die Hand, genauer zu untersuchen, ob der elektrolyt. Vorgang im negativen u. im positiven Potentialgebiet beim Rh wirklich der gleiche ist; dies wurde bestätigt. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 561—68. Dresden.)

STAMM.

Philip H. Dowling, *Das Kontaktpotential zwischen der festen und der flüssigen Phase von Wismut.* (Vgl. C. 1925. II. 1257.) Bi wurde im Hochvakuum frisch dest. bei 400° entgast u. dann das Kontaktpotential bei einer Temp. knapp über 271° gegen eine Cu-Platte konstanten Potentials zu Bi_{fest}. → Bi_{fl} = —(0,015—0,025) V. gemessen. Die Ungenauigkeit dürfte nach Ansicht des Vf. auf Unterschieden der Kristallstruktur oder Restgaswrkkg. beruhen, nicht aber auf mangelnder Temp.-Konz. (Physical Rev. [2] 31. 244—50. Yale-Univ.)

R. K. MÜLLER.

J. N. Pearce und J. F. Eversole, *Untersuchung über die Potentiale und die Aktivitäten der Metalle in Zinkamalgalamketten.* (Vgl. RICHARDS u. Mitarbeiter, C. 1907. I. 1774. 1910. I. 2069; HULETT u. CRENSHAW, Journ. physical Chem. 14 [1910]. 175; HILDEBRAND, C. 1913. II. 487.) Die elektromotor. Kräfte von Zinkamalgalamkonzentrationsketten werden bei 18°, 25° u. 30° gemessen, unter Variierung der Amalgamkonz. in weiten Grenzen. Die Veränderung der freien Energie, des Wärmeinhalts u. der Entropie mit steigender Verdünnung wird berechnet, ferner die Aktivität von Zn u. Hg in den verschiedenen Amalgamen. Die Resultate werden in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. Zwischen den beobachteten u. den theoret. Potentialen bestehen Abweichungen, die mit fallender Zn-Konz. regelmäßig abnehmen u. bei unendlicher Verdünnung sich dem Werte Null nähern. Die Arbeit stellt eine Bestätigung der Resultate von RICHARDS u. FORBES dar. (Journ. physical Chem. 32. 209—20. State Univ. of Iowa.)

STAMM.

G. Tammann, *Zur Passivitätsgrenze in Mischkristallreihen.* Theoret. Überlegungen mit besonderer Berücksichtigung der Passivität u. Selbstpassivierung des Cr, der Passivierung von Fe-Atomen durch Cr-Atome u. der Lösungsgeschwindigkeit von W-Mo-Mischkristallen (vgl. auch TAMMANN, SOTTER, C. 1923. III. 608). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 151—56. Göttingen, Univ.)

BLOCH.

W. J. de Haas, G. J. Sizoo und J. Voogd, *Untersuchung über die Frage, ob graues Zinn supraleitend wird oder nicht.* (Vgl. SIZOO, DE HAAS u. KAMERLINGH ONNES, C. 1927. II. 1006.) Ausgangsmaterial: pulverisiertes graues Zinn, Korngröße 0,5—0,1 mm. Es waren keine Ablenkungen der Magnetnadel zu beobachten. Demnach wird graues Zinn auch bei den tiefsten angewandten Temp. nicht supraleitend. Graues Zinn hat eine kleinere D. als weißes Zinn. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 1227—29.) K. WOLF.

Richard Kuhn und Albert Wassermann, *Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern.* Vff. wollen untersuchen, inwieweit die angenehme Konstanz der Polarität eines Substituenten (geprüft wurden CH_3 , Cl, OH, CO_2H , NO_2 u. NH_2) im Benzolkern zu Recht besteht, u. kommen unter Verwendung einer Formel von FLÜRSCHHEIM: $p = (K_m + K_p)/2 K_u$, worin p die allgemeine Polarität, K_m u. K_p die elektrolyt. Dissoziationskonstanten des m - u. p -Substitutionsprod., u. K_u die Dissoziationskonstante der unsubstituierten Verb. bedeutet, zum Schluß, daß die Polarität eines Atoms oder einer Atomgruppe nicht eine konstante Größe ist, sondern in hohem Maße von der Natur der Verb. abhängt, in die das Atom oder die Atomgruppe eingeführt wird. Der „sterische Effekt“ der o -Substituenten äußerte sich bei den untersuchten Benzoesäuren, Phenolen u. Anilinen merkwürdigerweise stets im Sinne einer Erhöhung der Acidität. Die o -Effekte eines bestimmten Atoms oder einer Atomgruppe hängen außerordentlich von der Natur der ionisierenden Verb. ab, während die relativen Effekte verschiedener Atome u. Atomgruppen in den Reihen der Benzoesäure, des Phenols u. Anilins ganz ungleich ausfallen.

Die Dissoziationskonstante wird in der Arbeit in der Form von $-\log K$ angegeben, bei den Aminen entspricht $-\log K$ dem pH -Wert eines äquimolaren Gemisches von freier Base u. Hydrochlorid unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten. Die meisten Messungen von K wurden mit der Wasserstoffelektrode, die des Anilins, der Chloraniline u. der Benzoesäure mit der Chinhydronelektrode ausgeführt. Das Normalpotential der Chinhydronelektrode wurde für 50%ig. Methylalkohol (50 Vol. W. auf 50 Vol. CH_3OH) bei 18° bestimmt u. daraus von 15—25° errechnet. — Mittels einer besonderen Vakuumelektrode wurden von F. ZUMSTEIN die Dioxymbenzole in W. bei 20° gemessen, es ist $-\log K$ bei Brenzcatechin 9,85, bei Resorcin 9,81 u. bei Hydrochinon 10,35. In Korrektur der Werte von KUHN u. ZUMSTEIN (C. 1926. I. 2670) werden die Werte von $-\log K_1$ (K_1 = erste Dissoziationskonstante) errechnet für o -Phenylendiamin zu 4,47, für m -Phenylendiamin zu 4,88 u. für p -Phenylendiamin zu 6,08. In W. von 19° war $-\log K_1$ bei Salicylsäure 2,97, bei m -Oxybenzoesäure 4,06, bei p -Oxybenzoesäure 4,48, die zweite Dissoziationskonstante betrug als $-\log K_2$ ausgedrückt für W. von 19° für m -Oxybenzoesäure 9,93, für p -Oxybenzoesäure 9,32, während das äquimolare Gemisch von primärem u. sekundärem Natriumalicylat sich wie reine Lauge verhält, K_2 sich bei Salicylsäure also nicht messen läßt.

Die Säuredissoziationskonstanten betragen in W. bei 22° als $-\log K$ bei p -Aminophenol 10,30, bei m -Aminophenol 9,87 u. bei o -Aminophenol 9,71; die Basendissoziationskonstanten in W. von 21° als $-\log K$ bei p -Aminophenol 5,50, bei m -Aminophenol 4,17 u. bei o -Aminophenol 4,72. — Für Benzoesäure war in 50%ig. CH_3OH bei 20° $-\log K = 5,29$. — o - u. p -Chlorphenol lassen sich in W. nicht elektrometr. messen, ebensowenig auch die 3 Bromphenole u. p -Jodphenol, letztere 4 auch nicht in 50%ig. CH_3OH . — p -Jodphenol existiert außer der in der Literatur bekannten Modifikation vom F. 93° noch in einer zweiten vom F. 67°. Die beiden Formen sind durch Impfen ineinander überführbar. — In 50%ig. CH_3OH bei 20° ist $-\log K$ für o -Chlorphenol ca. 9,5, für m -Chlorphenol 9,71, für p -Chlorphenol 10,33 u. für Phenol 10,91. — Mit der Chinhydronelektrode gemessen ist in 50%ig. CH_3OH bei 21° $-\log K$ für o -Chloranilin 2,23, für m -Chloranilin 3,04, bei 22° für p -Chloranilin 3,57, bei 18° für Anilin 3,99. — Für o -, m - u. p -Nitroanilin wurde in W. von 25° die mol. Leitfähigkeit bei verschiedenen Konz. bestimmt. (Helv. chim. Acta 11. 3—30.) BEHRLE.

Richard Kuhn und Albert Wassermann, *Die Dissoziationskonstanten der Halogenbenzoesäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Messungen ergaben, daß durchweg nur die Stellung, nicht aber die Natur des Halogens die Dissoziationskonstante K der Benzoesäure beeinflusst. Nur die p -Fluorbenzoesäure scheint etwas schwächer zu sein als die anderen p -Halogenbenzoesäuren. — Die Bestst. von K (sowohl K_1 wie K_2) beruhen auf dem Prinzip der auf einen konstanten Neutralsalzgeh. u. eine bestimmte Alkoholkonz. reduzierten Dissoziationskonstanten. Um von den Unsicherheiten der Aktivitätskoeffizienten unabhängig zu werden, wurde K immer auf einen Geh. von

0,12 Mol. KCl pro l reduziert, welche KCl-Konz. in allen Fällen groß ist gegen die Konz. der Puffersäuren. Alle K_1 der Säuren wurden nach der Gleichung berechnet:

$$a_{\text{H}} = \frac{K_1}{f} \times \frac{[\text{Konz. der Puffersäure}] - [\text{H}^+]}{[\text{Konz. des Na-Salzes der Puffersäure}] + [\text{H}^+]}$$

worin f den Aktivitätskoeff. u. a_{H} die potentiometr. gemessene Wasserstoffionenaktivität, die gleich $[\text{H}^+]$ ist, bedeutet; eine Ausnahme von dieser Berechnungsart fand nur bei *o*-Fluorbenzoesäure statt, die von allen Säuren dieses u. der nachst. Ref. in W. die stärkste ist. Der mittlere Fehler bei K beträgt 0,02—0,03 im pH. Es wurde eine besonders handliche Form der *Chinhydronelektrode* verwendet (Abbildung).

Die *o*-Fluorbenzoesäure, F. 125,5°, u. *p*-Fluorbenzoesäure, F. 186°, wurden mit kleinen Abänderungen nach PATERNO u. OLIVERI (Gazz. chim. Ital. 12 [1882]. 85) hergestellt, die *m*-Fluorbenzoesäure, F. 123°, aus dem Diazopiperidid der *m*-Aminobenzenoesäure (WALLACH, HÄUSLER, LIEBIGS Ann. 243 [1888]. 219) durch Zers. mit 70%₁₀g. Flußsäure. — 268 × 10⁻⁵ Moll. *p*-Brombenzoesäure bzw. 125 × 10⁻⁵ Moll. *p*-Jodbenzoesäure lösen sich bei 17° ± 0,5° in 1 l 50%₁₀ig. Methylalkohol. — Es beträgt —log K für *o*-Fluorbenzoesäure bei 17° in W. 2,9, bei 17° in 50%₁₀ig. CH₃OH 4,18; für *m*-Fluorbenzoesäure bei 16° in W. 3,85, bei 17° in 50%₁₀ig. CH₃OH 4,85; für *p*-Fluorbenzoesäure bei 15° in W. 4,04, bei 16° in 50%₁₀ig. CH₃OH 5,12 u. bei 21° in 50%₁₀ig. CH₃OH 5,04. Alle folgenden Messungen sind in 50%₁₀ig. CH₃OH ausgeführt u. es beträgt —log K bei 18° für *o*-Chlorbenzoesäure (F. 139°) 4,15; bei 18° für *m*-Chlorbenzoesäure (F. 154°) 4,84; bei 18° für *p*-Chlorbenzoesäure (F. 236°) 5,00; bei 18° für *o*-Brombenzoesäure (F. 148°) 4,15; bei 18° für *m*-Brombenzoesäure (F. 156°) 4,87; bei 18° für *p*-Brombenzoesäure (F. 251°) 5,03; bei 17° für *o*-Jodbenzoesäure (F. 162°) 4,16 (bei 20° 4,20); bei 17° für *m*-Jodbenzoesäure (F. 186°) 4,85 u. bei 20° für *p*-Jodbenzoesäure (F. 266°) 5,00. (Helv. chim. Acta 11. 31—44.)

BEHRLE.

Richard Kuhn und Albert Wassermann, Über die Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde mit der Chinhydronelektrode gemessen. Es ist besonders vorteilhaft, möglichst neue Pt-Elektroden zu verwenden u. die Elektroden nicht mit Gas, sondern mit Alkoholflamme auszuglühen. Die Best. von K_1 von Terephthalsäure in W. gelang infolge der zu geringen Löslichkeit nicht, K_2 wurde bei 16° in W. als —log K_2 = ca. 4,8 ermittelt. Die verwendete Phthalsäure hatte F. 193°, die Isophthalsäure F. 333—334° (aus W.), während die Reinheit der Terephthalsäure mittels der Löslichkeit in 50-volumprozentigem CH₃OH geprüft wurde. Bei 16° ± 1° sind 559 × 10⁻⁶ Moll. Terephthalsäure pro l 50%₁₀ig. CH₃OH gel. — Es war in 50%₁₀ig. CH₃OH für Phthalsäure bei 18° —log K_1 = 3,76 u. —log K_2 = 6,76, $K_1:K_2$ = 1000; für Isophthalsäure bei 18° —log K_1 = 4,45 u. —log K_2 = 5,95, $K_1:K_2$ = 31; u. für Terephthalsäure bei 16° —log K_1 = 4,38 u. —log K_2 = 6,08, $K_1:K_2$ = 50. Es ist also für die Wechselwrkg. der beiden Carboxyle (aus dem Verhältnis $K_1:K_2$ zu ersehen) die *m*-Stellung durch ein Minimum ausgezeichnet. (Helv. chim. Acta 11. 44—50.)

BEHRLE.

Richard Kuhn und Albert Wassermann, Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren. I. Die Dissoziationskonstanten der Cyclohexandicarbonensäuren. Bei diesen Säuren ist das ausgesprochene Minimum der Wechselwrkg. der Substituenten bei der *m*-Verb. (vgl. vorst. Ref.) nicht mehr vorhanden, vielmehr nimmt die Intensität der Wechselwrkg. in der Reihenfolge *o*-, *m*-, *p*- ständig ab. Aus den $K_1:K_2$ -Koeffizienten kann man fernerhin auf die Entfernung der ionogenen Gruppen schließen, was mit Hilfe von Figuren verdeutlicht wird, die an Hand der Modelle von H. SACHSE für den Cyclohexanring beigegeben sind. Mittels dieser Figuren wird gezeigt, welche Konfigurationen auf Grund der $K_1:K_2$ -Werte verschiedenen *cis*- u. *trans*-Hexahydro-*o*- u. *m*-phthalsäuren zuzuerteilen sind. — Die K_2 -Werte der Hexahydroterephthalsäuren von W. A. SMITH (Ztschr. physikal. Chem. 25 [1898]. 193) wurden nicht bestätigt gefunden. — Die Hexahydro-*m*-phthalsäuren sind das erste Beispiel dafür, daß sich *cis*-ständige Carboxylgruppen schwächer beeinflussen können als *trans*-ständige. — Am Falle der Anhydridbildg. der *trans*-Hexahydro-*o*-phthalsäure wird klargestellt, daß es nicht statthaft ist, aus der Fähigkeit zur Ringbildg. Schlüsse auf die Konfiguration zu ziehen. Zugleich tritt hierbei die von SACHSE geforderte Beweglichkeit des Cyclohexanrings anschaulich zutage. Aus den Beobachtungen der $K_1:K_2$ -Werte wie auch aus dem Adsorptionsverh. (vgl. nachst. Ref.) zeigt sich allgemein, daß die Konfiguration der Hexahydrophthalsäuren zu erklären ist aus der Beweglichkeit des Cyclohexanrests u. dem Bestreben der Carboxylgruppen, sich möglichst weit voneinander zu entfernen.

Die katalyt. Hydrierung von 1 g *Terephthalsäure* gelang in Eg. mit H₂ u. Platin-oxyd u. lieferte 0,2 g *trans*- u. 0,1 g *cis*-Hexahydroterephthalsäure in reinem Zustand. Größere Mengen der *cis*-Hexahydrophthalsäure, F. 163°, wurden aus *trans*-Säure über die Dibromhexahydrophthalsäuren nach v. BAEYER (LIEBIGS Ann. 245 [1888]. 173) hergestellt. — Katalyt. Hydrierung von *Isophthalsäure* in Eg. mit H₂ u. Platin-oxyd lieferte viel *cis*-Hexahydroisophthalsäure u. wenig *trans*-Hexahydroisophthalsäure (F. 147°). Alle Messungen wurden mit der Chinhydronelektrode ausgeführt u. sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Dissoziationskonstanten der Hexahydrophthalsäuren in Wasser.

		$-\log K_1$	$-\log K_2$	$K_1 : K_2$
<i>ortho</i>	<i>cis</i>	4,34 (19°)	6,76 (19°)	267
	<i>trans</i>	4,18 (18°)	5,93 (19°)	56
<i>meta</i>	<i>cis</i>	4,10 (16°)	5,46 (16°)	23
	<i>trans</i>	4,31 (19°)	5,73 (19°)	26
<i>para</i>	<i>cis</i>	4,44 (20°)	5,79 (19°)	22
	<i>trans</i>	4,18 (16°)	5,42 (19°)	17

Dissoziationskonstanten der Hexahydrophthalsäuren in 50%ig. Methylalkohol.

		$-\log K_1$	$-\log K_2$	$K_1 : K_2$
<i>ortho</i>	<i>cis</i>	5,26 (18°)	8,20 (18°)	885
	<i>trans</i>	5,38 (18°)	7,31 (18°)	85
<i>meta</i>	<i>cis</i>	5,25 (17°)	6,83 (17°)	38
	<i>trans</i>	5,48 (19°)	7,40 (19°)	83
<i>para</i>	<i>cis</i>	5,59 (19°)	7,15 (19°)	36
	<i>trans</i>	5,32 (18°)	6,81 (18°)	30

(Helv. chim. Acta 11. 50—70.)

BEHRLE.

Richard Kuhn und Albert Wassermann, *Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren. II. Das Adsorptionsverhalten der Hexahydrophthalsäuren* (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Messung der Adsorption der Cyclohexandicarbonensäuren an Tierkohle aus wss. Lsg. bei Temp. zwischen 19 u. 22° wurde auf je 5 ccm W. je 4,170 mg Säure u. 5,300 mg Tierkohle angewandt. Die Resultate sind aus nachfolgender Tabelle ersichtlich:

		F.	Löslichkeit	K_1	% Säure adsorbiert
<i>ortho</i>	<i>cis</i>	190°	größer	$4,6 \cdot 10^{-5}$	29
	<i>trans</i>	215°	kleiner	$6,6 \cdot 10^{-5}$	24
<i>meta</i>	<i>cis</i>	162°	größer	$8,0 \cdot 10^{-5}$	24
	<i>trans</i>	147°	kleiner	$4,9 \cdot 10^{-5}$	27
<i>para</i>	<i>cis</i>	163°	größer	$3,6 \cdot 10^{-5}$	24
	<i>trans</i>	über 300°	kleiner	$6,6 \cdot 10^{-5}$	33

Weiterhin wurde die Adsorptionsisotherme für *Benzoessäure* für 20° gemessen, die nach der Gleichung von FREUNDLICH $x/m = a c^{1/n}$ (Capillarchemie, Leipzig 1922, S. 151) den Adsorptionswert $a = 0,289$ u. den Adsorptionsexponenten $1/n = 0,22$ errechnen läßt. Für *cis*- u. *trans*-Hexahydroorthophthalsäure sind die Adsorptions-exponenten nahezu ident., nämlich $1/n = 0,42$. Für a_{trans} wurde 0,132, für a_{cis} 0,142 gefunden. (Helv. chim. Acta 11. 70—79.)

BEHRLE.

Richard Kuhn und Albert Wassermann, *Die Konjugationsverhältnisse im Naphthalin*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde für 6 Naphthylendiamine K_1 u. K_2 , die H-Ionenaktivitäten für äquimolare Gemische von freier Base u. Monohydrochlorid bzw. von Mono- u. Dihydrochlorid, in 50%ig. CH₃OH gemessen u. die Ergebnisse in bezug auf die Strukturformel des Naphthalins diskutiert. Die Basizität der zweiten Aminogruppe im 1,4-, 1,8- u. 2,3-Naphthylendiamin ist zu klein, um potentiomet. gemessen werden zu können. Die Werte der Dissoziationskonstanten in einem Gemisch gleicher Volumteile W. u. CH₃OH sind in der folgenden Tabelle enthalten:

	F.	$-\log K_1$	$-\log K_2$	$-\log K_1 + \log K_2$
1,4-Naphthylendiamin . .	—	5,54 (21°)	—	> 4
1,5- „ . .	190°	4,07 (20°)	1,74 (19°)	2,33
1,8- „ . .	65,5°	4,29 (17°)	—	> 2,5
2,3- „ . .	195—196°	3,54 (21°)	—	—
2,6- „ . .	217°	4,93 (20°)	2,27 (21°)	2,66
2,7- „ . .	158°	4,55 (18°)	2,18 (17°)	2,37

(Helv. chim. Acta 11. 79—87. Zürich. Techn. Hochsch.)

BEHRLE.

M. Wolfke und W. H. Keesom, *Über die Änderung der Dielektrizitätskonstante von flüssigem Helium mit der Temperatur. Vorläufige Messungen.* Um die sehr kleinen Unterschiede in der DE. genau bestimmen zu können, wurde von einem der Vff. im physikal. Lab. der Techn. Hochsch. in Warschau eine neue Meßmethode ausgearbeitet. Diese Methode nebst App. wird beschrieben. Es handelt sich um eine Kompensationsmethode, wobei die Änderungen der DE. im Meßkondensator kompensiert werden durch meßbare Änderungen der Kapazität eines mittels Mikrometerschraube sehr fein einstellbaren Zylinderkondensators. Zwecks Messung der Änderung der DE. von fl. He mit der Temp. wurde das Glasgefäß mit dem Meßkondensator im Kryostaten mit fl. He gefüllt, während es selbst ganz in fl. He eintauchte. Zwei Tabellen bringen das Zahlenmaterial, das auch graph. dargestellt ist. Die Messungen deuten auf eine Diskontinuität im Verlauf der DE. mit der Temp. hin. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 1209—17. Leiden, Univ.) K. WOLF.

P. W. Bridgman, *Thermoelektrische Erscheinungen an Krystallen und allgemeine Ansichten über Elektrizität.* An einer bzgl. der Krystallorientierung diskontinuierlichen Fläche tritt eine Energieaufnahme u. eine „arbeitende EK.“ e_a auf, entsprechend der Peltierwärme; dagegen ist dort kein Potentialsprung, keine Doppelschicht u. darum auch keine „treibende EK.“ e_t . Beide Größen werden in ihrer Beziehung zu Strom i , Energie ΔE , Spannung ΔV u. Widerstand ΔR definiert durch $e_a = \Delta E/i$ u. $e_t = i \Delta R + \Delta V$ (OHMSches Gesetz). Die „arbeitende EK.“ ist im Inneren eines ungleich erhitzten Metalls zwischen 2 Punkten mit um dt verschiedener Temp. $= \sigma dt$, die „treibende EK.“ zwischen denselben Punkten $= -dt \int_0^t \sigma dt/t$; (σ = THOMSONsche

Wärme). Es wird die Bedeutung dieser Teilung der EK. für die Theorie der thermoelektr. Ströme erörtert. An der Grenzfläche zweier isotroper Metalle wird die ganze Peltierwärme zur Erhöhung der therm. Energie des Stromes aufgewendet; es kann auch hier kein Potentialsprung u. keine Änderung der nichtelektr. potentiellen Energie der Lage vorliegen. Die Annahme einer inneren Peltierwärme wird auf alle Metalle, auch die kub., ausgedehnt, sie wird als Funktion der Stromrichtung abgeleitet. (Physical Rev. [2] 31. 221—35. HARVARD-Univ.)

R. K. MÜLLER.

G. W. Schneider, *Widerstandsänderung von Wismut-Einkrystallen in einem longitudinalen magnetischen Feld.* Vf. untersucht systemat. die Änderungen des elektr. Widerstandes $\Delta r/r$ in Bi-Einkrystallen, die durch ein Magnetfeld H in der Richtung längs der Achse hervorgerufen werden. Es ergibt sich $\Delta r/r = A \cdot H^z$ (A Proportionalitätskonstante, z im Mittel ca. 1,8). Mit einem konstanten Magnetfeld von 3480 Gauß wird die Abhängigkeit des Widerstandes von der Krystallorientierung untersucht. Es werden Maxima bei 63° u. 80°, Minima bei 0°, 73° u. 90° gefunden, ohne daß ein Einfluß fehlender Rotationssymmetrie um die Vertikalachse entdeckt werden konnte. Der spezif. Widerstand ρ folgt der Symmetriebeziehung von VOIGT u. THOMSON, jedoch ergibt sich der Wert $\rho_{\text{par.}}/\rho_{\text{senkr.}}$ zu 1,26, also kleiner als aus den früheren Unterss. (Physical Rev. [2] 31. 251—59. Univ. of Iowa.)

R. K. MÜLLER.

C. H. Johansson, *Die Umwandlung im β -Messing und der Abmagnetisierungsverlauf der ferromagnetischen Metalle.* Die Umwandlung im festen Zustand des β -Messings wird durch das Auftreten von Wärmeschwingungen um Trägheitsachsen senkrecht der Symmetrieachsen des Zn-Atoms verursacht. Die gleichartigen Umwandlungen in den ferromagnet. Grundstoffen können ebenso auf das Auftreten von Wärmeschwingungen um Trägheitsachsen senkrecht der magnet. Achse des Atoms zurückgeführt werden. Das Atom ist für die magnet. Eigg. konstitutiv u. ihre magnet. Momente sind von den Wärmebewegungen unabhängig. Mischkrystalle zwischen schwach magnetisierbaren Metallen u. kleineren Mengen eines ferromagnet. Metalls

müssen schwach magnetisierbar sein. Die gitterkinet. Anschauung des Ferromagnetismus ist nicht als ein Gegensatz zum WEISSschen Gesetz zu betrachten. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 976—1008.) KALPERS.

G. P. Nyhoff und W. H. Keesom, *Isothermen zweiatomiger Gase und ihre binären Gemische*. 34. *Isothermen von Wasserstoff bei Temperaturen von 0° und +100°*. (33. vgl. C. 1926. I. 1778.) Zwei Tabellen im Original bringen das Zahlenmaterial. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 1278—80. Leiden, Univ.) K. WOLF.

W. H. Keesom und H. van der Horst, *Berichtigung zu der Arbeit „Der fundamentelle Spannungskoeffizient von Helium“*. (Vgl. C. 1928. I. 1008.) Der Wert 0,003 6612 muß korrigiert werden, da in dem Dampfapp. das Thermometerreservoir nicht gegen Strahlung von dem Boden oder gegen aufspritzende überhitzte Tropfen geschützt ist. Aus den diesbezüglichen Verss. ergibt sich: $\alpha_i \Pi_e = 0,003\ 6611$. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 1349.) K. WOLF.

C. H. Prescott jr. und W. B. Hincke, *Die wahre Temperaturskala von Kohlenstoff*. (Vgl. PRESCOTT JR., C. 1927. I. 681.) Das spektrale Emissionsvermögen ϵ von Achesongraphit für die Wellenlänge $660\ \mu\mu$ wird an einem röhrenförmigen Graphitwiderstandsofen mit durchlochter Wandung zwischen 1250 u. 2700° absol. gemessen. Die Ergebnisse lassen sich durch die Gleichung: $\epsilon = 0,984 - 5,8 \times 10^{-5} T$ darstellen. Durch Best. der Temperaturverteilung längs des Ofens wird das Verhältnis zwischen Widerstand u. therm. Leitfähigkeit bei mehreren Temp. gefunden. (Physical Rev. [2] 31. 130—34. California Inst. of Technology.) KRÜGER.

Herman E. Seemann, *Die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Quarzglas als Funktion der Temperatur*. Best. der Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas zwischen 235 u. 1225° absol. liefert die lineare Beziehung $K = 3,83 \cdot 10^{-6} T + 0,001\ 63$. In der Nähe von 1140° absol. tritt eine plötzliche Änderung von K ein. — Die Ergebnisse der Messung der elektr. Leitfähigkeit bestätigen die Formel von BIDWELL (Physical Rev. 8. 12 [1916]), u. weisen auf die Ggw. sowohl elektrolyt. als auch dielektr. Polarisation hin. Bei $\sim 1140^\circ$ wurden gewisse Eigentümlichkeiten bei der Polarisation beobachtet. Längeres Erhitzen auf Temp. etwas über 1143° verändert die Widerstandstemp.-Kurve. Die erhaltenen Werte sind:

Temp. (absol.) . . .	550	750	950	1150
Spezif. Widerstand .	$4,46 \cdot 10^9$	$2,09 \cdot 10^7$	$1,35 \cdot 10^9$	$2,69 \cdot 10^5$

(Physical Rev. [2] 31. 119—29. CORNELL Univ.)

KRÜGER.

William A. Bone, D. M. Newitt und C. M. Smith, *Gasverbrennung bei hohen Drucken*. IX. *Der Einfluß des Druckes auf die „Explosionsgrenzen“ von Gemischen entflammbarer Gase mit Luft etc.* (VII. vgl. BONE u. NEWITT, C. 1927. II. 1675.) Die Explosionsgrenzen von H_2 -Luft-, CH_4 -Luft- u. CO -Luftgemischen werden bei gewöhnlicher Temp. bei Anfangsdrucken bis 125 at, Gemische von CO mit 20,9% O_2 u. 79,1% He bzw. Ar bei 10 u. 50 at Anfangsdruck in sphär. Gefäßen untersucht. Mit steigendem Druck bleibt die untere Explosionsgrenze der H_2 - bzw. CH_4 -Luftgemische unverändert, während die obere Grenze heraufrückt, d. h. der Explosionsbereich erweitert sich; dabei nimmt in den CH_4 -Luftgemischen auch die Zeit bis zur Erreichung des Maximaldruckes in den Grenzgemischen zu. Der Explosionsbereich von CO -Luftgemischen verengt sich mit steigendem Druck erheblich, indem die obere Grenze immer mehr fällt u. die untere Grenze zunächst (bis 30 at) heraufrückt. Für die $CO + O_2 + He$ -Gemische ist diese Einengung viel geringer als für $CO + Luft$ bzw. $CO + O_2 + Ar$. Die etwas abweichenden Resultate von BERL u. WERNER (C. 1927. II. 24) — Vff. finden nur eine ganz schwache Andeutung der von jenen Autoren beobachteten Einschnürung der Grenzen von CH_4 - bzw. H_2 -Luftgemischen bei ~ 10 at — wird auf die verschiedene Art der Zündung u. Fortpflanzung der Flamme zurückgeführt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 117. 553—76.) KRÜGER.

E. Kordes, *Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen*. IV. Mitt. *Die Unabhängigkeit der eutektischen Gleichungen vom Druck*. (III vgl. C. 1928. I. 789.) Es wird gezeigt, daß die allgemeine eutekt. Gleichung: $(T_b - T_e) / T_b : (T_a - T_e) / T_e = a : b$ unabhängig vom Druck ist. Das trifft sehr wahrscheinlich auch für die Beziehung zwischen der eutekt. Temp. u. den Schmelztemp. der beiden Komponenten, wie auch zwischen letzteren u. der Konz. des Eutektikums zu. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 246—50. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatsforschung.) BLOCH.

K. H. Butler und **D. McIntosh**, *Molekulargewichtsbestimmungen und Löslichkeiten in flüssigem Chlor*. Von einigen 60 anorgan. Salzen wurde festgestellt, daß sie in fl. Chlor unl. sind. Ag, Cu, Zn u. As werden durch sd. Chlor nicht angegriffen; Al-Draht hingegen reagiert ziemlich leicht; Sn reagiert sehr heftig unter Feuererscheinung; S reagiert nicht; P reagiert explosionsartig; auch PCl_3 reagiert, u. Jod gibt eine heftige Rk. Es wurden die Mol.-Geww. folgender Verb. in fl. Cl untersucht: Chlf. , CCl_4 , SnCl_4 , S_2Cl_2 , POCl_3 u. Br_2 . Die ebullioskop. Konstante wurde zu ca. 1,73 bestimmt. Brom lieferte ein Mol.-Gew. von 100 anstatt von 160, woraus auf eine Dissoziation des Brommoleküls im fl. Cl geschlossen wurde; die Lsg. zeigte allerdings keine elektr. Leitfähigkeit. Für die Existenz einer Verb. zwischen Cl u. Br ließ sich kein Anhaltspunkt finden. Die latente Verdampfungswärme des Cl wurde zu 66,0 cal./g berechnet. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21 Sect. 3 [1927]. 19—26. Halifax, Univ.) LANGER.

Frederick H. Getman, *Über die Aktivität und die freie Verdünnungswärme einiger Cadmiumsalze*. Die Abhängigkeit der elektromotor. Kraft von der Konz. der Cd-Salze wurde bei 25° an folgenden Ketten gemessen: 1. $\text{Cd-CdCl}_2\text{-Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}$, 2. $\text{Cd-CdBr}_2\text{-Hg}_2\text{Br}_2\text{-Hg}$, 3. $\text{Cd-CdSO}_4\text{-Hg}_2\text{SO}_4\text{-Hg}$. Aus den erhaltenen Werten wurden die Aktivitätskoeffizienten von CdCl_2 , CdBr_2 u. CdSO_4 für den Konz.-Bereich von 0,001-molar bis zur Sättigung berechnet. Die freie Verdünnungswärme ΔF wurde errechnet nach der Formel: $\Delta F = 2 \times \Delta E \times 96500/4,182$, worin 4,182 das elektr. Wärmeäquivalent u. ΔE die Differenz der elektromotor. Kräfte zweier Ketten mit dem gleichen Cd-Salz in verschiedener Konz. bedeutet. Mit Hilfe der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung wurde aus den Wärmebeträgen der bzgl. Rkk. in den Ketten die Bildungswärme von CdCl_2 zu 93710 cal. (nach THOMSEN 93 240 cal.) u. die von CdBr_2 zu 74 759 cal. (nach OBLATA 74 700 cal.) berechnet. Die Werte der hier errechneten Aktivitätskoeffizienten wurden verglichen mit denen, die man aus Leitfähigkeits- bzw. Gefrierpunktmessungen für dieselben Salze erhält. (Journ. physical Chem. 32. 91—102. Stamford [Conn.], Hillside Lab.) STAMM.

W. Herz, *Verdampfungswärme und Molekelanzahl*. (Vgl. C. 1928. I. 663.) Die Quadratwurzeln aus den Verdampfungswärmen ändern sich mit der Temp. nahezu ebenso wie die Molekelanzahlen zu der Raumeinheit. Bei KW-stoffen u. Estern sind die Quadratwurzeln aus den Molekelanzahlen beim Kp. dividiert durch die Verdampfungswärmen ($\sqrt{Z}:L$) nahezu konstant. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 173—76. Breslau, Univ.) BLOCH.

George S. Parks und **William K. Nelson**, *Die Verdampfungswärmen von Isopropylalkohol und Äthylalkohol*. Als Mittelwert für die Verdampfungswärme des Isopropylalkohols beim Kp. (82,2°) wird gefunden: 161,7 cal./g (bestimmt für Isopropylalkohol von der Dichte D_{25}^{25} 0,78108, entsprechend einem Geh. von 99,90%). Die Messung der Verdampfungswärme von Äthylalkohol (D_{25}^{25} 0,78549, entsprechend einem Geh. von 99,86%) beim Kp. (78,4°) führt zu dem Mittelwert 208,7 cal./g. Die Bestst. wurden ausgeführt in einer in enger Anlehnung an AWBERY u. GRIFFITHS (C. 1925. I. 1766) zusammengestellten Apparatur; die Methode bestand im wesentlichen darin, daß dem Alkohol, der sich auf Siedtemp. befand, abgemessene Wärmemengen auf elektr. Wege zugeführt wurden, u. daß die auf diese Weise verdampfte Alkoholmenge kondensiert u. gewogen wurde. Die Resultate werden mit denen anderer Autoren krit. verglichen. (Journ. physical Chem. 32. 61—66. Stanford Univ., California.) STAMM.

Saburo Umino, *Die latente Schmelzwärme und Umwandlungswärme einiger Metalle*. Mit Hilfe des Differentialcalorimeters wurden die Wärmeinhalte von Mn, Tl, einiger C-Stähle mit 0,57%, 0,94% u. 1,16% C u. von Gußeisen mit 4,31% C u. 1,11% Si gemessen. Hieraus wurde die mittlere u. wahre spezif. Wärme berechnet u. die Wärmetönung der Umwandlung A_0 zu 9,72 Calorien bestimmt. Mn hat an seinen Umwandlungspunkten Wärmetönungen von 2,88 bzw. 4,53 Calorien, Tl an seiner Umwandlung eine solche von 0,60 Calorien. Die Schmelzwärmen von Mn, Tl u. Gußeisen betragen 64,8 bzw. 3,67 bzw. 46,63 Calorien. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 775—98. Sendai [Japan.]) LÜDER.

Thomas Bell und **Robert Wright**, *Die partiellen Dampfdrucke von Benzol-Toluol- und Benzol-Äthylbenzolgemischen*. Vff. beschreiben eine Methode zur Best. der partiellen Dampfdrucke von Benzol-Toluol- u. Benzol-Äthylbenzolgemischen. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1884—86. Glasgow, Univ.) BEREND.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

E. L. Lederer, *Über die vollständigen Lösungen der Fourierschen partiellen Differentialgleichung bei gegebenen Randwertbedingungen und deren Anwendungen insbesondere auf kolloidchemische Probleme*. Vf. gibt weitere Beispiele zu der mathemat.-physikal. Betrachtung (vgl. C. 1924. II. 2711) der Wärmeleitung, Diffusion, Quellung u. Entquellung (Austrocknung), speziell von *Seife*, unter Heranziehung einer großen Anzahl berechneter u. gemessener Zahlenwerte. (Kolloid-Ztschr. 44. 108—20.) WUR.

P. P. v. Weimarn, *Über allgemein anwendbare Methoden zur Herstellung faseriger Niederschläge beliebiger Substanzen und über die Struktur der Fasern, besonders der Cellulosefasern*. Vf. gibt unter Bezugnahme auf verschiedene seiner früheren Arbeiten (vgl. C. 1928. I. 1271) drei Methoden an, um jede feste Substanz, z. B. BaSO₄, als faserigen Nd. zu erhalten. Besonders eine der 3 Methoden, wegen deren Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen sei, wird am Beispiel der *Cellulose* genau beschrieben. (Ultramikrophotographien s. Original!) Diskussion der verschiedenen Ansichten über die Struktur der Cellulosefasern unter Berücksichtigung eigener Versuchsergebnisse. (Kolloid-Ztschr. 44. 163—166.)

N. v. Raschevsky, *Über die Größenverteilung kolloider Teilchen*. (Physical Rev. [2] 31. 115—18. — C. 1928. I. 887.)

WURSTER.

KRÜGER.

Wa. Krestinskaja und **W. Jakowlewa**, *Über die „Gewöhnungserscheinung“ bei der Koagulation eines Arsentrisulfidsoles unter Einwirkung von Bariumchlorid*. Die Erscheinung, daß ein Kolloid bei langsamem Zusatz eines Elektrolyten in gewissen Zeiträumen sich an einen Elektrolyten „gewöhnt“ u. man einer höheren Elektrolytkonz. zur Koagulation als der üblichen bedarf, wird am Beispiel der Koagulation des As₂S₃ mit BaCl₂ näher untersucht. Vff. fanden dabei, daß bei allmählichem Zusatz von BaCl₂-Lsg. die Ba⁺⁺ mit den Hydrolyseprodukten des As₂S₃ reagieren u. die Hydrolyse beschleunigen. Das entstehende BaS wird von As₂S₃ adsorbiert, wodurch sich die Konz. der Ba⁺⁺ in der Lsg. vermindert u. infolgedessen zur vollständigen Koagulation der Zusatz von mehr BaCl₂ notwendig ist. Ein weiterer Beweis für die Annahme der Vff. ist, daß bei HCl die „Gewöhnungserscheinung“ nicht beobachtet wird, da dieses bei der Koagulation die Beschleunigung der As₂S₃-Hydrolyse nicht fördern kann. (Kolloid-Ztschr. 44. 141—48. Pädagog. Inst., Leningrad.)

WURSTER.

S. Ghosh und **N. R. Dhar**, *Beziehungen zwischen Hydratation und Stabilität eines Sols und die anormale Koagulationswirkung des Fluorions auf einige Hydroxydsole*. Die Koagulation von k. u. h. dargestellten Ce(OH)₄- u. Th(OH)₄-Solen durch Cl', Br' u. J' ergab keinen Unterschied im Koagulationsvermögen dieser Ionen gegenüber der verschieden hergestellten Solen; auch bei Sn(OH)₄-Solen wirken Li⁻, Na⁻, K⁻, Rb⁻ u. Cs⁻-Ionen bei k. u. h. dargestellten Solen fast gleich. Bei einem in der Hitze dargestellten Fe(OH)₃-Sol ist dagegen der Koagulationswert der einwertigen Ionen, wie Cl', Br' u. J', merklich größer als bei den in der Kälte dargestellten Solen. Das F' besitzt das Koagulationsvermögen eines zweiwertigen Ions [gegenüber Ce(OH)₄, Th(OH)₄- u. Fe(OH)₃-Solen], wahrscheinlich weil es sich als F₂^{''} in Lsgg. befindet. — Vff. legen dar, daß das in der Kälte dargestellte Ce(OH)₄-Sol lyophiler Natur ist, u. doch bei der Koagulation keinen „Ionenantagonismus“ zeigt, dessen Erklärung durch FREUNDLICH u. SCHOLZ Vff. nicht billigen. Denn aus ihren Verss. schließen sie, daß der große Unterschied im Koagulationsvermögen verschiedener Ionen mit gleicher Valenz nicht mit dem Hydratationsgrad der Kolloidteilchen zusammenhängen kann. Auch sind stärker solvatisierte Kolloide nicht durchaus stabiler gegenüber Elektrolyten, als weniger solvatisierte. Ein Ion hat dagegen dann ein höheres Koagulationsvermögen als andere Ionen gleicher Valenz, wenn es imstande ist, den im Sol vorhandenen stabilisierenden Elektrolyten zu zersetzen. So ist das hohe Flockungsvermögen eines Alkalis gegenüber Fe(OH)₃ u. Cr(OH)₃ dem Umstand zuzuschreiben, daß OH' die stabilisierenden H⁺, Fe⁺⁺⁺ u. Cr⁺⁺⁺ verringert, bzw. ihre Dissoziation zurückdrängt durch Bldg. von H₂O, Fe(OH)₃ u. Cr(OH)₃. Vff. stellten durch Verss. auch fest, daß Na₂S ein hohes Koagulationsvermögen gegenüber dem ODÉnschen S-Sol besitzt, weil es die stabilisierend wirkende Pentathionsäure zu zersetzen vermag. — Vff. geben ferner eine Methode zur Best. der Basizität einer Säure an, dadurch gekennzeichnet, daß man den Koagulationswert ihres Anions als K- oder Na-Salz gegenüber positiv geladenen Solen bestimmt. (Kolloid-Ztschr. 44. 149—56. Univ. Allahabad, Indien.)

WURSTER.

J. Voigt und J. Heumann, *Die Herstellung schutzkolloidfreier, gleichteiliger Silberhydrosole*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 2048.) Die für die Darst. gleichteiliger Silberhydrosole geeignetsten Mengenverhältnisse werden zusammengestellt für das Arbeiten mit 0,001^o/_{ig}. Silberoxydls. Die Darst. gleichteiliger Silbersole mit bestimmter Teilchengröße aus 0,001^o/_{ig}. u. 0,005^o/_{ig}. Ag₂O-Lsg. gelingt nur mit Goldkeimen (Au_p) durch Red. mit Hydrazinhydratlsg. ohne Verwendung von Alkali. Der Alkalizusatz zu dem Reduktionsgemisch gibt Anstoß zu einer Pseudokembildung, welche die Wrkg. zugesetzter Keimmengen Au_p wie Ag_p illusor. macht. Diese Wrkg. des Alkalis (Na₂CO₃) ist so intensiv, daß sie die Darst. wohl charakterisierter Ag-Hydrosole ohne Hinzufügen von Au_p- oder Ag_p-Keimen gestattet. — Auch die Verwendung von Silbersubmikronen als Keime ermöglicht die Darst. von Silbersole mit bestimmter Teilchengröße u. gleichmäßiger Farbe (also wohl auch Form). Die Red. mittels Hydrazinhydrat ohne Alkalizusatz ist dafür Bedingung. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 140—50. Göttingen, Inst. f. anorg. Chemie.) BLOCH.

D. Nider, *Eine neue Methode zur Herstellung von kolloiden Goldlösungen. Qualitative und quantitative Bestimmung von sehr kleinen Goldmengen*. Durch Mischen von 10 ccm AuCl₃-Lsgg. mit einem Gehalt von ca. 0,000 01—0,0002 g Au mit 1 ccm 20^o/_{ig}. KOH u. 1 ccm 5^o/_{ig}. K₂HgJ₄-Lsg. + 1^o/_{ig}. KJ-Lsg. werden je nach der Konz. der Au-Lsgg. rosa bis blau gefärbte kolloide Au-Lsgg. erhalten. Zum Nachweis von geringen Mengen Au ist diese Rk. etwas empfindlicher als die SnCl₂-Rk. Die Methode kann auch quantitativ, maßanalyt. oder colorimet. ausgewertet werden; Metallsalze, die mit KOH Färbung oder Nd. geben, dürfen gleichzeitig nicht anwesend sein. Pt stört die colorimet. Best. Der Nd. ist frei von Hg u. Goldoxydul. (Kolloid-Ztschr. 44. 139—40. Chem. Lab., Univ. Athen.) WURSTER.

A. Gutbier und H. Weithase, *Kolloidsynthesen mit Hilfe von Titan(III)-chlorid*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1927. II. 1449.) Aus 1^o/_{ig}. Palladium-(2)-chloridls. wurde mit etwa 15^o/_{ig}. TiCl₃-Lsg. kolloides Pd hergestellt. Der *Palladiumtitan-(4)-oxydhydratpurpur* besteht aus kolloidem Titan-(4)-oxydhydrat, welches kolloides Pd adsorbiert hat. Das Kolloid ist gegen Säuren fast unempfindlich. Bei der Dialyse war nach 10 bis 12 Tagen das System gallertartig erstarrt; die Gallerten gaben bei weiter fortgesetzter Dialyse noch Cl-Ionen ab. Peptisieren ließen sich die Gallerten, wenn vor der Behandlung mit W. kurz mit konz. HCl überspült wurde. — Der Purpur zeigt die Erscheinung der *Thixotropie* (Erstarrung in Glasröhrchen zur Gallerte, die sich durch bloßes Schütteln wieder verflüssigen läßt, Wiederfestwerden nach einiger Zeit usw. vgl. SCHALEK u. SZEGVARY (C. 1924. I. 1329). — Die Bldg. des Kolloids erfolgt nach der Gleichung: Pd⁺⁺⁺ + 2 Ti⁺⁺⁺ = 2 T⁺⁺⁺ + Pd, die experimentell sichergestellt wurde. Durch Analogieschluß dürften auch die mit TiCl₃ erfolgten Kolloidsynthesen der übrigen Metalle sichergestellt sein als erfolgt nach: Au⁺⁺⁺ + 3 Ti⁺⁺⁺ = Au + 3 Ti⁺⁺⁺; Se⁺⁺⁺ + 4 Ti⁺⁺⁺ = Se + 4 Ti⁺⁺⁺; Cu⁺⁺⁺ + 2 Ti⁺⁺⁺ = Cu + 2 Ti⁺⁺⁺; Rh⁺⁺⁺ + 3 Ti⁺⁺⁺ = Rh + 3 Ti⁺⁺⁺; Bi⁺⁺⁺ + 3 Ti⁺⁺⁺ = Bi + 3 Ti⁺⁺⁺; Sb⁺⁺⁺ + 3 Ti⁺⁺⁺ = Sb + 3 Ti⁺⁺⁺. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 264—66. Jena, Univ.) BLOCH.

Richard Bradfield, *Über Faktoren, die die Koagulation kolloidalen Tones beeinflussen*. (Vgl. C. 1924. I. 18. 1640. 1928. I. 962.) Der Koagulationswert von kolloidalem Ton variiert stark bei geringfügiger Änderung 1. der H⁺-Konz., 2. der Konz. des Tonsoles, 3. der Natur u. des Ausmaßes der Austauschrrk., welche beim Vermischen des koagulierenden Agens mit dem Ton stattfinden. Die Wrkg. der H⁺-Konz. wird besonders merklich, wenn Austauschrrk. verhindert werden durch Anwendung von solchen Solen, die durch Elektrodialyse von austauschbaren Basen befreit sind. Bei der Koagulation in alkal. Medium finden wahrscheinlich zwei verschiedene aufeinanderfolgende Rkk. statt: Zuerst muß die Acidität des Tones selbst neutralisiert werden; die dafür erforderliche Basenmenge ist natürlich der Tonkonz. direkt proportional. Dann muß ein genügender Elektrolytüberschuß zugegeben werden, um den resultierenden Ca- oder K-gesätt. Ton zu koagulieren. Bei Verwendung von Ca(OH)₂ werden etwa 60% der insgesamt für die Flockung zugesetzten Menge für die Neutralisation verbraucht, bei KOH etwa 10%. Das kataphoret. Potential des K-Tones ist viel größer als das des Ca-Tones, u. eine größere Elektrolytkonz. ist notwendig, um beim ersten den krit. Punkt zu erreichen. Die Flockungswerte, die man mit neutralen K- oder Ca-Salzen erhält, sind prakt. unabhängig von der Solkonz. Mit Ca(OH)₂ ist die krit. Konz. eine direkte lineare Funktion der Solkonz.; mit KOH nehmen die entsprechenden Werte gleichfalls mit der Solkonz. zu, aber nicht annähernd so rasch wie bei Ca(OH)₂. Mit Gemischen der Basen u. ihrer Neutralsalze werden verwickelte

Kurven erhalten. (Journ. physical Chem. 32. 202—08. Univ. of Missouri, Columbia, Missouri.)

A. v. Buzágh, *Über die Kinetik der Peptisation*. (Vgl. C. 1928. I. 655.) Vf. verfolgte quantitativ die *Peptisation* von $Fe(OH)_3$ durch HCl, von *Humussäure* durch NaOH u. von *Berliner Blau* durch K-Oxalat. Die gewonnenen Peptisationskurven wurden mit den von W. O. OSTWALD u. H. SCHMIDT (C. 1927. I. 2044) bei der Peptisation von $Al(OH)_3$ mit Säuren gewonnenen verglichen, zusammen diskutiert u. mathemat. ausgewertet. Es zeigte sich, daß der zeitliche Verlauf der Peptisation einer autokatalyt. Rk. entspricht, u. sich durch die Gleichung $d x/d t = k(1 + c x)(1 - x)$ ausdrücken läßt, wo x die Zunahme der peptisierten Menge (diese = 1 gesetzt) u. k u. c Konstanten darstellen. Der Wert von k nimmt mit der Peptisationskonz. rasch zu; die Konstante c wird mit der Peptisatorkonz. immer kleiner u. nähert sich = 0, weshalb auch der Wendepunkt bei Zunahme der Konz. des Peptisators immer schwerer zu erkennen ist. Bei größerer Peptisatorkonz. gilt deshalb die einfache Gleichung der Rk. 1. Ordnung: $d x/d t = k(1 - x)$. — Die Messung der Zähigkeitsänderung während der Peptisation nach der Durchflußmethode ergab, daß die Zähigkeit des Systems bis zu einem Maximum zunimmt, dann rasch abfällt u. sich asymptot. einem Grenzwert nähert. Die größte Veränderung in der Zähigkeit findet statt, ehe die Peptisation weiter fortgeschritten ist, was Vf. damit deutet, daß dem Peptisationsvorgang zunächst ein Quellungs Vorgang vorausgeht. (Kolloid-Ztschr. 44. 156—62. Univ. Leipzig.) WUR.

R. A. Gortner, W. F. Hoffman und W. B. Sinclair, *Zur Kenntnis der Proteine und der lyotropen Reihen*. Vff. untersuchten das Peptisierungsvermögen von 0,5—2,0-n. Lsgg. von Li-Acetat, LiCl, NaCl, Na_2SO_4 , Na_3 -Citrat, Na_2HPO_4 , KF, KCl, KBr, KJ, K_2SO_4 , K_2 -Tartrat, $KCrO_4$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $ZnSO_4$, $As_2(SO_4)_3$ gegenüber den Proteinen des Weizenmehls. Es wurde gefunden, daß eine lyotrope oder HOFMEISTERSCHE Reihe der Anionen existiert, gekennzeichnet durch ein steigendes Peptisierungsvermögen in der Reihenfolge $F < SO_4 < Cl < Tartrat < Br < J$, ebenso eine allerdings weniger deutliche lyotrope Reihe der Kationen mit steigendem Peptisierungsvermögen in der Reihenfolge $Na < K < Li < Ba < Sr < Mg < Ca$. Die pH der Lsgg. ist ohne jeden Einfluß.

Das Peptisierungsvermögen der Alkalihalogenide sinkt mit steigender Salzkonz., während z. B. das von $MgCl_2$, $MgBr_2$, $SrCl_2$ - u. $CaBr_2$ -Lsgg. steigt. — Die „Proteinlöslichkeit“ ist nach den Versuchsergebnissen mit „Proteinpeptisierung“ gleichzusetzen. Da mittels einer $1/2$ -n. Lsg. von KF 13%, von KCl 23%, von KBr 36% u. von KJ 64% der Weizenmehlproteine ausgezogen werden können, kann man nicht annehmen, daß eines dieser Salze in der angegebenen Konz. ein chem. einheitliches Prod. liefert, das man als „Globulin“ bezeichnen darf. Auch die Bezeichnung „Hydrolyse“ bei der durch neutrale Salzlsgg. bewerkstelligten Peptisierung halten Vf. für unrichtig, da freie Amino- oder COOH-Gruppen nicht in größerer Anzahl als vor der Peptisierung nachgewiesen werden können. Vff. vertreten allgemein die Ansicht, daß man die meisten Eigg. der Proteinsysteme kolloidchem. erklären kann. (Kolloid-Ztschr. 44. 97—108. Univ. Minnesota, St. Paul, Minn., U. S. A.)

WURSTER.

P. Pawlow, *Über den Einfluß des Badvolumens auf die Quellungsgröße disperser Systeme*. Vf. machte Quellungsvers. mit Haut in wss. Lsgg. von HCl, NaOH, Tannin, sulfatierter Quebracho, Chromalaun u. $FeCl_3$, mit $Fe(OH)_3$ in NaOH verschiedener Konz. u. mit Tierkohle in CH_3COOH . Die Vers. ergaben, daß bei gegebener Lösungskonz. die Gallerten u. die Tierkohle in einem größeren Volumen stärker quellen als in einem kleineren. Da die Quellung durch die dipolare Wassermoll. anziehenden Oberflächenionen hervorgerufen wird, ist dieser Einfluß des Badvolumens dadurch zu erklären, daß in einem größeren Bade eine größere Anzahl von zur Verteilung zwischen den Ionen fähigen Wassermoll. vorhanden ist, u. daß bei einigen Systemen im größeren Volumen die oberflächendichte erheblicher ist als in einem solchen von kleinerem Volumen. Vf. überträgt dann diesen Einfluß des Volumens auf die Quellung der Gallerte, auf die Quellung der Solmicellen u. auf die Hydratation der Ionen in wahren Lsgg. (Kolloid-Ztschr. 44. 134—39. Odessa.)

WURSTER.

Georges Génin, *Die elektrischen Phänomene in kolloiden Lösungen*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 1157.) Die Ähnlichkeit der Gesetze der Elektroosmose mit denen der Elektrolyse wird durch die Unters. von PUGGARI an kolloidalem $Fe(OH)_3$ u. von MCELAING an Natriumoleat weiter bewiesen. (Rev. gén. Colloides 5 [1927]. 723—29.) WURSTER.

Ralph N. Traxler, *Die Einwirkung der Temperatur auf den Grad der Osmose*. Vf. studierte den Einfluß der Temp. auf den osmot. Druck von 2 Systemen: 1. von

reinem Pyridin, das von reinem W. durch eine dünne Kautschukmembran (0,3 bis 0,5 mm Dicke) getrennt war; 2. von einer $\frac{1}{2}$ -molaren wss. NaCl-Lsg., die von reinem W. durch eine Collodiummembran getrennt war. Die Versuchsanordnung wurde nach KAHLBERG (vgl. C. 1906. I. 1391) gewählt. Die Verss. mit Pyridin-W. wurden zwischen 5 u. 85° mit 10° Temp.-Intervall, die Verss. mit NaCl-Lsg.-W. zwischen 25° u. 65° durchgeführt. — Die Osmose steigt bei Temperaturerhöhung an u. ist bei Pyridin-W. — es wurden die passierten cmm bestimmt — zwischen 5° u. 25° pro 10° um 100%, zwischen 25° u. 45° um 50%, zwischen 45° u. 65° um 33% u. zwischen 65° u. 85° um 25–33% größer. — Bei NaCl-W. wurden die durchgewanderten mg NaCl zwischen 25° u. 65° pro 10° Temperaturintervall bestimmt. Die Verss. ergaben, daß anfänglich die Osmose des Salzes durch die Kollodiummembran mit erhöhter Temp. wesentlich größer ist, daß aber nach 30 Min. Dialyse der erreichte Gesamtgrad der Osmose bei allen Temp. prakt. derselbe ist. — Die bei den Verss. unter Mitarbeit von HUNTZICKER mit Pyridin-W. erhaltenen Ergebnisse werden theoret. diskutiert, wobei Vf. die Ansicht vertritt, daß W. ein Gemisch von H₂O („Hydrol“) u. dessen Polymeren (Dihydrol u. Polyhydrolen) darstellt. (Journ. physical Chem. 32. 127–41. Macalester College St. Paul, Minnesota.)

WURSTER.

Wilder D. Bancroft und Herbert L. Davis, *Osmotische Drucke konzentrierter Lösungen*. Zwei gleichwertige Gleichungen für die Beziehungen zwischen osmotischen Drucken u. Dampfdrucken: $P V_M = R T \ln p_0/p_1$ u. $P V_1 = R T N/n \ln p_0/p_1$ werden mathemat. abgeleitet u. die Ableitung im einzelnen theoret. begründet. Es werden die früheren Methoden der Best. des Vol. der Komponenten in einer Lsg. diskutiert, eine Berechnungsmöglichkeit für das spezif. Vol. des Lösungsm. gegeben, u. an den Beispielen des Bzl. u. Toluols die osmot. Drucke von deren idealen Lsgg. nach dem Ausdruck $(P + a/V^2)(V - b) = R T$ berechnet. (Journ. physical Chem. 32. 1–43. CORNELL Univ.)

WURSTER.

H. G. Grimm und H. Wolff, *Über die Zerlegung binärer Flüssigkeitsgemische durch Kieselgel*. Abhandlung I. Es werden drei Arbeitsmethoden zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen mit Hilfe von Kieselsäuregel angegeben: Tropf-, Destillations- u. Dampftrennungsmethode. Von diesen ist die Tropfmethode die einfachste u. wirksamste. Sie besteht darin, daß das zu trennende Flüssigkeitsgemisch langsam durch eine Schicht von Kieselsäuregel bestimmter Korngröße getropft wird. Die geeignetsten Dimensionen der Schicht u. die beste Korngröße wurden empir. ermittelt. Untersucht werden 1. Kieselsäuregele der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ludwigs-hafen: zwei engporige u. ein weitporiges Gel; 2. Fll.: CCl₄, A. u. Gemische von CCl₄ u. A. Als Ausgangsgemisch diente dasjenige mit 15,85 Gew.-% A. u. 84,15 Gew.-% CCl₄. Dieses Gemisch ist durch Dest. bei konstantem Druck nicht zu trennen. Bei den Verss. mit engporigem Gel wurden stets 40 g Gel benutzt; bei denen mit weitporigem Gel eine Gelmenge von 21 g, deren Schüttvol. gleich demjenigen von 40 g engporigen Gels gleicher Korngröße von 2–4 mm ist. Die Menge des angewandten Flüssigkeitsgemisches betrug etwas über 50 g. Tabellen u. graph. Darst. im Original. Es zeigt sich, daß der Trennungseffekt von Tropfverss. mit engporigem Gel mit der sehr viel größeren inneren Oberfläche bedeutend besser ist als mit weitporigem Gel. Die Wirksamkeit in der Reihenfolge grob < mittel < fein der Korngröße nimmt bei der gleichen Gelmenge erheblich zu. Variation der Anordnung des Gels u. der Form des Tropfrohrs ergibt, daß der Trennungseffekt zunimmt mit abnehmender Porengröße u. abnehmender Korngröße; daß ein Rohr von 13 mm Durchmesser günstiger ist als ein solches von 8 mm Durchmesser. (Ztschr. angew. Chem. 41. 98–105. Würzburg, Univ.)

K. WOLFF.

H. G. Grimm, W. Raudenbusch und H. Wolff, *Über die Zerlegung binärer Flüssigkeitsgemische durch Kieselgel*. Abhandlung II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreiben Trennungsverss., die mit verschiedenen Gemischen u. nach der gleichen Methode (der Tropfmethode) ausgeführt wurden. Angewandt wurden: 1. zwei engporige Kieselsäuregele, 2. Fll.: C₆H₁₂, C₆H₆, C₆H₁₄, C₆H₅CH₃, CHCl₃, CH₂OH, C₃H₇OH, CH₂Cl₂, C₅H₅N. Es wurde nach der Tropfmethode mit einem Rohr von 13 mm Durchmesser mit je 40 g des engporigen Gels der Korngröße 0,2–0,5 mm gearbeitet. Es wurden zunächst Trennungsverss. mit den 6 möglichen binären Gemischen von C₆H₁₂, CCl₄, C₆H₆ u. C₆H₅OH ausgeführt, die alle nahezu gleiche Kpp. aufweisen. Alle Ausgangsgemische hatten die Zus. 50 Mol.-% A + 50 Mol.-% B. Die 6 verschiedenen Gemische werden in ganz verschiedener Weise durch das Gel zerlegt. Der Trennungseffekt nimmt zu in der Reihenfolge: CCl₄ + C₆H₁₂; C₆H₆ + CCl₄; C₆H₆ + C₆H₁₂;

$C_2H_5OH + C_6H_6$; $C_2H_5OH + CCl_4$; $C_2H_5OH + C_6H_{12}$. Weitere Trennungsverss. wurden mit Gemischen von $CHCl_3 + CCl_4$, $C_6H_6 + C_6H_5CH_3$, $CH_2Cl_2 + CHCl_3$, $C_6H_6 + C_6H_{14}$, $C_6H_5N + C_6H_5CH_3$, $H_2O + HCOOH$, $H_2O + HCl$, $H_2O + HNO_3$ ausgeführt. Es ergibt sich, daß bei $CHCl_3 + CCl_4$ u. $C_6H_6 + C_6H_5CH_3$ ein deutlicher Trennungseffekt stattfindet; es wird jedesmal die Substanz mit dem niedrigeren Kp. stärker adsorbiert. — Es wurden ferner die Benetzungswärmen einer Anzahl reiner Substanzen an Kieselsäuregel gemessen. Für Gemische von A. u. CCl_4 wird die Abhängigkeit der Benetzungswärmen von der Zus. bestimmt. Die Trennungsverss. lassen erkennen, daß ein Parallelismus im Trennungseffekt u. im Gang der Benetzungswärmen vorliegt. Der Trennungseffekt ist um so größer, je größer die Differenz der Benetzungswärmen ist. (Ztschr. angew. Chem. 41. 104—07.)

K. WOLF.

Konstantin Skumburdis, *Über die Adsorption in Wasser gelöster Stoffe durch inaktive und aktive Kohlen*. Vf. führte Adsorptionsverss. an wss. Lsgg. von $\frac{1}{8}$ -n. Isoamylalkohol, 0,15-n. Isovaleriansäure, $\frac{1}{4}$ -n. Diäthylamin, 5% Rohrzucker, $\frac{1}{5}$ -n. Weinsäure, 0,15-n. Natriumisovalerianat, 1% Chininchlorhydrat, 1% Witte-Pepton, 1% Casein, Isoamylalkohol + Rohrzucker bzw. + NaCl an verschiedenen aktiven u. inaktiven Kohlen durch. Als Kohlensorten wurden verwendet Buchenholzkohle, Tierkohle, Carboraffin, Blutkohle u. Supra-Norit 5-mal, bei den Verss. mit Isoamylalkohollsgg. auch noch eine Reihe anderer Spezialkohlen. Es zeigte sich, daß die adsorbierenden Wrkkg. der Kohlen bei nichtkolloiden Stoffen insofern unabhängig von der Natur der Stoffe war, als die Reihenfolge der Kohlen dieselbe blieb; auch bei den kolloiden Stoffen war die Reihenfolge der Stoffe mit Ausnahme der Carbo medicinalis (MERCK) dieselbe. Die beste Adsorptionswrkg. zeigten von den aktiven Kohlen die Norite: Supranorit $4\times$ u. $5\times$, dann folgte Carboraffin. Die Adsorptionsverss. mit den gemischten Lsgg. ergaben dieselbe Stellung, z. B. der Zucker-Isoamylalkohollsgg. wie die des Alkohols allein. Die Bedeutung dieser Resultate für die Reinigung der Zuckersäfte wird hervorgehoben. (Kolloid-Ztschr. 44. 127—33. Techn. Hochsch. Berlin.) WUR.

M. Geloso und L.-S. Lévy, *Untersuchungen über selektive Adsorption*. Die Adsorption von Fe-Salzen an MnO_2 in Ggw. von $CuSO_4$ wurde untersucht u. zwar war den Lsgg. immer erst $CuSO_4$ zugesetzt u. dann das Fe-Salz zugegeben. Dabei zeigt sich, daß die Adsorptionskurven normal sind u. dem FREUNDLICHschen Gesetz gehorchen. Die Wrkkg. des $CuSO_4$ wird erst wahrnehmbar bei einer Konz. von mindestens 7 Mol-mg pro Liter. Bei geringen Konz. an $FeSO_4$ fällt die Adsorption des Fe mit steigender Konz. an $CuSO_4$, während bei höheren Konz. das $CuSO_4$ die Adsorption begünstigt. Das Fe scheint in diesem Falle bereits adsorbiertes Cu aus dem Nd. zu verdrängen. Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von zwei adsorbierbaren Stoffen wird die Verteilung derselben zwischen der fl. u. festen Phase durch die Ggw. des anderen Stoffes nicht verändert, nur der absolute Wert der Adsorption variiert. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 35—37.)

ENSZLIN.

Will C. Baker, *Die Adhäsion von Quecksilber an Glas*. Wird der Scheitel einer reinen Glaslinse ca. 0,2 mm unter das Niveau einer Hg-Oberfläche gesenkt, so drückt die am Glas haftende Luft zunächst das Hg herunter u. verhindert seinen Kontakt mit dem Glas; nach kurzer Zeit scheint jedoch der Flüssigkeitsdruck die Luft vom Scheitel der Linse wegzutreiben, u. ein glänzender Spiegel breitet sich über das Glas aus, wobei sich der Rand des Hg-Spiegels (der Kreis der äußersten Berührung zwischen Hg u. Glas) über dem allgemeinen Hg-Niveau befindet u. ein Meniscus entsteht, an dessen Rand das Hg um 1 mm oder mehr gehoben ist. Quantitative Unters. des Phänomens zeigt unter anderem, daß die Steighöhe des Hg mit zunehmendem Radius r des Berührungskreises abnimmt u. bei gleichem r kleiner ist, wenn die Linse allmählich in das Hg gesenkt, als wenn sie aus der Fl. gehoben wird. Aus dem Wert r , bei dem $h = 0$ wird, folgt für den Kontaktwinkel zwischen Hg u. der Glaslinse $\sim 147^\circ$. (Science 67. 74—76. Queen's Univ.)

KRÜGER.

W. Herz und Georg Scheliga, *Über die innere Reibung von Lösungen und Gemischen*. Jod, Naphthalin u. Phenanthren haben auf die innere Reibung organ. Lösungsmittel (Bzl., Toluol, CCl_4 , CS_2 u. Aceton) folgenden Einfluß: Mit steigender Konz. des gelösten Stoffes tritt stets eine wachsende Erhöhung der inneren Reibung auf. Steigt die Temp., so haben die prozentualen Erhöhungen ziemlich allgemein die Tendenz, zu fallen; nur bei den Jodlsgg. in CCl_4 u. CS_2 ist ein deutliches Anwachsen zu beobachten. Gewisse Erscheinungen sind für alle gelösten Stoffe u. alle Lösungsmmm. gleichartig, z. B. die steigende Erhöhung mit wachsender Konz., während andere Wrkkg. wie die Größe der Erhöhung, nach Lösungsm. u. gelöstem Stoff verschieden ausfallen. — Bei

gemischten Lsgg., solchen, die gleichzeitig Phenanthren u. Naphthalin enthalten, stimmen die inneren Reibungen bei Acetonlsgg. vollständig, bei Lsgg. in anderen Mitteln unter geringen Abweichungen mit den aus den inneren Reibungen der Einzelsgg. nach der Mischungsregel berechneten, additiven überein. — Bestst. innerer Reibungen von Flüssigkeitgemischen (Bzl.-CS₂ u. Toluol-CS₂) ergaben in allen Fällen negative Abweichungen von der Mischregel u. zwar in wesentlich höherem Maße als nach den früheren Literaturangaben zu erwarten war. Bei höherer Temp. werden die Unterschiede zwischen gefundenen u. berechneten Werten geringer. — Beim Gemisch Bzl.-Toluol 1:1 ist entsprechend der größeren chem. Verwandtschaft die Abweichung von der Additivität erheblich geringer. Bei 20%_{ig}. Jodlsgg. in einem Bzl.-CS₂-Gemisch könnten, trotzdem der Unterschied zwischen den berechneten u. gefundenen Werten nur klein ist, wie bei den Lösungsmittelgemischen selbst, die gefundenen inneren Reibungen kleiner sein als die berechneten.

Innerer Reibungen von sterischen Isomeren in Lsg. Bei Lsgg. von *Fumar-*, *Malein-* u. *Bernsteinsäure* in 80%_{ig}. A. liegt die innere Reibung über der des Lösungsm.; die größte Steigerung zeigt die Fumarsäure, Malein- u. Bernsteinsäure rufen etwa die gleiche Exaltation hervor. Die doppelte Bindung spielt also in dieser Hinsicht keine Rolle, deutlich aber ist der Einfluß der cis- u. trans-Stellung. — Die Viscositäten der *Wein-* u. *Traubensäure*lsgg. in W. sind im allgemeinen verschieden. Bei den höheren Konz. liegt bei allen Temp. die innere Reibung der akt. Form über derjenigen der Racemform; dagegen ist bei der geringsten Konz. das Verhältnis bei 20° zwar noch das gleiche, bei 40° sind beide Viscositäten gleich, bei 60° ist die der Traubensäurelsg. größer als die der Weinsäurelsg. — Bei den wss. Lsgg. von *l-* u. *d l-Äpfelsäure* sind Unterschiede der Viscositäten kaum mehr zu konstatieren. — Es wurde noch die Viscosität der wss. Lsgg. zweier Salze studiert, von denen das eine (MgCl₂) bei der Versuchstemp. ein ausgesprochen krystallwasserhaltiges ist, während das andere (NaCl) kein Krystallhydrat bildet. In beiden Fällen nehmen die inneren Reibungen mit wachsendem Wassergeh. ab, aber die Abnahme ist graduell verschieden. Der Gang der inneren Reibung läßt sich für die NaCl-Lsgg. angenähert durch die Gleichung $1/x = 693,4 y^{2.2184}$ darstellen, worin x die Molzahl W., y die innere Reibung bedeuten, für MgCl₂-Lsgg. ist aber die Gleichung $1/x = 0,4529 y^{0.9187}$ nicht brauchbar. (Ztschr. anorg. allg. Chem. 169. 161—72. Breslau, Univ. BLOCH.)

W. Westwater, H. W. Frantz und J. H. Hildebrand, *Der innere Druck von reinen und gemischten Flüssigkeiten*. (Vgl. HILDEBRAND, C. 1921. III. 580.) Mit einem nach dem Prinzip eines Thermometers mit konstantem Vol. konstruierten App. wird der innere Druck $T \cdot (\partial p / \partial T)_v$ von Heptan, Aceton, CCl₄, Bzl., CS₂, Äthylenchlorid, Äthylenbromid u. Bromoform, sowie von verschiedenen äquimolaren Mischungen dieser Fl. bei 20°, 25°, 30° u. 35° bestimmt. $(\partial p / \partial T)_v = \gamma$ ist nur eine Funktion des spezif. oder Molalvol. v . Für jede reine Fl. ist $v^2 T_1 \gamma = \text{const} = a$ ($T_1 = \text{Temp.}$, bei der p 1 at beträgt). Die γ -Werte für die Gemische sind kleiner als das arithmet. Mittel, kleiner als die nach der Formel von BIRON (C. 1912. II. 2008) berechneten Werte, u. lassen sich mit Ausnahme einiger Gemische von CS₂, Aceton u. Äthylenchlorid bis auf 1—2% genau durch die Beziehung $\alpha = (a_1 a_2)^{1/2}$ darstellen; noch geringere Abweichung ergibt sich, wenn man γv als additiv betrachtet. Die nach der Gleichung $\alpha = \beta \gamma$ ($\alpha = \text{Ausdehnungskoeffizient}$) berechnete Kompressibilität β der Fl. stimmt in den meisten Fällen mit den direkt bestimmten Werten befriedigend überein. (Physical Rev. [2] 31. 135—44. Univ. of California.) KRÜGER.

S. Liepatow, *Über Viscosität und Hydratation*. III. *Die Kinetik der Synäresis*. (II. vgl. C. 1927. I. 2717.) Vf. untersuchte die Kinetik der Synäresis von reinem Geraninöl u. den Einfluß von A., der in diesem Falle die Aggregation der Teilchen besonders begünstigt. Vf. sieht die Synäresis als Endzustand einer Gallerte an, bei dem sich die hydratisierten Teilchen unter Abscheidung von Fl. zu neuen Komplexen vereinigt haben. — Bei der Durchführung der Verss. wurden 25 ccm der bei 60° hergestellten Lsg. warm in Glaszylinder von 40 ccm Inhalt gegossen, erstarren gelassen u. die Synäresisfl. abgegossen. Temp. u. Konz.-Zunahme steigert die Geschwindigkeit der Synäresis; ebenso steigert A. die Synäresisgeschwindigkeit (Zusätze von 0—4%). — Die aus den Verss. berechnete Hydratation stimmt annähernd überein mit der aus der Viscosität nach HATSCHKE berechneten. Für die Hydratation der Geraninteilchen ergibt der Vers. den Wert 41,7, die Theorie 46,0. (Kolloid-Ztschr. 43 [1927]. 396—400. Wiss. Lab. Textiltrust, Iwanowo-Wosnesensk.) WURSTER.

Karl Schultze, *Über Capillarität*. IX. (VIII. vgl. C. 1927. II. 395.) Vf. schuf

Symbole für die wesentlichen Strecken u. Änderungen in einem Capillarsystem, sog. „Capillarradikale“, u. benutzt diese zur Aufstellung einer *Capillarformel*; Verss. von BECHHOLD u. PUKALL werden besonders hinsichtlich der Flüssigkeitsverteilung in den fraglichen Systemen auf diese Weise beispielsweise formuliert u. damit gekennzeichnet. (Kolloid-Ztschr. 44. 120—27. Hygien. Staatsinst. Hamburg.) WURSTER.

B. Anorganische Chemie.

J. R. Partington und **H. E. Wallson**, *Pyrophosphate des Natriums*. Außer den Salzen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (durch Erhitzen des bei 110° vom Krystallwasser befreiten Na_2HPO_4 auf Rotglut dargestellt) u. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (durch Einw. von Eg. auf $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. Fällen durch A. dargestellt) haben SALZER (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 232. 395. 1894) u. später GIRAN (Compt. rend. Acad. Sciences 134. 1499. 1902) das Salz $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ u. GIRAN (l. c.) das Salz $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ dargestellt. Vff. haben die Verss. von GIRAN wiederholt u. bestätigen ihre Ergebnisse bis auf einige kleinere Abweichungen. Das nach den Angaben von SALZER durch Vermischen der Lsgg. von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ u. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. rasches Eindampfen aus dem sd. h. Filtrat sich ausscheidende Salz hat die Zus. $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (bei langsamem Eindampfen scheidet sich bisweilen das Salz $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ aus); beide gehen bei 100° in $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über. Das nach GIRAN (l. c.) durch mehrstd. Erhitzen von 1 Teil $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit 6—8 Teilen $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ auf 100° u. Ausbreiten der Paste zwischen 2 porösen Platten dargestellte $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ läßt sich nicht vollständig von $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ befreien; es läßt sich leicht pulversieren u. ist sehr zerfließlich. Das Salz $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verliert durch einstd. Erhitzen auf 170 — 190° das Krystallwasser, das wasserfreie Salz wandelt sich dann durch einstd. Erhitzen auf 300° in das Salz $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$ um, das GIRAN als Natriumdipyrophosphat auffaßt, dessen Eigg. aber mehr auf ein polymeres Metaphosphat hindeuten. — Zur Darst. der *Pyrophosphorsäure* empfehlen Vff. die von A. GEUTHER (Journ. prakt. Chem. [2] 8. 359) angegebene Einw. von POCl_3 auf H_3PO_4 , das seinerseits durch Oxydation von rotem P mittels HNO_3 , vorsichtiges Eindampfen des Reaktionsprod. in einer Pt-Schale bei 180° u. Abkühlen in einem mit einer Kältemischung umgebenen Vakuumexsiccator in Form sehr reiner Krystalle gewonnen wird. (Chem. News 186. 97—100. London, Univ.)

BÖTTGER.

Ulrich Hofmann, *Über Graphitsäure und die bei ihrer Zersetzung entstehenden Kohlenstoffarten*. (Vgl. K. A. HOFMANN, U. HOFMANN, C. 1927. I. 869; KOHLSCHÜTTER, HAENNI, C. 1919. I. 697; RUFF, MAUTNER u. EBERT, C. 1928. I. 171.) *Graphitsäure* mit 57% C, 1% H u. 0,3% Asche, aus reinem Ceylongraphit u. H_2SO_4 , HNO_3 u. KClO_3 hergestellt, ist nach den Ergebnissen der (gemeinsam mit K. Herrmann durchgeführten) Röntgenunters. krystallin. Sie gibt ein charakterist. scharfes Röntgenbild, das von dem des Graphits verschieden, wenn auch diesem ähnlich ist. Beim therm. Zerfall findet Umordnung der C-Atome statt, soweit diese nicht als CO oder CO_2 entweichen. Das lockere kohlige Prod. (Kohlenstoff I) ist beginnend krystallin, aber vom Graphit außer durch die sehr geringe Krystallitgröße durch engere Lage der Interferenzlinien (0 0 2) u. (1 1 1) u. demgemäß weiteren Abstand der Sechseckebenen verschieden. Durch starkes Pressen wird das Präparat dichter u. für die Röntgenaufnahme geeigneter, ohne Änderung der Interferenzlinien. — Wird die Graphitsäure unter Druck therm. zers., so wird das entstehende Kohlenstoffprod. deutlicher krystallin (Kohlenstoff II) u. kommt im Röntgenbild einem bei 900° gebildeten Glanzkohlenstoff sehr nahe. Doch liegen auch hier die Interferenzlinien (0 0 2) u. (1 1 1) enger. — Wird die Graphitsäure unter 60%ig. H_2SO_4 bei 150° zers., so schreitet die krystalline Entw. des entstehenden C (Kohlenstoff III) weiter bis etwa zur Anordnung des Retortengraphits. — Diese von der Graphitsäure abgeleiteten C-Arten unterscheiden sich von Glanzkohlenstoff u. Retortengraphit durch auffallende Schärfe der Interferenz [3 1 0] der Netzebenen senkrecht zur Sechseckebene, woraus folgt, daß die Krystallite in Richtung der Sechseckebene besser ausgebildet sind als senkrecht hierzu. Die Krystallite sind demnach blättchenartig entwickelt, während sie beim Glanzkohlenstoff u. beim Retortengraphit nach den drei Raumrichtungen etwa von gleichen Dimensionen sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 435—41. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

BLOCH.

Fr. Frowein, *Das System $K_2\text{Ca}/\text{Na}_2/(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$* . (Vgl. FROWEIN, VON MÜHLENDAHL, C. 1927. I. 1353.) Aus Anlaß der Unters. der Konversion von KCl mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei Ggw. von NaCl wurden die Isothermen der Zweisalzsysteeme $K_2\text{Ca}/(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$

u. $\text{Na}_2/\text{Ca}/(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 0° u. 20° bestimmt. Es wurde festgestellt, daß sowohl *Kaliumnitrat* die Löslichkeit des *Calciumnitrats* erhöht, als auch Calciumnitrat die Löslichkeit des Kaliumnitrats. Das krystallwasserreiche Calciumnitrat verursacht eine Durchkrümmung der Kurven, die beiden anderen krystallwasserfreien Salze tun das nicht. Auch die Dreisalzpunkte des Systems $\text{K}_2/\text{Ca}/\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 0° u. 20° wurden festgelegt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von BARBAUDY (C. 1923. III. 1205) bei 30° konnte bei 0° u. 20° als Bodenkörper kein anderes Hydrat des Calciumnitrats als das Vierhydrat festgestellt werden. Auch Mischkrystalle wurden nicht gefunden. — Es wird vorgeschlagen, bei *Mehrsalzsyste-men* nicht mehr von Löslichkeitsverdrängung zu sprechen, sondern nur von Löslichkeitsbeeinflussung. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 336—44. Walsrode, Wolff & Co.) BLOCH.

Curt Mückenberger, *Versuche zur Gewinnung von Ammoniumphosphaten aus sekundären und tertiären Calciumphosphaten*. Die Technik ist bestrebt, den Verbrauch von Schwefelsäure zum Aufschluß mineral. Phosphate einzuschränken. In dieser Richtung bewegen sich auch nachfolgende Unterss., bei welchen die Verwendung höherer Temp. u. Drucke ein weiteres betontes Ziel ist. — 1. *Löslichkeit von Tricalciumphosphat in Phosphorsäure*. Bei höherer Temp. unter Druck lassen sich beide bei nur ganz geringem Überschuß von Phosphorsäure umsetzen nach: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 \text{CaHPO}_4$; das Gleichgewicht wird erreicht, wenn ein erheblicher Prozentsatz bis zum wasserlöslichen Dicalciumphosphat aufgeschlossen ist. — 2. *Aufschlüsse von Tricalciumphosphat mit Phosphorsäure unter Zusatz von Ammoniumsulfat*. Der Zusatz von Ammoniumsulfat bei der Rk. nach 1. begünstigt die Bldg. wasserlöslicher Phosphate, nämlich von Ammoniumphosphat. Bei einem Überschuß von 40% Phosphorsäure ist der Umsatz in wasserlösliche Phosphate prakt. vollständig. Er erfolgt entsprechend der Gleichung: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$. Ammoniumsulfat allein oder Ammoncarbonat bzw. Gemische beider sind nicht in stande, die Löslichkeit des wl. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ soweit zu erhöhen, daß sich als Bodenkörper CaSO_4 oder CaCO_3 in größerem Maße bilden können. — 3. *Aufschluß von Tricalciumphosphaten mit sauren Ammonophosphaten*. Durch Diammoniumphosphatlg. wird Ca_3PO_4 in ganz geringem Maße aufgeschlossen, während das stärker saure Monoammoniumphosphat, das in Lsg. erheblich dissoziiert ist, einen Umsatz zu Dicalciumphosphat bewirkt. — 4. *Umsatz von Dicalciumphosphat mit NH_3 u. CO_2* . Der Umsatz von CaHPO_4 mit Ammoniumcarbonat ergibt als Bodenkörper CaHPO_4 , CaCO_3 , bisweilen auch $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ u. Kalk u. ist nicht als einfache Rk., die einer Gleichung entspricht, aufzufassen; es treten vielmehr unter den gewählten Bedingungen mehrere Rkk. zu gleicher Zeit ein, die schließlich zu einem Gleichgewicht zwischen einer ammoniakal. Lsg. von Ammoniumphosphat u. unverändertem CaHPO_4 , Ca_3PO_4 , CaCO_3 u. Spuren von Kalk führen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 81—95. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) BLOCH.

Kurt Schroeter, *Über die Umwandlung des Austenits in Martensit durch flüssige Luft*. Die von OSMOND beobachtete Umwandlung des Austenits in Martensit beim Eintauchen in fl. Luft wurde vom Vf. an einem KRUPPSchen *Manganstahl* mit $1,89\%$ C u. $2,22\%$ Mn durch die magnet. Umwandlung beim Abkühlen in fl. Luft untersucht. Außerdem wurde die magnet. Sättigung nach der Isthmismethode vor u. nach dem Eintauchen in fl. Luft gemessen. Die Steigerung der magnet. Sättigung läßt ersehen, daß sich von einem in der ölgehärteten Probe befindlichen Austenit ein größerer Prozentsatz umwandelt als in einer wassergehärteten. Auch bei 25% ig. Nickelstahl trat Magnetismus bei Abkühlung in fl. Luft auf. Die Umwandlung des Austenits in Martensit geht also während der Abkühlung auf die Temp. der fl. Luft vor sich, nicht beim Wiedererwärmen auf Zimmertemp. Das von BENEDICKS bei der Wiedererwärmung beobachtete Klingen dürfte allein mit der Bldg. von Rissen in Verbindung stehen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 157—60. Freiberg, Eisenhütten-Inst. der Sächs.-Bergakademie.) BLOCH.

Alfons Krause, *Über Ferriacetate*. Unters. des Systems *Ferrihydrogel-Essigsäure* bei 20° . — Die Einw. der Essigsäure auf das Ferrihydrogel (enthaltend etwa $7,5\%$ Fe_2O_3) ist ein typ. Beispiel einer verzögerten chem. Rk. (ZSIGMONDY). Mit zunehmender Essigsäurekonz. im Sol beobachtet man der Reihe nach Sorption (Chemo-, Ad- u. Absorption), Peptisation u. chem. Rk. Die Sorption hat period. Verlauf, der durch aufeinanderfolgende Maxima u. Minima gekennzeichnet ist. Bei einer Acidität von $0,069$ -n. Essigsäure ($\text{pH} = 3,05$) zeigt sich ein Sorptionsminimum. Die Peptisation des Ferrihydrogels tritt gleichzeitig mit der Sorption (Absorption)

auf u. ist am stärksten bei einer Acidität von 0,035 bis 0,153-n. Essigsäure (von p_H etwa 3,2 bis 2,8). Bei einer Normalität von 0,79-n. wird vollständige Peptisation erreicht. Die elektrolytbildende Wrkg. der Essigsäure beginnt oberhalb 0,79-n., vielleicht schon oberhalb 0,395-n.; die Umwandlung des kolloiden in kristalloides Ferriacetat geht deutlich hervor aus der dabei auftretenden koagulierenden Wrkg., der Farbänderung der Lsgg., der Änderung der Capillarisierungszahl u. der zunehmenden Oberflächenspannung der Lsgg.; oberhalb der Normalität 1,58 ist eine weitere Elektrolytldg. fraglich. — Von allen Trockenrückständen der Hydrosole hat der Trockenrückstand des Sols von der Acidität 0,069-n. Essigsäure überhaupt den kleinsten Essigsäuregeh. Oberhalb der Normalität 0,069 ändert sich die chem. Zus. der Trockenrückstände der Sole derart, daß mit zunehmender Solacidität das Verhältnis CH_3COO/Fe stetig wächst. Bei einer Normalität von 1,58 bildet sich das *Monoacetat*, bei 11,56-n. das *Biacetat*, bei 14,45-n. das *Triacetat* der *Hexaacetatoferribase*. Das Monoacetat ist wahrscheinlich die einzige chem. Verb. im System Ferrihydrogel-Essigsäure. — Sämtliche Ferriacetate (Trockenrückstände der Hydrosole) sind unbeständig, sie verlieren an der Luft Essigsäure; eine Ausnahme hiervon macht nur der als Trockenrückstand des Sols von der Acidität 0,069-n. Essigsäure ($p_H = 3,05$) erhaltene. Bei $p_H = 3,05$ liegt der isoelekt. Punkt des Ferriacetats. Die Dissoziationskonstante der *Acetatoferribase* hat schätzungsweise die Größenordnung 10^{-13} . — Zwecks analyt. Best. der Essigsäure wurden die vorgeschlagenen Methoden verglichen u. Angaben hinsichtlich der Best. kleiner Mengen gemacht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 273—92; Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A. 1927. 237—72. Poznań-Posen, Inst. f. Pflanzenphysiol. u. Agrikulturchem. d. Univ.)

BLOCH.

G. Tammann und **K. Bochow**, *Über die Einwirkung von Säuren auf Metalle unter erhöhtem Druck*. Die Einstellung des sich mit der Zeit nicht mehr ändernden Druckes bei Einw. von Säuren auf Metalle könnte darauf zurückgeführt werden, daß das unter H_2 -Entw. sich lösende Metall von einer Wasserstoffschicht umkleidet wird, welche die Berührung von Metall u. Säure verhindert. Andererseits ist es auch möglich, daß das Metall sich mit H_2 belädt u. daß hierbei sein Potential so edel wird, daß die Säure auf das Metall nicht mehr einwirkt. — Um hierüber Aufklärung zu erlangen, wurden bei Vers. der Einw. von Zn, Al, Fe u. Cd auf 1-molare H_2SO_4 oder 1-molare HCl u. von Mg auf 0,1-molare H_2SO_4 die Drucksteigerung durch H_2 -Entw., die Potentiale des Metalls u. der Widerstand zwischen Metall u. Elektrolyt gemessen u. zwar in dem Zustande des Metalles, in welchem es nicht mehr erheblich aus der es umgebenden Säure entwickelt. Es wurde gefunden, daß der Grund für die Verzögerung der H_2 -Entw. an Metallen durch Wachsen der H_2 -Konz. entsprechend der Zunahme des Druckes in einer Veredelung des Metalls durch H_2 , der in das Metall eindringt, zu suchen ist. Diese Veredelung wird aber in kurzer Zeit wieder rückgängig, nachdem sich nach Aufheben des Druckes eine geringe H_2 -Konz. hergestellt hat. — Der bei Einw. von Säuren sich herstellende Enddruck ist wohl schwerlich als Gleichgewichtsdruck anzusprechen, weil der Nachweis nicht erbracht ist, daß Zn durch Erhöhung der $[H]$ in der Mischung eines Zn-Salzes u. einer Säure als veredeltes Zn, beladen mit H_2 , gefällt werden kann, u. weil die sich einstellenden Drucke unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Proben verschiedene Enddrucke ergeben, die besonders durch Ggw. edlerer Metalle sich stark erhöhen. Die von IPATIEW (C. 1909. II. 334. 1926. II. 1624) beobachtete geringe Zinkfällung bei 350° könnte auch auf eine Red. des Zn(OH)₂ durch H_2 zurückgeführt werden, brauchte also nicht als Substitutionsrkr. angesehen werden. — Das Potential der Wasserstoffelektrode verschiebt sich mit wachsendem Druck zu unedleren Werten. Dagegen wird ein unedles Metall in einer Säure entsprechend der Zunahme der H_2 -Konz. in der Säure edler, um 0,4 bis 0,7 V als die Wasserstoffelektrode. Diese Passivierung der unedlen Metalle kann auf eine Beladung des Metalls mit den Anionen: H^- zurückgeführt werden. Es würden sich dann dem Lithiumhydrür (NERNST, MOERS, PETERS, C. 1921. III. 993) analoge Hydrüre auf den Metallen bilden, wodurch ähnlich wie bei der Passivierung des Cr, Fe, Co u. Ni durch eine Sauerstoffbelegung, durch eine Belegung mit negativen H-Atomen die *Passivierung* bewirkt würde. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 33—41.)

BLOCH.

G. Tammann und **K. Bochow**, *Vergleich der Oxydschichtdicke, bestimmt durch Anlauffarben und durch Wägung*. Durch Vergleich der Farbe einer Anlaufschicht mit der dieser Farbe entsprechenden äquivalenten Luftsichtdicke l in μ erhält man die Dicke der betreffenden Anlaufschicht d_r , wenn man jene durch den Brechungsindex

der Anlaufschicht dividiert: $d_f = l/n$. Durch Wägung einer Platte vor dem Anlaufen u. nach demselben bis zu einer bestimmten Farbe kann die Dicke der Anlaufschicht berechnet werden, wenn die Gewichtszunahme Δg in mg, das spezif. Gewicht der Anlaufschicht s , die Oberfläche der angelaufenen Platte q in qmm u. das Äquivalentverhältnis : a des Äquivalentgewichtes des gebildeten Oxyds dividiert durch das von O_2 bekannt sind: $d g = \Delta g \cdot a \cdot 100/s \cdot q$. Wäre die betreffende Metalloberfläche in dem Zustande, in dem die Platte zur Wägung kommt, frei von einer Schicht, welche auf die opt. bestimmte Schichtdicke d_f wirkt, so müßte $d_o = d_f$ sein. Wenn das aber nicht zutrifft, so wird $d_f = d_o + d_a$, wo d_a die Dicke einer auf der Oberfläche des Metalls vor seinem Anlauf u. auf der Oxydoberfläche nach dem Anlaufen haftende Schicht ist. — Vers. mit polierten u. nicht polierten weichen Nickelblechen, mit vor dem Anlauf im H_2 -Strom erhitzten Ni-Blechen, mit Cu- u. Fe-Blechen unter Zuhilfenahme der Mikrowage haben ergeben, daß die Schichtdicke d_a äquivalent der Dicke einer Oxydschicht von etwa 80 bis 120 $\mu\mu$ ist u. daß diese Schicht sowohl auf dem Metall vor dem Anlauf als auch auf der Oxydschicht nach dem Anlauf vorhanden ist. Die Resultate der Wägung der Anlauffarben sind angegeben. — Ausführlicher wird auf die Oxydationsgeschwindigkeit bei Bldg. dicker Oxydschichten eingegangen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 42—50. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie d. Univ.)

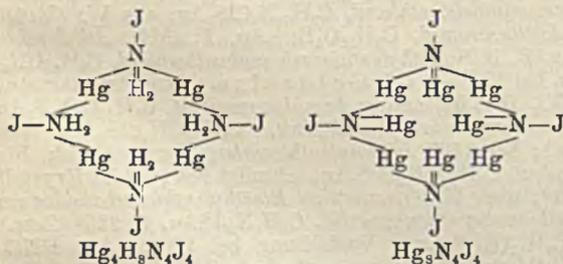
BLOCH.

L. Tokody, Über das binäre System Mn_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 . Die Nachprüfung dieses Systems (vgl. KALLENBERG, C. 1914. II. 522. 1296) — an Mischungen, die durch Zusammenschmelzen von SiO_2 , $CaCO_3$ u. $MnCO_3$ im N_2 -Strom dargestellt worden waren — ergab folgendes: Die Schmelzkurve, konstruiert aus Schmelzpunkten u. spezif. Geww. — gehört tatsächlich zum Typus III. nach BAKHUIS-ROOZEBOOM. Die Komponenten bilden eine ununterbrochene Mischungsreihe mit einem kleinen Minimum bei der Zus. 90% Mn_2SiO_4 u. 10% Ca_2SiO_4 . Die Schmelzkurve $CaSiO_3$ - $MnSiO_3$ zeigt ebenfalls ein kleines Minimum u. zwar gleichfalls bei der Zus. 90% $MnSiO_3$ u. 10% $CaSiO_3$. — Die spezif. Geww. liegen auf einer fast geraden Linie. — Dichten, Molvolumina, opt. Verhältnisse, hauptsächlich aber die Brechungsexponenten weisen darauf hin, daß nicht — wie eigentlich zu erwarten war — die β -Modifikation, sondern die γ -Form des Calciumorthosilicats vorliegt. Danach bildet das rhomb. Manganorthosilicat mit der monoklinen γ -Form des Calciumorthosilicats eine ununterbrochene Mischkristallreihe; die Reihe ist wohl isodimorph. U. Mk. zeigen die gut ausgebildeten Krystalle prismat. Habitus mit deutlich prismat. Spaltbarkeit; sie sind rhomb. opt. zweiachsig, besitzen gerade Auslöschung u. negativen Charakter der Doppelbrechung. Die einzelnen Glieder der Reihe werden als künstliche *Tephroite* (reine Mn-Orthosilicate), *Glaukochroite* (Mischungen aus 50% Mn_2SiO_4 mit 50% Ca_2SiO_4 u. Calciumorthosilicate beschrieben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 51—56. Wien, Mineral. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Maurice François, Kritische Untersuchung der Bezeichnung der Quecksilberammoniumsalsze. Besprechung der Nomenklatur der Hg-Ammoniumverb. von RAMMELSBERG u. PESCI, welche als Grundtyp die Verb. Hg_2NJ aufgestellt haben aus der Tatsache, daß alle H-

haltigen Hg-N-Verbb. mit NH_4OH , KOH , $NaOH$ u. sogar mit W . die Verb. Hg_2NJ geben. Die Verb. $HgJ_2 \cdot 2 NH_3$ ist eine Molekül-

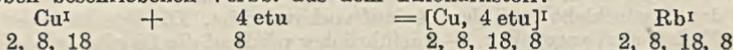


verb. Für alle bis jetzt bekannten Hg- NH_3 -Verbb. werden Strukturformeln angegeben, welche sich alle von der Theorie der Ammonsalsze ableiten lassen. (Ann. Chim. [10] 8 [1927]. 341—62.)

ENSZLIN.

Gilbert T. Morgan und Francis Hereward Burstall, Untersuchungen über Restaffinität und Koordination. XXX. Komplexe Äthylthiocarbamidosalze einwertiger und zweiwertiger Metalle. (XXIX. vgl. C. 1927. II. 907.) Thiocarbamid (tu) liefert mit Cu-Nitrat nicht nur das einkernige Cuprosalz $[Cu, 2tu](NO_3)_2 \cdot H_2O$, sondern mehrere polynucleare Derivv., wie $[Cu_2, 5tu](NO_3)_2$ usw. (vgl. RÄTHKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 297 [1884] u. andere). Vff. konnten zeigen, daß diese Komplikationen durch Anwendung des Äthylthiocarbamids (I: etu) nahezu vollkommen in Fortfall kommen. Kupferniträt u. Äthylthiocarbamid reagieren unter S-Abscheidung zu *Tetrakis-*

äthylenthio-carbamidocupronitrat, $[\text{Cu}, 4\text{etu}]\text{NO}_3$. Mit geringeren Mengen des Harnstoffs entsteht ein hydratisiertes binucleäres Komplexsalz, das sein W. bei 110° wie folgt verliert: $[\text{Cu}_2, 5\text{etu}, \text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}_2, 5\text{etu}, \text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$. Mit Silber entstehen *Tetrakisäthylenthio-carbamidosilbernitrat*, $[\text{Ag}, 4\text{etu}]\text{NO}_3$, u. ein *Dinitrat*, $[\text{Ag}_2, 3\text{etu}](\text{NO}_3)_2$, mit AgCl *Trisäthylenthio-carbamidosilberchlorid*, $[\text{Ag}, 3\text{etu}]\text{Cl}$. Mit Alkali entsteht aus den Salzen das *Oxyd* $[\text{Ag}, \text{etu}]_2\text{O}$. Mit Aurichlorid *Bisäthylenthio-carbamidoaurochlorid*, $[\text{Au}, 2\text{etu}]\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$, hieraus mit HNO_3 das *Nitrat*, $[\text{Au}, 2\text{etu}]\text{NO}_3$ (REYNOLDS Salz, Journ. chem. Soc., London 22. 1. [1869], enthält ein H_2O) u. schließlich das *Bromid*, $[\text{Au}, 2\text{etu}]\text{Br}, \text{H}_2\text{O}$, *Jodid*, $[\text{Au}, \text{etu}]\text{J}$, u. *Oxyd*, $[\text{Au}, \text{etu}]_2\text{O}$. Mit Zn konnten keine Salze gewonnen werden, wohl aber mit Cd u. Hg , so das *Nitrat*, $[\text{Cd}, 4\text{etu}](\text{NO}_3)_2$, u. *Trisäthylenthio-carbamidomercurinitrat*, $[\text{Hg}, 3\text{etu}](\text{NO}_3)_2$. Schließlich noch *Tetrakisäthylenthio-carbamidopalladiumchlorid*, $[\text{Pd}, 4\text{etu}]\text{Cl}_2$, u. das *Nitrat*, $[\text{Pd}, 4\text{etu}](\text{NO}_3)_2$. Das Cuproion enthält 8 Elektronen weniger als das Rb-Ion, erhält diese aber in den oben beschriebenen Verb. aus dem Thioharnstoff:



Ähnlich verhalten sich Cd u. Silber zum Cs u. Ba . Tatsächlich geben diese Komplexsalze neutrale Lsgg. u. haben molekulare Leitfähigkeiten in W., die den Alkali- bzw. Erdalkalisalzen entsprechen.

Versuche. I. Kupfersalze. Aus Cupronitrat u. Äthylenthio-carbamid unter S-Abscheidung *Tetrakisäthylenthio-carbamidocupronitrat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}_3\text{Cu}$, aus W. farblose Prismen vom F. $140-141^\circ$; *Monoaquopentaäthylenthio-carbamidocupronitrat-trihydrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_{12}\text{S}_5\text{Cu}_2$, farblose, sechseckige Prismen vom F. $145-146^\circ$ u. *Monoaquopentaäthylenthio-carbamidocupronitrat-dicupronitrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{N}_{12}\text{S}_5\text{Cu}_2$, sehr hygroskop. Salz.

Aus CuSO_4 u. dem Harnstoff *Trisäthylenthio-carbamidocuprosulfat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{N}_{12}\text{S}_7\text{Cu}_2$, F. unter Zers. bei 251° , BaCl_2 gibt in W. sofort eine Fällung: *Trisäthylenthio-carbamidocuproacetat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_3\text{Cu}$, Zers. bei $250-255^\circ$; *Bisäthylenthio-carbamidocuprochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Cu}$, F. $166-167^\circ$; *Bromid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2\text{S}_2\text{Cu}$, F. $162-163^\circ$; *Jodid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{J}_2\text{S}_2\text{Cu}$, F. $160-161^\circ$. Aus dem Nitrat mit NaOH *Äthylenthio-carbamidocuprooxyd*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{S}_2\text{Cu}$, Verfärbung bei 180° , Zers. ohne F. bei 200° . Aus einer mit SO_2 gesätt. Lsg. von CuSO_4 mit K-Cyanat u. Thioharnstoff *Pentäthylenthio-carbamidocuprocyanathydrat*, $\text{C}_7\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_{12}\text{S}_5\text{Cu}_2 = [\text{Cu}_2, 5\text{tu}](\text{CNO})_2, \text{H}_2\text{O}$, Zers. bei 135° .

— II. Silbersalze. Aus AgNO_3 u. Äthylenthio-carbamid *Tetrakisäthylenthio-carbamidosilbernitrat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}_4\text{Ag}$, aus W., F. $96-97^\circ$, mit sd. KJ-Lsg. entsteht AgJ ; *Trisäthylenthio-carbamidodiargentinitrat*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_8\text{S}_3\text{Ag}_2$, Verfärbung bei 200° , explosive Zers. bei 224° ; aus dem Nitrat mit K-Persulfat *Trisäthylenthio-carbamidodiargentopersulfat*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_5\text{Ag}_2 = [\text{Ag}_2, 3\text{etu}]\text{S}_2\text{O}_8$, Verfärbung bei 160° , F. unter Zers. bei 205° ; *Trisäthylenthio-carbamidosilberchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Ag}$, aus W. F. 167 bis 168° ; *Bisäthylenthio-carbamidosilberbromid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2\text{S}_2\text{Ag}$, F. 152° ; *Äthylenthio-carbamidosilberjodid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{J}_2\text{S}_2\text{Ag}$, F. 162° ; *Äthylenthio-carbamidosilberoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{S}_2\text{Ag}_2$, Verfärbung bei 120° , Zers. bei 170° .

— III. Goldsalze. Aus dem Harnstoff u. Aurichlorid u. Fälln. mit HNO_3 *Bisäthylenthio-carbamidoauronitrat*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}_2\text{Au}$, F. 173° (Zers.); *Bisäthylenthio-carbamidoaurochloridhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{ClS}_2\text{Au}$, Verfärbung bei 210° , F. 242° (Zers.); bei 110° *Bisäthylenthio-carbamidoaurochlorid*; *Bisäthylenthio-carbamidoaurobromidhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{BrS}_2\text{Au}$, schmilzt bei 100° im Krystallwasser, erstarrt u. schm. bei 191° ; über H_2SO_4 entsteht *Bisäthylenthio-carbamidoaurobromid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2\text{S}_2\text{Au}$; *Äthylenthio-carbamidoaurojodid*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{JSAu}$, F. 225° (Zers.); *Äthylenthio-carbamidoaurooxyd*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{S}_2\text{Au}_2$, Verfärbung bei 200° . Aus HNO_3 , Aurichlorid u. Thioharnstoff *Bisthio-carbamidoauronitrat*, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_5\text{S}_2\text{Au}$, Zers. bei 155° , über H_2SO_4 *Bisthio-carbamidoauronitrat*, $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_5\text{S}_2\text{Au}$.

— IV. Cadmiumsalze. *Tetrakisäthylenthio-carbamidocadmiumnitrat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}_4\text{Cd}$, F. 178° ; *Bisäthylenthio-carbamidocadmiumchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Cd}$, F. 220° ; *Bromid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2\text{S}_2\text{Cd}$, F. 208° ; *Jodid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{J}_2\text{S}_2\text{Cd}$, F. 165° .

— V. Bleisalz. Aus Bleichlorid u. dem Harnstoff *Äthylenthio-carbamidoplumbchlorid*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Spb} = [\text{Pb}, \text{etu}]\text{Cl}_2$, F. 183° .

— VI. Mercurisalz. Aus Mercurinitrat *Trisäthylenthio-carbamidomercurinitrat*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_8\text{S}_3\text{Hg}$, Zers. bei 196° .

— VII. Palladiumsalze. Aus Palladiumchlorid *Tetrakisäthylenthio-carbamidopalladochlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{S}_4\text{Pd}$, Verfärbung bei 210° , F. 270° ; *Tetrakisäthylenthio-carbamidopalladonitrat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}_4\text{Pd}$, aus W., F. 235° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1928. 143-55. Teddington, Chem. Unters.-Lab.)

Rudolf Ruer, *Das Atomgewicht des Kupfers*. (Vgl. RUER u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 972. 2548.) Bei 1000° geglühtes CuO wurde im H₂-Strom bei 750° in einem Porzellanschiffchen red. u. nach beendeter Red. noch mindestens 50 Stdn. bei der gleichen Temp. im H₂-Strom geglüht. 30 g des so in Form von Würfeln mit verhältnismäßig glatter matter Oberfläche erhaltenen Cu wurden wie früher auf ihr Aufnahmevermögen für Luft geprüft, wobei die Evakuierung sowohl bei Zimmertemp., als auch bei 440° ausgeführt wurde. Die Cu-Würfel nahmen, wenn die Evakuierung bei Zimmertemp. erfolgt war, aus hinzutretener Luft nach 2 1/2 Stdn. 0,24 mg, nach 19 Stdn. 0,44 mg, bezogen auf 100 g Cu auf. Wurde während der Evakuierung auf etwa 440° erhitzt, so betrug die Aufnahme nach 1 Stde. 1,26 mg, nach 67 Stdn. 1,60 mg, wiederum bezogen auf 100 g Cu. So behandeltes Kupfer war bei den At.-Gew.-Bestst. vor der Wägung etwa 2 Stdn. mit der Luft in Berührung gewesen, es hatte dabei nach neueren Verss. 1,02 mg O₂ auf 100 g aufgenommen. Der hierdurch verursachte Wägefehler ist danach auch nicht größer, als ihn W. T. RICHARDS bei seinen At.-Gew.-Bestst. zuläßt. Begnügt man sich mit einer solchen Genauigkeit, so darf man im H₂-Strome bei 750° reduziertes Cu an der Luft wägen. Notwendig ist jedoch, daß das Cu so lange bei 750° im H₂-Strom geglüht wird, bis es völlig gewichtskonstant geworden ist. Der sich nun für das At.-Gew. des Cu ergebende Wert beträgt **63,544 ± 0,003**. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 251—56. Aachen, Techn. Hochschule.) BLOCH.

Colin G. Fink und **C. L. Mantell**, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Stannoxyd*. Reines SnO läßt sich aus SnCl₂ mit Na₂CO₃ herstellen, wenn man bei einer pH von 5—6,5 arbeitet, das gefällte Oxyd mit W. wäscht u. bei 110° trocknet. Dieses Oxyd ist bei Temp. über 385° therm. instabil, es zers. sich in Sn u. SnO₂. Bei Temp. über 240° läßt sich SnO durch trockene u. feuchte Luft leicht oxydieren; bei noch höheren Temp. hat es pyrophore Eigg. SO₂ oxydiert SnO in sauren Lsgg., während es in alk. Lsgg. zu Sn reduziert wird. Auf Grund dieser Daten über SnO kann man die Red. des SnO₂ bei über 385° als eine einstufige, unter 385° als eine zwei-stufige Rk. betrachten. (Journ. physical Chem. 32. 103—12.) WURSTER.

Jacob Papish und **Donald A. Holt**, *Gallium. I. Auffindung des Galliums und Schätzung seiner Menge mit Hilfe des Bogenspektrums. II. Extraktion von Ga aus Lepidolith*. Die Intensität einer Reihe von Spektrallinien des Ga (zwischen Graphitelektroden im Lichtbogen in Form von GaCl₃ verdampft) in Abhängigkeit von der Ga-Konz. wird untersucht. 55 Mineralien werden spektrograph. auf Ga-Geh. geprüft. Die Extraktion von Ga aus einem Lepidolith, der ca. 0,007% Ga enthält, wird näher beschrieben; aus einem kg dieses Lepidoliths wurden 0,0887 g Ga₂O₃ erhalten. (Journ. physical Chem. 32. 142—47. Cornell Univ.) STAMM.

A. Verda, *Eine neue Molybdänverbindung: die Phosphor-Cöruleo-Molybdänverbindung von Denigès*. (Vgl. DENIGÈS, C. 1927. I. 3062.) Durch zahlreiche Verss. stellt Vf. fest, daß die von DENIGÈS beschriebene Phosphor-Cöruleo-Molybdänverb. nicht bei jeder Red. von MoO₃ bei Ggw. von Phosphorsäure entsteht, sondern nur in Spezialfällen, wenn als Reduktionsmittel Al oder Sn benutzt werden. Das sonst entstehende Molybdänblau 4(MoO₃)MoO₃ weist verschiedene Farbschattierungen auf. Zur Unterscheidung wichtig ist die Löslichkeit der echten Verb. in Ä. (Pharmac. Acta Helv. 3. 4—9. Lugano.) L. JOSEPHY.

Marcel Delépine, *Über einige ammoniakhaltige Iridodipyridinosalze*. (Vgl. C. 1923. I. 937. 1924. I. 777.) Bei der Einw. von NH₃ auf trans-IrPy₂Cl₂ in der Kälte entstehen die Komplexverb. I. [IrPy₂Cl₂][IrPy₂(NH₃)₂Cl₂] u. II. [IrPy₂Cl₂]₂[IrPy₂(NH₃)₃Cl]. I. glänzende rote Nadeln, II. rote, weniger l. körnige Krystalle, die sich u. Mk. als verlängerte Parallelogramme erweisen. I. krystallisiert aus W. mit 2 H₂O, die Löslichkeit beträgt 3,7 g/l, mit Pyridinhydrochlorid reagiert es unter Bldg. von IrPy₂Cl₂H, Py. III. [IrPy₂(NH₃)₂Cl₂]Cl, H₂O. — II. krystallisiert aus W. mit 5 H₂O in kurzen Prismen, Löslichkeit in k. W. 2 g/l, mit Pyridinhydrochlorid liefert es IV. [IrPy₂(NH₃)₃Cl]Cl₂. — III.: gelbe, abgeplattete Krystalle, in der Kälte in 22 Gewichtsteilen W. l., weniger I. in Ä., das Krystallwasser wird ziemlich festgehalten, bei 140° gibt das pulverisierte Salz 3,24% statt 3,53% W. ab. Es gibt charakterist. Ndd. mit Na₂IrCl₆ u. Na₃IrCl₆, mit Kaliumquecksilberjodid u. Pikrinsäure. — [IrPy₂(NH₃)₂Cl₂]Br + H₂O, gelbe Prismen, etwas weniger l. als das Chlorid. — [IrPy₂(NH₃)₂Cl₂]J + 0,5 H₂O, Nadeln, swl. — [IrPy₂(NH₃)₂Cl₂]SO₄ + 5 H₂O u. [IrPy₂(NH₃)₂Cl₂]HSO₄ · H₂SO₄, aus dem Chlorid mit konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, aus W. scheidet sich zuerst das neutrale Salz in schwefelfarbenen Prismen aus, dann das saure Salz in gelben Nadeln. Beide Salze lösen sich in W. ziemlich leicht mit gelber Farbe. Das neutrale Salz gibt bei 100°

3 Moll. H_2O ab, bei 125° alles W. — $[IrPy_2(NH_3)_2(H_2O)Cl]CO_3 + 6 H_2O$ aus dem Chlorid beim Behandeln mit Silberoxyd unter Einw. der CO_2 der Luft, gelbe Krystalle, geben bei 125° W. u. CO_2 ab. — IV. krystallisiert aus W. mit $4 H_2O$ in farblosen Nadeln, l. in A., gibt charakterist. Ndd. mit $IrCl_4$ u. $PtCl_4$. — Durch Erhitzen von III. mit NH_4OH auf 100° entstand ein Salz der Zus.: $2 [IrPy_2(NH_3)_4]Cl_3 + [IrPy_2(NH_3)_4]OCl + 9 H_2O$, aus dem man das n. Salz $[IrPy_2(NH_3)_4]Cl_3 + 3 H_2O$ mit HCl u. A. in kleinen rechtwinkligen Krystallen fällen kann. In Ggw. von NH_3 krystallisiert das bas. Salz in schönen Nadeln von der Zus.: $[IrPy_2(NH_3)_3(NH_2)]Cl_2 + 6 H_2O$. Das bas. Salz reagiert gegen Lackmus alkal., das n. sauer, beide Salze verhalten sich auch sonst chem. verschieden. Das bas. Salz bindet leicht Säuren u. geht dabei in die n. Form über. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 222—32. Paris, Univ.) E. JOSEPHY.

[russ.] A. Reformat'ski, Anorganische Chemie. 14. Aufl. Moskau u. Leningrad: Staatsverlag 1928. (591 S.) Rbl. 4.—.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

—, *Geheimrat Paul Heinrich Ritter von Groth*. Nachruf auf den am 23. VI. 1843 in Magdeburg geborenen u. am 2. XII. 1927 verstorbenen Gelehrten, den Begründer der Zeitschrift für Kristallographie u. Mineralogie. (Nature 121. 98. 107.) E. JOS.

S. Koch, *Neuere Beiträge zur Kenntnis des Andorits von Felsőbánya*. Beschreibung der Formenhäufigkeiten am Andorit. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 28—34. Budapest, Magyar Nemzeti Mus.) ENSZLIN.

Guido Carobbi, *Über den Ferrimolybdit von Bivongi (Calabrien)*. Das gelbe Mineral, das in sehr feinen seidigen Nadeln des Molybdenit von Bivongi begleitet, wird als *Ferrimolybdit* ($H_2O:Fe_2O_3:MoO_3 = 11:1:3,25$) identifiziert. Stark doppelbrechend; α u. $\beta \sim 1,731$; γ beträchtlich über 1,74. (Rend. Acad. Scienze fisiche, mat., Napoli [3] 33 [1927]. 53—57. Neapel, Univ.) KRÜGER.

L. Tokody, *Über ungarische Stephanite*. Aufzählung der Formen der *Stephanit*-krystalle von Selmechánya Hodrusbánya u. Vihnye. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 13—26. Budapest, Mineral.-geolog. Inst. d. Techn. Hochschule.) ENSZ.

Georg Frebold, *Über das Vorkommen des Sulvanits (Cu_3VS_4) in der Sierra de Cordoba, Argentinien*. WIEDEMANN hat in Erzen von der Sierra de Cordoba, Argentinien, *Sulvanit* festgestellt. Die mkr. Nachprüfung ergab, daß es sich nicht um dieses Mineral handelt, sondern um Bleiglanz, welcher durch zersetzte Vd-Mineralien infiziert ist u. auf dem geringe Mengen von Kupferindig zementiert sind. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 27—28.) ENSZLIN.

Reginald A. Daly, *Die äußere Schale der Erde*. Besprechung des Baus der äußeren Erdschale auf Grund der Ergebnisse des Fortpflanzung der Erdbebenwellen. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 15. 108—35. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) ENSZ.

Walter Zwanzig, *Die Zechsteinsalzlagerstätte im oberen Allertale bei Wefensleben-Belsdorf*. Geolog. Beschreibung des betreffenden Gebiets. (Kali 22. 45—49. Groß-örner, Prov. Sa.) ENSZLIN.

E. Tröger, *Über den sogenannten „Porphyrit“ von Klotzsche bei Dresden*. Aus der chem. u. mineralog. Unters. des sogen. „Porphyrits“ ergibt sich, daß es sich bei dem Gestein um einen Lausitzer Lamprophyr handelt. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 1—6. Dresden.) ENSZLIN.

J. Zerndt, *Mikroskopische Zirkone als Leitmineralien*. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A. 1927. 363—77. Krakau, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZ.

Shigeyasu Tokunaga, *Neu entdeckte paläozoische Kohlen in dem Kwantogebirge*. In den paläozoischen Schichten bei Sakaishi, welche größere Ausdehnung zu haben scheinen, wurden neben Schalestein, Sandstein u. Kalk, anthrazit. Kohlen gefunden der Zus. Feuchtigkeit (0,93) 0,69, flüchtige Stoffe (4,85) 5,20, fixer C (92,59) 75,02, Asche (1,63) 19,09 u. Heizwert 7138 cal. Die in Klammern befindlichen Zahlen geben die Werte für die beste Qualität an. Die Kohle ist leicht verbrennlich u. ergibt guten Koks. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3 [1927]. 536—38. Tokyo, Waseda Univ.) ENSZ.

J. Barthe, *Chemische Analysen der warmen Bäder, der salzigen Quelle und der Mutterlaugen der Stadt Dax*. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 65 [1927]. 137.) HARMS.

Th. Döring und **O. Stutzer**, *Kolumbianische Glasmeteorite*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1926. II. 736.) Die Glasmeteorite von Kolumbien wurden näher untersucht. D., 2,310. Die Gläser erweichen bei 905° u. blähen sich bei weiterem Erhitzen sehr

stark auf. Die mkr. Unters. ergab, daß dieselben fast frei von krystallinen Einschlüssen sind u. eine geringere Lichtbrechung als Kanadabalsam besitzen. Zus. 76,37 SiO₂, 0,11 TiO₂, 12,59 Al₂O₃, 0,26 Fe₂O₃, 0,48 FeO, 0,14 MnO, 0,17 MgO, 0,79 CaO, 3,36 Na₂O, 0,97 H₂O, 0,13 SO₃, 0,07 Sb₂O₃, 0,02 P₂O₅. Das beim Erhitzen abgegebene Gas 8,3 ccm für 10 g Substanz hatte nach einer Analyse von **Henrich** die Zus. 27,1 CO₂, 24,4 CO, 35,3 H₂, 2,2 CH₄ u. 1,1 O₂. Die Meteorite finden sich über ein Gebiet von 300 km verbreitet. Nach Ansicht der Vf. handelt es sich dabei nicht um Obsidian, wie schon vermutet wurde. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 35 bis 41.) ENSLIN.

D. Organische Chemie.

James F. Norris, *Die chemische Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen*. Der Inhalt der Arbeit ist im wesentlichen schon mitgeteilt (vgl. C. 1925. II. 29. 1928. I. 36). (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 662—72. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) E. JOSEPHY.

S. Sugawara, *Über die Esterifizierungsmethode nach R. Locquin und F. Elghozy*. Genanntes Verf. (C. 1927. II. 240) liefert gute Resultate, wenn man von Fall zu Fall den geeigneten Katalysator verwendet. Folgende Säuren wurden verestert (Katalysator u. Ausbeute in Klammern): *Malonsäure* (HCl, 85; H₂SO₄, 80), *Korksäure* (HCl, 93), *Azelainsäure* (HCl, 85), *Pelargonsäure* (HCl, 83), *Benzoessäure* (H₂SO₄, 95), *11-Bromundecansäure* (HBr, 92), *Tetrahydrofurfurylmalonsäure* (HCl, 80), *Zimtsäure* (H₂SO₄, 88), *Weinsäure* (HCl, 90). (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 150.) LB.

B. V. Bhide und **H. E. Watson**, *Veresterung in gemischten Lösungsmitteln*. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 10 [1927]. 71—77. — C. 1927. II. 2386.) LA.

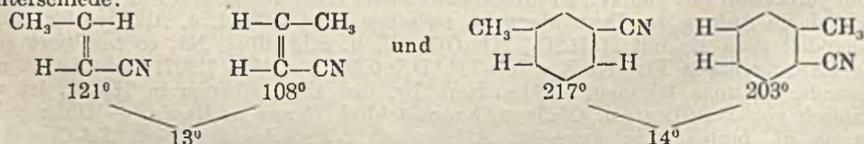
C. C. Coffin und **O. Maass**, *Die Darstellung und physikalischen Eigenschaften von Isobutylen*. Isobutylen wird dargestellt durch Überleiten von Isobutylalkohol über Tonerde bei 250—300°. Es läßt sich nicht über P₂O₅ trocknen, weil hierbei teilweise Polymerisation eintritt u. das Polymerisationsprod. sich nur schwierig entfernen läßt; das W. wurde deshalb durch Ausfrieren entfernt. Von dem sorgfältig gereinigten Präparat, Kp. —6,6° (korr.), F. —146,8°, wurde der Dampfdruck zwischen —79,1° (12,5 mm) u. +22,1° (2017 mm), die Dichte zwischen +11,5° (0,6058) u. —48,9° (0,6738) u. die Oberflächenspannung zwischen +20° (12,30 g/cmsec) u. —55° (21,90 g/cmsec) bestimmt. Die Werte für die TROUTONsche u. die RAMSAY-SHIELDSche Konstante zeigen, daß die Verb. eine n. ist. — *1,2-Dibrom-2-methylpropan*. Kp. 149°. Der Dampfdruck wurde zwischen 54° (61,7 mm) u. 149° (760 mm) bestimmt. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21 Sect. 3 [1927]. 33—40.) LANGER.

A. Mailhe und **Renaudie**, *Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Propylalkohol*. (Vgl. C. 1928. I. 898.) Leitet man Dämpfe von Propylalkohol über auf 400—420° erhitztes Uranoxyd, so erhält man Gase u. eine gelbe Fl. Erstere enthalten im Mittel in %: CO₂ 10,2, CO 4,6, C_nH_{2n} 15,5, C_nH_{2n+2} 20,7, CH₄ 7,3, H 41,9. Die Olefine bestehen aus C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ u. höheren Gliedern. Obige Fl., stark nach Propionaldehyd riechend, liefert bei der Dest. gegen 40° schwer kondensierbare, mit stark russender Flamme brennende Dämpfe, gegen 54° hauptsächlich Propionaldehyd. Bei 90—92° wird W. abgespalten, die Dest. unterbrochen u. der Rückstand mit W. gewaschen: gelbbraune, stark riechende Fl., D.²⁰ 0,8151. — Behandelt man die Propionaldehydfraktion mit viel W., so hinterbleibt wenig einer goldgelben Fl., welche hauptsächlich im Anfang der Dest. übergeht, zwischen 60 u. 80° sd. u. Aldehydrk. zeigt. Behandelt man sie mit NaHSO₃, NH₄OH, W. u. schließlich Na, so resultiert eine wie PaE. riechende Fl. von Kp. 70—75°, D.²⁰ 0,6830, n_D²¹ = 1,3971, sehr leicht mit russender Flamme brennend. Absorbiert Br, löst sich teilweise in H₂SO₄, ist ein Gemisch von Paraffinen u. Olefinen, hauptsächlich *Hexan* u. *Hexen*. — Obige gelbbraune Fl. besteht aus ungesätt. Aldehyden, *2-Methylpenten-(2)-al*, *2,4-Dimethylheptadien-(2,4)-al* usw. Diese haben über Uranoxyd teilweise CO abgespalten unter Bildg. ungesätt. KW-stoffe, welche sodann mehr oder weniger in einfachere KW-stoffe bis zu CH₄ zerfallen sind. Diese Ansicht ließ sich experimentell stützen: Über Uranoxyd bei 420° zerfällt Benzaldehyd leicht in CO u. C₆H₆, u. synthet., über 180° sd. KW-stoffe liefern gasförmige KW-stoffe (Paraffine u. Olefine), ferner H u. unter 120° sd. KW-stoffe. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 238—40.) LINDENBAUM.

Stanley Augustus Mumford und **John William Cole Phillips**, *Beobachtungen über die Chlorierungsprodukte des Dichloräthylsulfids*. Nach analyt. Daten, physikal.

Messungen u. dem Verh. gegen sd. W. wird geschlossen, daß α, β, β' -Trichlordiäthylsulfid, $C_4H_7Cl_2S$, u. $\alpha, \beta, \beta, \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfid, $C_4H_6Cl_4S$ (MANN u. POPE, C. 1922. III. 1080) als Di- bzw. Trichlorvinyl- β -chloräthylsulfid, $C_4H_5Cl_3S$ bzw. $C_4H_4Cl_4S$, zu formulieren sind. Beide Verb. geben mit konz. H_2SO_4 tiefrote Färbungen. Die physikal. Daten in der Reihe β, β -Dichlordiäthylsulfid—Di- u. Trichlorvinylchloräthylsulfid stimmen in ihren Zu- u. Abnahmen recht genau mit denen der Reihe Äthylendichlorid—Trichloräthylen—Tetrachloräthylen überein, besser als mit denen der Reihe Äthylendichlorid—Trichloräthan—symm. Tetrachloräthan. — β, β' -Dichlordiäthylsulfid, $C_4H_7Cl_2S$. Kp.₁₅ 107°. D.²⁰₄ 1,2746. D.²⁵₄ 1,2693. Viscosität $\eta^{20} = 0,043$ g/cm·sec. — Dichlorvinyl- β -chloräthylsulfid, $C_4H_5Cl_3S$. Kp.₁₅ 107°. D.²⁰₄ 1,4315. D.²⁵₄ 1,4255. $\eta^{20} = 0,028$ g/cm·sec. Oberflächenspannung γ bei 20° 40,9, bei 30° 39,9 dyn/cm. — Trichlorvinyl- β -chloräthylsulfid, $C_4H_4Cl_4S$. Kp.₁₅ 124°. D.²⁰₄ 1,537. D.²⁵₄ 1,531. $\eta_{20} = 0,039$ g/cm·sec. $\gamma_{20} = 41,7, 42,2, 42,0, \gamma_{25} = 41,2$ dyn/cm. — Äthylendichlorid. Kp.₇₆₀ 84°. D.²⁰₄ 1,252. $\eta_{20} = 0,0084$ g/cm·sec. — Trichloräthylen. Kp.₇₆₀ 88°. D.²⁰₄ 1,477. $\eta_{20} = 0,006$ g/cm·sec. — Tetrachloräthylen. Kp.₇₆₀ 121°. D.²⁰₄ 1,623. $\eta_{20} = 0,009$ g/cm·sec. — Trichloräthan. Kp.₇₆₀ 114°. D.²⁰₄ 1,443. $\eta_{20} = 0,012$ g/cm·sec. — s-Tetrachloräthan. Kp.₇₆₀ 146°. D.²⁰₄ 1,600. $\eta_{20} = 0,017$ g/cm·sec. (Journ. chem. Soc., London 1928. 155—62. Porton.) Ost.

P. Bruylants und **A. Castille**, *Die Amide der Butensäuren*. Die Amide werden aus den Nitrilen dargestellt durch Behandlung mit der äquimol. Menge konz. H_2SO_4 (vgl. A. MACQ, C. 1927. I. 880) erst unter Kühlung, dann einige Tage bei gewöhnlicher Temp.; die entstandene glasige M. wird in W. gel., mit Soda neutralisiert, wiederholt mit Ä. extrahiert; daneben entstehen die freien Säuren. 1. Crotonsäureamide. Das höhersd. Nitril (Kp. 121°) liefert ausschließlich das normale Crotonsäureamid vom F. 159—160°. Das niedrigerd. Nitril (Kp. 108°) liefert Isocrotonsäureamid (F. 100 bis 101°) u. daraus wahrscheinlich durch Isomerisation entstandenes n. Amid, von dem es durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl., in welchem das n. Amid schwerer l. ist, getrennt wird. Die auf Grund der Ultraviolettabsorptionskurven (vgl. BRUYLANTS, CASTILLE, C. 1926. I. 1961) u. der Verbrennungswärmen (BRUYLANTS, CHRISTIAEN, C. 1925. II. 538) behauptete Zugehörigkeit des Nitrils vom Kp. 108° zur Crotonsäure u. die des Nitrils vom Kp. 121° zur Isocrotonsäure hat sich also als nicht zutreffend erwiesen. Auch die Ultraviolettabsorptionskurven der Amide in wss. u. 0,1-n. alkal. Lsg. zeigen sich verschied. von denen der zugehörigen Nitrile, aber sehr ähnlich denen der freien Säuren. — Schon wegen des verschied. Verh. der Kurven innerhalb derselben Reihe (Amid-Nitril-Säure) kann die Regel von ERRERA u. HENRI (C. 1926. I. 1962), nach der von 2 geomet. Isomeren das trans-Isomere im Ultraviolett stärkere Absorption zeigt als das cis-Isomere, nicht allgemein zutreffen; im vorliegenden Fall ist außerdem für die Crotonsäure mit der schwächeren Absorption von v. AUWERS (C. 1923. I. 1073) trans-Konfiguration nachgewiesen. Als Stütze für die cis-Konfiguration des Nitrils vom Kp. 108° kann ferner dienen, daß es ebenso wie β -Chlorisocrotonsäure stabiler ist als das geomet. Isomere. Eine weitere Stütze ist der Unterschied in den Kpp. beider Nitrile (13°), da nach STÖRMER u. Mitarbeitern (vgl. z. B. C. 1920. III. 340 u. v. AUWERS, l. c.) ein trans-Isomeres allgemein 12—15° höher sd. als das cis-Isomere. Wenn man sich ferner nach dem Vorgang von LANGSEHT (C. 1926. I. 1158) die Stereoisomeren durch Erweiterung der $>CH=CH<$ -Gruppe zum Benzolring in Strukturisomere verwandelt denkt, hat man auch hier gleiche Siedepunktunterschiede:



Die Einordnung der Nitrile der Angelica- u. Tiglinsäure auf Grund ihrer ultravioletten Absorption (vgl. Arbeiten von BRUYLANTS, THEUNISSEN) ist vielleicht auch, nach den Erfahrungen bei den Crotonsäurenitrilen, irrig.

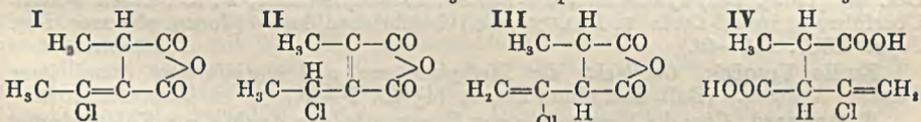
2. Vinylessigsäureamid. Bei der Darst. aus dem Nitril sind H_2SO_4 u. nebenher entstandene Vinylessigsäure sehr sorgfältig zu neutralisieren u. jeder Überschuß an Na_2CO_3 zu vermeiden; andernfalls erhält man durch Isomerisation ausschließlich Crotonsäureamid vom F. 159—160°. Vinylessigsäureamid krystallisiert aus Ä. oder Bzl. in großen Schuppen, F. 74°. Die ultravioletten Absorptionskurven in wss., in frisch her-

gestellter u. in 15 Tage alter 0,1-n. alkal. Lsg. werden gegeben; in letzterer nähert sich die Kurve sehr stark der des Crotonsäureamids.

3. Cyclopropancarbonsäureamid. Krystalle aus A., F. 123—124°. Die Absorptionskurve im Ultraviolett (in wss. Lsg.) weicht stark von der der freien Säure ab. — 4. Methacrylsäureamid. Nur in geringer Menge erhalten. Krystalle aus Bzl., F. 102—106°. Polymerisiert sich schon bei kurzem Kochen der Bzl.-Lsg. zu einer unl. M. Einen Monat bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt, sintern die Krystalle schon bei 95° u. hinterlassen bei 110° einen unschmelzbaren Rückstand. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 13 [1927]. 767—81. Louvain, Univ.)

K. Täufel und Cl. Bauschinger, Darstellung von Erucasäure aus Rüböl. Zur Abscheidung der gesätt. festen Fettsäuren des Rüböls werden 25 g kalt gepreßtes, nicht raffiniertes Rüböl in der Hitze verseift. Nach der Verseifung treibt man im CO₂-Strom den A. ab. Die Alkaliseifen werden mit verd. HCl zerlegt u. die abgeschiedenen Fettsäuren mit Ä. aufgenommen. Nach dem Waschen u. Trocknen der Lsg. wird der Ä. im CO₂-Strom abdest. Die trocknen Fettsäuren (23—24 g) werden in 200 ccm 96₀/ig. A. gelöst u. mit einer Lsg. von 0,4—0,5 g Pb-Acetat u. 200 ccm 96₀/ig. A. gefällt. Nach dem Stehen über Nacht bei 10—15° in CO₂-Atmosphäre werden die Krystalle abgesaugt. Das alkoh. Filtrat der Rübölfettsäuren wird mit 1/2-n. wss. KOH schwach alkal. gemacht, wozu etwa 150 ccm Lauge erforderlich sind. Man setzt hierauf zur Seifenlsg. soviel w. W. hinzu, bis insgesamt einschließlich des W. vom Laugenzusatz 200 ccm W. zugegeben sind u. fällt unter Rühren mit einer klaren Lsg. von 65 g Mg-Acetat in 100 ccm W. u. 200 ccm A. Die Rk.-Fl., deren Nd. in Flocken frei schweben soll, läßt man über Nacht bei 15° stehen. Der Nd. wird abgesaugt u. mit 80₀/ig. A. gewaschen. 25 g Rüböl ergeben 13—14 g rohes, schwach gelb gefärbtes Mg-Erucat. Die hieraus in Freiheit gesetzte, mit fl. Fettsäuren verunreinigte Erucasäure wurde nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. in rein weißen, seidenglänzenden Krystallen in einer Ausbeute von 7—8 g erhalten. F. 33,8—34,1°; Mol.-Gew. 337,8, ber. 338,3; Jodzahl 74,9, ber. 75,05. (Ztschr. angew. Chem. 41. 157—59. München, Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.)

William Küster, Hermann Maurer und Kurt Packendorff, Über die α,γ-Dimethyl-γ-chloritaconsäure. 16. Mitt. über Porphyrine. (15. vgl. C. 1928. I. 1424.) Die unter der Einw. von PCl₅ auf α-Methyl-α-acetylbernsteinsäureester entstehende α,γ-Dimethyl-γ-chloritaconsäure läßt sich über den Ester reinigen. Die freie Säure destilliert bei gewöhnlichem Druck unter Bldg. eines mit W.-Dampf nichtflüchtigen geruchlosen Prod. C₇H₇O₃Cl, nicht ident. mit dem α,γ-Dimethyl-γ-chloritaconsäureanhydrid (I), wahrscheinlich das Anhydrid einer Aitonsäure (III). Sie verwandelt sich beim Kochen mit NaOH in eine 2-bas. Säure, die wahrscheinlich der fumaroiden Form IV entspricht. IV entsteht auch, wenn das neben III sich bildende riechende Öl (II) mit konz. Barytlauge gekocht wird. II u. III lagern je 2 Moll. NH₃ an, IV bildet ein Diammoniumsalz. Alle 3 NH₃-Verbb. spalten beim Erhitzen NH₃ ab u.



verwandeln sich in ein Prod. vom F. 166°. — α,γ-Dimethylchloritaconsäure. Bldg. bei der Einw. von 5 Moll. PCl₅ auf 1 Mol. Methylacetylbernsteinsäureester. Man dest. das POCl₃ im Vakuum ab, verestert mit A. u. dest. mit W.-Dampf. Bei der Verseifung des öligen Destillats mit Na-Alkoholat erfolgt Abscheidung eines Na-Salzes, das nach der Zers. mit 10₀/ig. H₂SO₄ die freie Säure liefert. Nadeln, F. 127° (Zers.). Bei der Verseifung des Esters mit wss. NaOH wird stets ein Teil der Säure in die γ-Chlor-β,γ-pentensäure, F. 154°, überführt. Bei der Dest. der Säure im Vakuum entsteht Dimethylchloritaconsäureanhydrid (I). Kp.₁₅ 125°, F. 147°, bildet mit W. bei Zimmertemp. die Säure zurück. — Dimethylchloritaconsäureanhydrid, C₇H₇O₃Cl. Ausbeute 8 g aus 10 g Säure neben 1 g mit W.-Dampf flüchtigem Öl. Tetragonale Prismen aus W. F. 145°. Bei 210—225° unzersetzt destillierbar. Mit alkoh. NH₃ entsteht das Diammoniumsalz, C₇H₇O₃Cl·2NH₃, Nadeln. F. 166° unter Sublimation. Die Schmelze mit Resorcin u. ZnCl₂ liefert mit W. eine hellrot bis grünlichblau fluoreszierende Lsg. Mit h. Barytsg. bildet sich ein Ba-Salz, C₇H₇O₃ClBa, borsäureähnliche Krystalle aus W. 2-bas. Säure C₇H₇O₃Cl (IV), rhomb. Blättchen aus W.

F. 152°. Ammoniumsalz, $C_7H_{15}O_4N_2Cl$, flockiger Nd. aus A. F. 166° unter Sublimation. (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 244—50. Stuttgart, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

F. Hecke, Über einige Salze der Mesoweinsäure. Die wasserl. Salze wurden gewöhnlich aus der freien Säure oder dem II. saurem K-Salz durch Neutralisieren mit berechneter Menge des betreffenden Metalloxyds oder Carbonats hergestellt, die unl. Salze durch Fällung eines neutralen Alkalisalzes der Mesoweinsäure mit dem entsprechenden I. Metallsalz. Von den dargestellten Salzen sind die Alkali- u. Ammoniumsalze, Kupferdoppelsalze, Antimondoppelsalze, Eisen- u. Tonerdesalze II. — Neutrales Natriumsalz, $Na_2C_4H_4O_6$. Saures Natriumsalz, $NaHC_4H_4O_6 \cdot C_4H_6O_6$. Neutrales Kaliumsalz, $K_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. Saures Kaliumsalz, $KHC_4H_4O_6$. Natriumkaliumsalz, $NaKC_4H_4O_6 + H_2O$. Neutrales Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_4H_4O_6$. Saures Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot HC_4H_4O_6$. Kaliumammoniumsalz, $KNH_4C_4H_4O_6 + H_2O$. Lithiumsalz, $Li_2C_4H_4O_6$, $LiHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ u. $LiKC_4H_4O_6 + H_2O$. Calciumsalz, $CaC_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$. Bariumsalz, $BaC_4H_4O_6 + H_2O$. Strontiumsalz, $SrC_4H_4O_6$. Magnesiumsalz, $MgC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. Zinksalz, $ZnC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. Bleisalz, $PbC_4H_4O_6$. Cadmiumsalz, $CdC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. Eisen- u. Aluminiumsalze konnten beim Auflösen der Hydroxyde in Mesoweinsäure nicht krystallin. erhalten werden. Mangansalz, $MnC_4H_4O_6 + 3H_2O$. Kupfer- u. Nickelsalze konnten ebenfalls nicht einheitlich erhalten werden. Sie lösen sich in Alkaliläugen u. Ammoniak zu Doppelsalzen auf. (Österr. Chemiker-Ztg. 31. 28—32. Santa Teresa [Messina].) WINKELMANN.

S. Sugasawa, Synthese der Glutaminsäure. V. Synthese der N-Alkylglutaminsäuren. (IV. vgl. C. 1927. II. 932.) Die N-Alkylierung der Glutaminsäure gelang nach dem in der 2. Mitt. beschriebenen Verf. durch Einw. von KCN u. Alkylaminen in A. oder deren Hydrochloriden in wss. A. auf Succinaldehydsäure oder deren Ester. Die Umsetzung verläuft um so träger, je C-reicher das Amin ist. Bisher dargestellt: N-Methylglutaminsäure, Rhomben, F. 156—158°. Hydrochlorid, Krystalle, F. 159 bis 160°. Diäthylester, Kp.₂ 108—109°, mit W. mischbar. — N-Dimethylglutaminsäure, Prismen, F. 155—156°. Diäthylester, Kp._{0,5} 101—103°, nicht mit W. mischbar. — N-Äthylglutaminsäure, Nadeln, F. 159—160°. Diäthylester, Kp.₂ 109—110°, nicht mit W. mischbar. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 147.) LINDENBAUM.

S. Sugasawa, Studien zur Synthese von Aminosäuren. VI. Synthese des d,l-Lysins. (V. vgl. vorst. Ref.) Diese neue Synthese geht vom Acrolein aus. Dasselbe wird in γ -Aminobutyrylacetat u. dieses in γ -Benzaminobutyrylacetat übergeführt, viscoses Öl, Kp.₁ 187—189°, in Kältemischung erstarrend. Liefert, 1/2 Stdn. mit n. H_2SO_4 geschüttelt, γ -Benzaminobutyraldehyd; Semicarbazon, F. 155—156°. Der Aldehyd wird nach DUTT (C. 1925. II. 1852) mit Malonsäure in Pyridin + etwas Piperidin kondensiert zur β -[γ -Benzaminopropyl]acrylsäure, Krystalle aus A.-Ä., F. 108—109°. Diese liefert durch katalyt. Hydrierung in A. die von v. BRAUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 839) synthetisierte ϵ -Benzamino-n-capronsäure, F. 79°, deren weitere Überführung in d,l-Lysin v. BRAUN (l. c.) beschrieben hat. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 148—49.) LINDENBAUM.

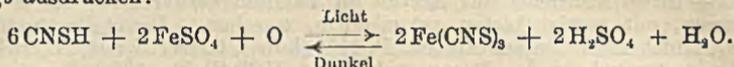
Emile Votoček, Geschichte der Methylpentosen und gegenwärtiger Stand ihrer Chemie. Vortrag. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 1—29.) LINDENBAUM.

T. Aagaard, Über die Verwendung von Enzymen bei der Analyse von Kohlehydraten und Glykosiden. Enzymatische Hydrolyse der Zucker Melezitose und Turanose. Es wird festzustellen gesucht, in welcher Weise die einzelnen Hexosen in den Zuckern Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, u. Turanose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, miteinander verknüpft sind. — Während Melezitose durch schwache Säurehydrolyse in 1 Mol. Fructose u. 1 Mol. Turanose (letztere in Fructose + Glucose) gespalten wird, ist durch Invertin eigentümlicherweise keine ähnliche Rk. zu erreichen. Für Melezitose nimmt Vf. die Zus. Glucose <> Fructose <> Glucose als die wahrscheinlichste an. Denn das bei schwacher Hydrolyse gebildete Disaccharid reduziert zwar FEHLINGSche Lsg., aber nicht Hypojoditlsg.; da diese nur durch Aldosen angegriffen wird, ist die Turanose als ein Ketozucker anzusehen. (Tidskr. Kemie Bergvaesen 8. 5—9.) W. WOLFF.

G. Dupont, Stand unserer Kenntnisse über die Chemie des Lignins. Zusammenfassender Bericht an Hand der Literatur. (Chim. et Ind. 19. 3—23.) LINDENBAUM.

E. Montignie, Zur Färbung der Alkalirhodanide am Licht. Vf. stimmt mit KAHANE (C. 1928. I. 33) darin überein, daß diese Färbung von Spuren Fe herrührt. Eine wss. 50%ig. $NH_4 \cdot SCN$ -Lsg. wird am Sonnenlicht in 2—3 Min. rot, im Dunkeln

allmählich wieder farblos. Nimmt man Spuren FeSO_4 an, so läßt sich die Erscheinung wie folgt ausdrücken:



Völlig trockenes Rhodanid färbt sich am Licht nicht. — Kocht man die am Licht gefärbte Lsg., so entfärbt sie sich. Es erfolgt Hydrolyse: $\text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{CNSH} + \text{Fe}(\text{OH})_3$. Sodann wird Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert. Beim Abkühlen an der Luft tritt bei ca. 70° wieder Färbung ein infolge Reoxydation. — Eine Spur Hydrochinon (Antioxygen) verhindert jede Färbung. — Starke Säuren u. stark dissoziierte Salze solcher geben Färbung, schwache nicht. Die Färbung wird von Ä., Amylalkohol, Essigester aufgenommen, nicht von Chlf., Bzl. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 106—08.)

LINDENBAUM.

Max Bergmann und Leonidas Zervas, Synthese des Glykocyamins aus Arginin und Glykokoll. Ein Beitrag zur Kreatinfrage. 19. Mitt. über Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. (16. vgl. C. 1927. II. 1032.) *Triacetylanhydroarginin* (BERGMANN u. KÖSTER, C. 1927. II. 1033), in dem möglicherweise die Molverb. eines Cyanamidderiv. vorliegt, reagiert in W.-freien Lösungsm. mit Glykokollester unter Bldg. von *Diacetylglykocyaninester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, der sich durch Verköchen mit HCl leicht in das Chlorhydrat des Glykocyamins überführen läßt. In ähnlicher Weise setzt sich *Triacetylanhydroarginin* mit *Sarkosinäthylester* unter Bldg. von *Diacetylkreatinäthylester*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, um. Methylamin reagiert unter Bldg. von *Diacetylmonomethylguanidin*. Die neue Synthese, bei welcher wegen des Ausschlusses von W. die intermediäre Bldg. eines Harnstoffderiv. ausgeschlossen erscheint, besitzt möglicherweise Interesse für die biol. Bldg. von *Kreatin* u. anderen Guanidinderiv. da vielleicht die Arginase eine ähnliche Mobilisierung der im Arginin enthaltenen Cyanamidgruppe herbeiführt wie die Acetylierung. — *Diacetylglykocyaninäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, Bldg. aus 1 Mol *Triacetylanhydroarginin* u. 4 Mol. Glykokollester in äth. Lsg. unter Abscheidung von *d,l*- β -Acetylamino- α -piperidon, rhomb. Tafeln aus Ä. F. 98 — 99° nach geringem Sintern. Ll. in CH_3OH , Aceton u. Essigester, wl. in k. W. u. k. A., swl. in Ä. u. PAe. *Salzsaures Glykocyanidin*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3\text{HCl}$, dicke Prismen aus A. + Ä., F. 210° (Zers.). *Pikrat* $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3$, lange Nadeln aus W. F. unter Zers. 210° , korr. bei 215° nach vorherigem Sintern bei 198° . Das Hydrochlorid gibt mit NaOH + Pikrinsäure eine blutrote Färbung, bräunlichrote Färbung mit Nitroprussidnatrium. — *Monacetylglykocyanidin*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. In geringer Ausbeute aus der Mutterlauge des *Diacetyl*esters, säulenartige Prismen aus Eg., wl. in fast allen gebräuchlichen Lösungsm., zl. in h. W. u. h. Eg., ll. in Säuren u. Alkalien. Bräunung bei 220° , Schwärzung bei 250° . — Zur *Darst. von Arginin* wird 1 kg Gelatine in 3 l konz. HCl gel., 6—8 Stdn. gekocht, mit Blutkohle entfärbt, zum Sirup eingedampft, überschüssige HCl durch wiederholtes Abdampfen mit W. verjagt, in $\frac{1}{2}$ l W. gel., unter Kühlung mit 33%ig. NaOH bis schwach lackmusalkal. neutralisiert, weitere 100 ccm 33%ig. NaOH zugesetzt, filtriert u. mit 200—250 ccm Benzaldehyd versetzt. Das sich abscheidende Benzyliden-Arginin wird mit k. W., A. u. Ä. gewaschen. Ausbeute 70—100 g. Die Überführung in Arginin erfolgt nach BERGMANN u. ZERVAS (C. 1926. I. 3060). (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 277—88. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.)

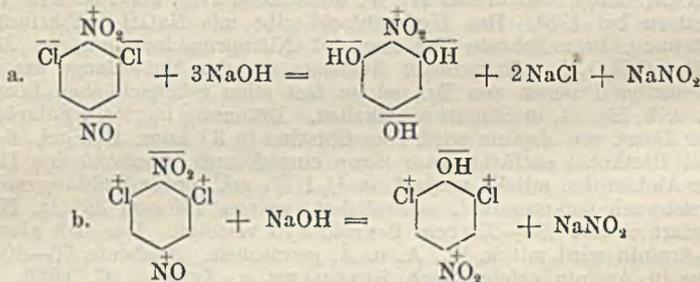
GUGGENHEIM.

Max Bergmann und Leonidas Zervas, Synthese des Kreatins aus Sarkosin und Arginin. Neue Synthese des Methylguanidins. 20. Mitt. über Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. (19. vgl. vorst. Ref.) *Methylguanidin* aus Methylamin u. Arginin. *Triacetylanhydroarginin* (12. u. 19. Mitt.) mit äth. Lsg. von wasserfreiem $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ 5 Stdn. schütteln. Ausgeschiedene Krystalle (F. 125 — 130°) sind in W. mit alkal. Rk. l., entwickeln mit sd. Lauge $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ u. liefern aus Essigester β -Acetamino- α -piperidon, sind also eine Verb. des letzteren mit $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$. Filtrat liefert *Diacetylmethylguanidin*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, Nadeln aus PAe., F. 88° , meist ll., im Hochvakuum bei 50 — 60° in Tafeln sublimierend. Abspaltung der Acetylye mit sd. verd. HCl, Entfernung des HCl mit Ag_2SO_4 , darauf der H_2SO_4 u. Zusatz von HNO_3 ergibt *Methylguanidinnitrat*, $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$, Blätter aus wss. A. + Ä., F. 151° (korr.). — *Kreatinin* u. *Kreatin* aus *Sarkosin* u. *Arginin*. *Triacetylanhydroarginin* mit *Sarkosinäthylester* 15 Min. unter Schütteln auf 55° erwärmen, auf 0° kühlen, Brei mit Essigester-Ä. digerieren, β -Acetamino- α -piperidon abfiltrieren, Filtrat mit

PAe. versetzen, Sirup abtrennen, PAe. u. Sarkosinester im Vakuum bei 55° entfernen, Rückstand + Sirup mehrmals mit Aceton im Vakuum verdampfen, bei 0° kristallisieren lassen, mit wenig Aceton verreiben u. waschen. *Diäcetylkreatinäthylester*, $C_{10}H_{12}O_4N_3$, bildet Täfelchen aus Aceton, F. 117° (korr.), ll. in CH_3OH , A., zwl. in W., Aceton, Essigester, wl. in Ä. Daraus mit konz. HCl (Rohr, 100°) *Kreatininhydrochlorid*, $C_4H_8ON_2Cl$, Prismen aus A., F. 255° bzw. 261° (korr.) unter Zers. Daraus mit Na-Pikrat das *Pikrat*, $C_{10}H_{10}O_8N_6$, gelbe Nadeln, F. 216° bzw. 221° (korr.). Überführung von Kreatinin in *Kreatin* mit Alkali wie bekannt. (Ztschr. physiol. Chem. 173. 80—83. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforsch.) LINDENBAUM.

Raymond Quelet, *Über p-Brom- Δ^1 -butenylbenzol*. (Vgl. C. 1926. II. 391.) Diese Verb. wurde wie folgt erhalten: Man stellt *p-Bromphenyl-n-propylcarbinol*, $C_{10}H_{12}OBr$, aus n-Butyraldehyd u. (p)Br· C_6H_4MgBr (Ausbeute 48% auf $C_6H_4Br_2$) oder aus p-Brombenzaldehyd u. n- C_3H_7MgBr (Ausbeute 90% auf den Aldehyd) dar. Sehr viscoso Fl., Kp.₁₁ 147°, D.₁₄ 1,339, $n_D^{11} = 1,558$, EM = +1,05. *Phenylurethan*, Prismen aus A., F. 83°. Das Carbinol liefert, mit der gleichen Menge $KHSO_4$ auf ca. 180° erhitzt, mit 85% Ausbeute *p-Brom- Δ^1 -butenylbenzol*, Br· C_6H_4 ·CH:CH· CH_2 · CH_3 , anisartig riechend, F. 30°, Kp.₁₄ 126—127°, D.₁₄ 1,282, $n_D^{31} = 1,580$, EM = +2,69. *Dibromid*, Blättchen, F. 78°. *Oxyd*, $C_{10}H_{11}OBr$, Kp.₁₂ 138°, D.₁₄ 1,362, $n_D^{15} = 1,557$, EM = +1,65. Mit Mg reagiert Brombutenylbenzol zuerst lebhaft, dann träge; man läßt am besten 48 Stdn. stehen. Nach dem Verf. von JOB u. REICH beträgt die Ausbeute 48%. Mit W. erhält man 45% Δ^1 -Butenylbenzol. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 236—38.) LINDENBAUM.

R. H. Clark und Neal M. Carter, *Die Ersetzbarkeit von Nitrogruppen im Kern verschiedener aromatischer Verbindungen*. (Vgl. C. 1927. II. 2054.) In Fortsetzung der Unterss. über die Ersetzbarkeit von elektronegativen NO_2 -Gruppen im Benzolkern durch OH betrachten Vff. 110 teils schon von anderen, teils neu von ihnen untersuchte Verb. mit 1—5 NO_2 -Gruppen in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen Alkali (NaOH, KOH, Na_2CO_3 , Na- u. K-Methylat u. -Äthylat). Die eigenen Unterss. wurden durch Erhitzen von ca. 0,5 g Substanz mit wss. 0,5—2-n. NaOH unter Luftausschluß ausgeführt; zur vollständigen Umsetzung waren je nach Substanz 15 Min. bis 120 Stdn. erforderlich. 14 der 110 untersuchten Verb. gaben kein eindeutiges Ergebnis; 9 reagierten in der labilen elektromeren Form, so z. B. 1,4-Dinitro-2,6-dichlor-benzol, das nicht als ge-



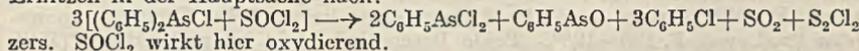
wöhnliche stabile Form nach a reagierte, sondern gegen die Erwartung als Elektromeres nach b. Die übrigen 87 Verb. entsprachen den Forderungen der Theorie. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21. Sect. III [1927]. 323—38.) R. ADT.

R. H. Clark und R. H. Ball, *Der Ersatz von Halogenen im Kern verschiedener aromatischer Verbindungen*. Nach der Elektronentheorie FRYS dürfen arom. Halogenverb. bei der Umsetzung mit Alkali nur die elektronegativen Halogenatome gegen OH austauschen. Die an 21 arom. Halogenverb. vorgenommenen Unterss. führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, da einerseits völlige Zers., andererseits große Rk.-Trägheit mancher Verb. die Resultate verfälschten. In Verb., die gleichzeitig NO_2 enthalten, reagiert das Halogen viel leichter, u. so entsprachen auch viele der von CLARK u. CARTER (vgl. vorst. Ref.) untersuchten Nitrohalogenverb. in bezug auf das Halogen den Forderungen der Elektronentheorie. Die Verss. wurden angestellt an je 0,3—0,5 g Substanz durch Erhitzen mit 30 ccm Na-Methylatlg. im Rohr auf 155° (50—60 Stdn.); das abgespaltene Halogen wurde durch Fällung mit $AgNO_3$ bestimmt. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21. Sect. III [1927]. 311—14. Vancouver, B. C., Univ. of Brit. Columbia.) R. ADT.

G. Malcolm Dyson, *Geruch und Konstitution bei den aromatischen Senfölen*. Vf. hat durch Einw. von Thiocarbonylchlorid im Überschuß auf Amine in Ggw. von W. möglichst geruchsreine Phenylsenföle dargestellt u. den Einfluß der Einführung von Alkylgruppen in den Benzolkern auf den Geruch studiert. Einführung von CH₃-Gruppen in o-Stellung gibt süßen, in m-Stellung scharfen, in p-Stellung anisartigen Geruch. Es wurden die Senföle der Toluyll-, der Xyllyl- u. Mesityltreihe dargestellt, sowie die Äthyl- u. Isopropylgruppe in Phenylsenfölen eingeführt. Bei mehrfacher Substituierung verstärkt sich der Geruchseinfluß in entsprechender Weise. Die Unters.-Reihe enthält folgende noch nicht beschriebene Körper: 2,3-Xyllylsenföle, Kp. 262°; 2,3-Xyllylthiocarbamid, weiße Nadeln, F. 182°; 4-Isopropylphenylsenföle, Kp. 271°; 4-Isopropylphenylthiocarbamid, kleine Prismen, F. 167°; *symm.*-Di-[4-isopropylphenyl]-thiocarbamid, glänzende, weiße Nadeln, F. 198°; 2-Methyl-5-isopropylphenylsenföle, Kp. 268°; 2-Methyl-5-isopropylphenylthiocarbamid, Nadeln, F. 174°; *symm.*-Di-[2-methyl-5-isopropylphenyl]-thiocarbamid, seidige Nadeln, F. 202° (Perfumery essent. Oil Record 19. 3—5.)

ELLMER.

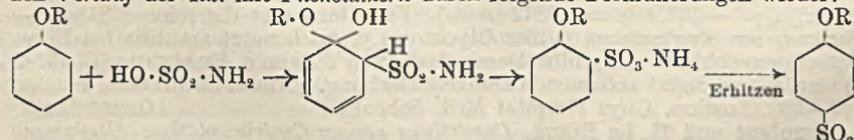
Charles Stanley Gibson und John Dobney Andrew Johnson, *Einige analoge organische Verbindungen des Phosphors und des Arsens*. Phenylmethylphosphinsäure, C₆H₅(CH₃)PO₂H, reagiert mit SOCl₂ normal unter Bldg. von Phenylmethylphosphinylchlorid, welches die gewöhnlichen Rkk. eines Säurechlorids zeigt. Der Parachor des Äthylesters berechnet sich nach SUGDEN aus D. u. Oberflächenspannung (vgl. C. 1924. II. 1899) 420,5; für eine semipolare Doppelbindung berechnet sich 417,3, für eine nicht polare 442,1. — Phenylmethylarsinsäure, C₆H₅(CH₃)AsO₂H ist amphoter; durch Einw. von CH₃J auf das Ag-Salz läßt sich kein Ester darstellen. SOCl₂ liefert kein Säurechlorid, sondern Phenyläthylchlorarsin u. wahrscheinlich CH₃Cl; dasselbe Verh. zeigt Phenylmethylchlorarsin. Diphenylchlorarsin gibt mit SOCl₂ je nach Bedingungen Phenyläthylchlorarsin, Chlorbenzol u. S₂Cl₂; wahrscheinlich Diphenylarsinchlorid, (C₆H₅)₂AsCl₃, oder eine auch aus Diphenylarsinsäure entstehende Verb. (C₆H₅)₂AsCl + SOCl₂, welche sich beim Erhitzen in der Hauptsache nach:



Phenylmethylphosphinylchlorid, C₆H₅(CH₃)POCl. Aus Phenylmethylphosphinsäure u. SOCl₂ auf dem Wasserbad. Kp.₁₁ 155°, Kp.₂₂ 167°. Raucht an der Luft; der Geruch erinnert an Thiocarbonylchlorid. Gibt mit W. unter heftiger Rk. Phenylmethylphosphinsäure. Verss. zur Isolierung von Phenylmethylphosphinamid waren erfolglos, ebenso ließ sich das Anhydrid nicht aus dem Chlorid u. dem Na-Salz der Säure darstellen, wahrscheinlich wegen leichter Hydrolysierbarkeit. — Das Chlorid gibt mit Benzoesäure Benzoylchlorid. Einw. von o-Äthylaminobenzoessäure gab nichts Reproduzierbares. — Anilid, C₁₃H₁₄ONP. Nadeln aus Essigester + PAe., F. 142°. — Äthylester, C₉H₁₃O₂P. Kp.₁₁ 143°, D.²⁰₄ 1,107; D.^{36,5}₄ 1,093; D.⁶¹₄ 1,068; D.⁴₁ 1,125 bis 0,0088 t. Oberflächenspannung bei 18° 40,92, bei 42° 37,86, bei 62° 35,84. — Methyl-ester, C₈H₁₁O₂P. Kp.₁₁ 137°. Beide Ester riechen nach Senföle u. geben mit NH₃ in A. anscheinend kein Amid. — Phenylmethylarsinsäure. Man führt Phenyläthylchlorarsin über Phenylmethyljodarsin u. das Arsinoxid in Phenylmethylchlorarsin über u. kocht dieses in Aceton mit Chloramin T in W. F. 176—177° (Journ. chem. Soc., London 1928. 92—99. London, Guys Hospital Med. School.)

OSTERTAG.

A. Quilico, *Sulfonierung von Phenoläthern mit Aminosulfonsäure*. (Vgl. C. 1928. I. 1395.) Die Rk. zwischen Aminosulfonsäure u. Phenetol bzw. Diphenyläther liefert, analog wie beim Anisol (vgl. HOFMANN, BIESALSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912] 1394), das Ammoniumsalz der p-Äthoxy- bzw. p-Phenoxybenzolsulfonsäure in bester Ausbeute. Während der Mechanismus der Rk. für die analoge Bldg. von Phenolsulfonsäuren sich durch primäre Entstehung der Ammoniumsalze der betreffenden Phenylschwefelsäuren erklären läßt (vgl. HOFMANN, BIESALSKI, l. c.; QUILICO, C. 1928. I. 1395), gibt Vf. den Verlauf der Rk. mit Phenoläthern durch folgende Formulierungen wieder:



p-Anisolsulfonsäure, C₇H₈O₄S = CH₃·O·C₆H₄·SO₃H. Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von 10 g Anisol mit 5 g Aminosulfonsäure (4—5 Stdn.). Kurze, quadrat.,

durchscheinende Prismen aus W. F. 285°. *K-Salz*. Glänzende Nadeln. — *Chlorid*, $C_7H_7O_2S_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. Aus dem *K-Salz* u. PCl_5 bei 100° (30 Min.). Farblose Nadeln aus Ä. F. 41°. — *Amid*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid u. alkoh. NH_3 . Perlmutterglänzende Nadeln aus A.; strahlenförmige Büschel aus W. F. 116°. — *p-Phenetolsulfonsäure*, $C_8H_{10}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Das *Ammoniumsalz* entsteht beim Kochen von 25 g Phenetol mit 10 g Aminosulfonsäure (4–5 Stdn.). Breite, quadrat. Blätter aus W. F. ca. 250° (Zers.). Ll. in W., wl. in A. *Ba-Salz*, $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 4 H_2O$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Ll. in h. W. *K-Salz*. Glitzernde Nadeln aus W. — *Chlorid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. Durchscheinende Blättchen aus Ä. F. 36°. — *Amid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Weiße Nadelchen aus A. F. 149°. — *p-Phenoxybenzolsulfonsäure*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Aus 25 g Diphenyläther u. 10 g Aminosulfonsäure bei 160–170° (4–5 Stdn.) entsteht das *Ammoniumsalz*. Quadrat., über 1 cm breite Blätter aus W. *Ba-Salz* mit 1 Mol. H_2O . Perlmutterglänzende Schuppen. Wl. in k., ll. in sd. W. *Na-Salz*. Wl. in k. W. *K-Salz*. Ll. in W. — *Chlorid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. Aus dem *Na-Salz* u. PCl_5 . Schwer verseifbares Öl. Gibt mit PCl_5 im geschlossenen Rohr bei 200° (7–8 Stdn.) ein Gemisch von *Monochlor-* u. *p-Dichlorbenzol*. — *Amid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid u. alkoh. NH_3 . Weiße Nadelchen. F. 88°. Wl. in W. u. k. A. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 6 [1927]. 512–17. Mailand, Polytechn.)

RADT.

P. Carré und P. Baranger, *Reaktion des Anilins auf Vanillin*. Es bilden sich je nach den Bedingungen: 1. *Vanillinanilin*, $C_6H_3 \cdot [CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5]_1^1(OCH_3)_3(OH)^4$. Molekulare Mengen der Komponenten bis zur Verflüssigung schwach erwärmen. Gelbe Kryställchen aus A., F. 155–156° (Zers.). — *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{16}O_3NCl$. Aus Vanillin, Anilin u. verd. HCl (Wasserbad, einige Min.) oder aus Vanillylidenanilin u. 18%ig. HCl (Wasserbad). Goldgelbe Blättchen aus schwach salzsäurem A., F. 143° (Zers.). — 2. *Vanillylidenanilin*, $C_6H_3(CH : N \cdot C_6H_5)_1^1(OCH_3)_3(OH)^4$. Durch kurzes Erhitzen der Komponenten in A. oder aus Vanillinanilin bei 115°. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 156–157°. — *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{14}O_2NCl$. Mit HCl-Gas in Bzl. Krystallin., F. 177° (Zers.). — Beide Hydrochloride liefern beim Erhitzen ein unbekanntes Prod. von F. 196–198°. Beide Basen sind leicht hydrolysierbar. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 73–74.)

LINDENBAUM.

William Morris Colles und Charles Stanley Gibson, *Die Spaltung von äußerlich kompensiertem p-Nitrobenzoylalanin*. Im Gegensatz zu anderen Acylverb. des d,l-Alanins setzt *p-Nitrobenzoylalanin* der opt. Spaltung durch Bldg. von Teilracematen oder Mischkrystallen der diastereoisomeren Alkaloidsalze große Schwierigkeiten entgegen. Einzelheiten vgl. Original. — *d,l-p-Nitrobenzoylalanin*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$. Aus d,l-Alanin mit *p-Nitrobenzoylchlorid* u. KOH unter Zusatz von Bzl. Schwach gelbe Nadeln aus W., F. 194°. Löslichkeit in W. bei 26° 0,27, in 100 g A. bei 78° 19; swl. in Ä., Chlf., Bzl., zll. in Aceton. $Ag_{21}H_{20}O_5N_2$, körnig, wl. in W. *Brucinsalz*, $C_{22}H_{20}O_4N_4 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + 4 H_2O$. Dünne gelbe Tafeln, ll. in W., A. *Cinchonidsalz*, $C_{18}H_{22}O_5N_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + 3 H_2O$. Nadeln aus W. *Äthylester*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$. Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 117,5–118°. Ll. in A., Chlf., wl. in Ä. — *d-p-Nitrobenzoylalanin*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$. Aus dem Strychninsalz. Nadeln aus W., F. 168,5–169°. $[\alpha]_{5461}$ des NH_4 -Salzes: +51,40° (in W., c = 1,7940) bzw. +15,76° (in A., c = 1,9882). Ll. in A., Löslichkeit in W. bei 15° 0,26. *Strychninsalz*, $C_{21}H_{22}O_5N_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Nadeln aus W. L. in W. bei 20° 0,4, bei 100°: 4. $[\alpha]_{5461} = -1,90^\circ$ (c = 1,5018 in A.). *Äthylester*, Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 121–121,5°. Hält hartnäckig Bzl. zurück. $[\alpha]_{5461} = +1,32^\circ$ (c = 1,416 in A.). Bei der Verseifung entsteht die reine d-Säure. — *l-p-Nitrobenzoylalanin*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$. Aus dem Strychninsalz. Blaßgelbe Nadeln aus W., F. 167,5–168°. $[\alpha]_{5461}$ des NH_4 -Salzes = -51,66° (c = 1,6462 in W.) bzw. -15,81° (c = 0,9960 in A.). *Strychninsalz*, $C_{21}H_{22}O_5N_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + C_2H_6O$. Nadeln aus absol. A. $[\alpha]_{5461} = -48,8^\circ$ (c = 0,7340 in Ä.). — *d,l-α-Naphthalinsulfoalaninäthylester*, $C_{15}H_{17}O_4NS$. Rhomben aus A., F. 104°. — *d-α-Naphthalinsulfoalaninäthylester*, Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 83,5 bis 84°. $[\alpha]_{5461} = -47,15^\circ$ (c = 1,9842 in A.). Verseifung gibt die reine d-Säure. — Zum *Nachweis von Aminosäuren* (außer Glycin u. Cystin) benutzt man die bei Einw. von *p-Nitrobenzoylchlorid* u. Pyridin (besser als die von WÄSER u. BRAUCHLI [C. 1924. II. 947] empfohlene Soda) auftretende Dunkelrotfärbung. (Journ. chem. Soc., London 1928. 99–108. London, Guys Hospital Med. School.)

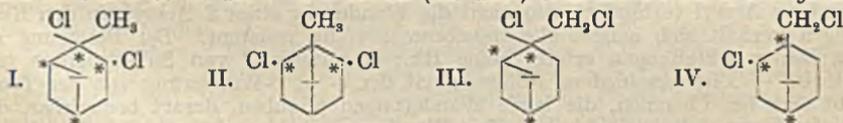
OSTERTAG.

R. Cornubert und H. Le Bihan, *Darstellung einiger Cyclohexyläther*. Gewinnung von *Tetrabenzylcyclohexanon*. (Vgl. C. 1927. II. 2187.) Die Allylierung des γ -Methylcyclohexanons hatte trotz n. Umsetzung mit NH_2Na anormale Prodd. geliefert. Aus

letzteren konnten Vf. jetzt den γ -Methylcyclohexylallyläther isolieren. In der Tat enthielt das Keton γ -Methylcyclohexanol. Mittels dieses Verf. konnten mehrere Cyclohexyläther dargestellt werden. Man arbeitet in äth. Lsg. Die Umsetzung der Cyclohexanole mit NH_2Na ist weniger lebhaft als die der Cyclohexanone; im Cyclohexanol etwa vorhandenes Cyclohexanon wird zuerst von NH_2Na angegriffen u. kann als *Tetrabenzylderiv.* leicht isoliert werden. Die *Methyl-* u. *Benzyläther* können durch Fraktionierung leicht rein gewonnen werden, nicht dagegen die *Allyläther*, deren Kpp. mit denen der Cyclohexanole fast zusammenfallen. Die Ausbeute muß hier durch Analyse bestimmt werden. Der Methyläther gestattet auch den Nachweis kleiner Mengen von Cyclohexanol in Cyclohexanon, denn er sd. beträchtlich tiefer als das methylierte Keton.

Versuche. *Cyclohexylmethyläther*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Kp. 134,5 bis 135° (korr.), D_{15}^{15} 0,8860, n_D^{15} = 1,4390, angenehm riechend, sehr flüchtig. — γ -Methylcyclohexylmethyläther, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, Kp. 151° (korr.), D_{20}^{20} 0,8612, n_D^{20} = 1,4321, pfefferminzartig riechend. — *Cyclohexylallyläther*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ bei 2-maliger Behandlung. Kp.₃₈ 83—84°, flüchtig, angenehm riechend. Nebenprod.: Nicht ganz reines *Triallylcyclohexanon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, Kp.₁₈ 155—158°, n_D^{18} = 1,4967; gibt kein Oxim u. sehr schwer ein Semicarbazon von F. 180°. Das als rein erklärte Handels-Cyclohexanol enthielt also etwas Cyclohexanon. — α -Methylcyclohexylallyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Wie vorst. Kp.₁₅ 69—70°, flüchtig, wenig angenehm riechend. — γ -Methylcyclohexylallyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Kp.₁₈ 70°, flüchtig, anisartig riechend. — *Cyclohexylbenzyläther*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$. Mit Benzylbromid. Kp.₃₇ 165,5—166,5°, D_{20}^{20} 0,9941, n_D^{20} = 1,5178, nicht flüchtig, wie rohe Benzylidenverb. riechend (vgl. SENDRENS u. ABOULENC, C. 1927. I. 272). Nebenprod.: α -Tetrabenzylcyclohexanon, $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}$, Kp.₁₅ oberhalb 360°, aus A.-Bzl., F. 178° (korr.), l. in Bzl., wl. in Ä., swl. in sd. A. Wurde zum Vergleich wie folgt dargestellt: Cyclohexanon in viel Ä. mit etwas über 4 Moll. NH_2Na (mehrere Stdn.), dann Benzylbromid gekocht, mit W. behandelt. Das Cyclohexanon enthielt ca. 3% Cyclohexanon, wie auch mittels des Benzaldehydverf. festgestellt wurde. — γ -Methylcyclohexylbenzyläther, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$, Kp.₁₇ 153,5—154° (korr.), D_{18}^{18} 0,9681, n_D^{18} = 1,5090, sonst obigem ähnlich, verschieden von dem von SENDRENS u. ABOULENC beschriebenen Äther (vielleicht wegen geometr. Isomerie). Nebenprod.: γ -Methyl- α -tetrabenzylcyclohexanon, $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}$, sehr hoch sd., F. 184° (korr.). Wurde zum Vergleich aus γ -Methylcyclohexanon dargestellt. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 74 bis 78. Nancy, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

Georges Brus, *Einwirkung von Chlor und Brom auf Nopinen.* (Vgl. C. 1925. II. 1155. 1928. I. 1184.) Während Addition von HCl u. HBr an Pinen u. Nopinen infolge der gleichen molekularen Umlagerung dieselben Prodd., nämlich Bornylchlorid bzw. -bromid, liefert, muß Addition von Cl_2 u. Br_2 zu verschiedenen Dihalogeniden führen. 100 g *Nopinen* ($[\alpha]_D = -20,1^\circ$) wurden bei -15 bis -20° langsam chloriert. In ca. 5 Stdn. 50 statt 52 g Cl aufgenommen. Prod. lieferte unter 15 mm 21 Fraktionen zwischen 85 u. 175°. Die ersten (bis 115°) schieden reichlich *Bornylchlorid*



($[\alpha]_D = -34,2^\circ$), die folgenden keinerlei kristallisiertes Prod. ab. Die Fraktionen 130—140° hatten die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$, die letzten Fraktionen enthielten mehr Cl. Die Bromierung in CCl_4 ergab analog *Bornylbromid* ($[\alpha]_D = -30,4^\circ$), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (ölig) u. höher bromierte Prodd. *Nopinen* liefert also zum Unterschied von *Pinen* (l. c.) keine kristallisierten Dihalogenide. Vf. erklärt dies wie folgt: Die Isomerisierung des Pinendichlorids (I.) führt zu dem symm. gebauten Tricyclendichlorid (II.) mit 2 gleichen Asymmetriezentren, folglich zu einem einzigen inakt. u. leicht kristallisierbaren Prod. Dagegen entsteht bei der Isomerisierung des Nopinendichlorids (III.) das unsymm. gebaute Mol. IV. mit 3 verschiedenen Asymmetriezentren, folglich ein Gemisch von akt. Stereoisomeren, welches weder trennbar noch kristallisierbar ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 240—42.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka, *Über Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe.* Zusammenfassender Bericht über unsere Kenntnisse von den *Sesquiterpenverb.* mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten des Vf. u. seiner Mitarbeiter in den letzten

Jahren. (Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 19. Serie A. Heft 5. 1—57. Utrecht, Univ.)

LINDENBAUM.

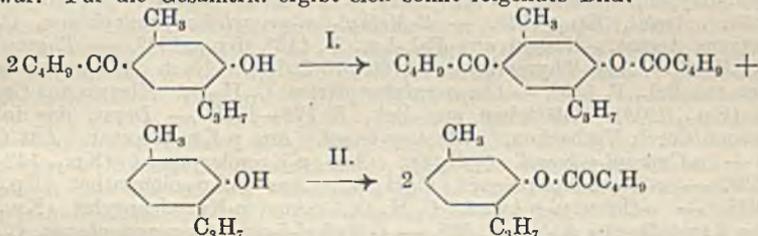
K. W. Rosenmund und **W. Schnurr**, *Über Acylwanderungen an Phenolen*. Für die Acylwanderung bei Phenolen kommen 3 verschiedene Möglichkeiten in Betracht, welche eingehend behandelt werden. — A. Acylwanderung vom Sauerstoff in den Kern. Am bekanntesten ist die FRIESSche Verschiebung, welche jedoch häufig mit Komplikationen (vgl. z. B. v. AUWERS u. Mitarbeiter, C. 1926. I. 3470) oder völliger Zers. verbunden ist. Einen gangbaren Weg auch für solche Fälle ergab die nähere Unters. der von ROSENMUND u. SCHULZ (C. 1927. I. 3184) ausgearbeiteten BEHNschen Ketonsynthese. So erhält man z. B. aus Thymol u. $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ nach 20 Min. nur Spuren *Thymylmethylketon* [richtiger: Oxythymylmethylketon; d. Ref.], $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})^4(\text{CH}_3)^3(\text{i-C}_3\text{H}_7)^0(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)^4$, aber reichlich *Thymolacetat*; bei längerer Rk.-Dauer nimmt die Ketonmenge auf Kosten des Esters zu, bis nach 24 Stdn. die Ketonausbeute fast quantitativ ist. Das Keton entsteht also durch Acetylwanderung vom O in den Kern. So ergibt sich ein brauchbares Verf. für die Umlagerung empfindlicher Phenolester. — Sodann wurde das Verbackungsverf. mit AlCl_3 genauer untersucht. Aus dem Beispiel *p-Kresolbenzoat* \rightarrow *o-Benzoyl-p-kresol* ergab sich folgendes: 1 Mol. AlCl_3 vermag 1 Mol. Ester in das Keton zu überführen; dabei wird 1 Mol. HCl abgespalten; die Rk. vollzieht sich in viel kürzerer Zeit, als bisher angenommen, nämlich in ca. 10 Min. bei 120 bzw. 140°, was prakt. eine erhebliche Verbesserung des Verf. bedeutet. — Als Haftstellen für die in den Kern wandernden Acyle kommen nur die o- u. p-Stellung (hier wie im folgenden in Bezug auf das OH) in Frage. Bei gewissen Phenolen, z. B. *Thymol* u. *Carvacrol*, ist die nach p dirigierende Kraft so groß, daß Bldg. von o-Oxyketonen prakt. nicht eintritt. So liefert *Thymolacetat* in Nitroblz. bei 20° in 2 Stdn. 30%, in 24 Stdn. 90%, bei 60° schon in 10 Min. ca. 100% *Thymylmethylketon*. Dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besitzen andere aliph. Acyle (bis $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$). Dagegen ist $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ viel weniger beweglich, denn *Thymolbenzoat* liefert bei 20° in 5 Stdn. erst 4% *Thymylphenylketon*. *Phenylacetyl*, *Cinnamoyl* u. *Hydrocinnamoyl* wandern etwas schwerer als die aliph. Acyle, aber viel leichter als $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Umlagerung von Phenolestern in Nitroblz. stellt ein ausgezeichnetes Verf. zur Synthese von p-Oxyketonen dar. — Die ausschließliche Wanderung in die o-Stellung wurde am p-Kresol untersucht u. ergab ein wesentlich anderes Bild. In Nitroblz. bei 20° erleidet *p-Kresolacetat* höchstens spurenweise Umlagerung. Ohne Nitroblz. beginnt diese bei 50—60° merklich u. ist bei 120° in 10 Min. quantitativ. Auch hier zeigen die homologen aliph. Acyle dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit. *Benzoyl* u. *Brombenzoyl* wandern in der Kälte überhaupt nicht, merklich erst oberhalb 90° u. prakt. günstig bei 130—140°. *Phenylacetyl* kommt wieder den aliph. Acylen nahe. Ersatz des p-ständigen CH_3 durch Cl oder Br beeinträchtigt die Umlagerung nicht, Ersatz durch NO_2 oder Acyl macht sie unmöglich. Die Ester des *p-Äthyl-m-kresols*, *p-Chlor-m-kresols* u. *o-Chlor-p-kresols* verhalten sich wie die des p-Kresols. Auch *o-Aceto-p-kresolacetat* läßt sich umlagern; o-ständiges Acetyl verhindert also nicht die Wanderung eines 2. Acetyls in den Kern. Dagegen verhält sich *o-Benzoyl-p-kresolbenzoat* völlig resistent. Bei Besetzung der p- u. beider o-Stellungen erfolgt keine Rk.; Verdrängung von Substituenten tritt nicht ein. — Die verschiedene Abhängigkeit der o- u. p-Wanderung von der Temp. macht sich bei Phenolen, die beide Wanderungen erlauben, derart bemerkbar, daß bei tiefen Temp. die p-, bei hohen die o-Wanderung vorherrscht. So liefert *m-Kresolacetat* bei 25° 80% p- u. kein o-Oxyketon, bei 165° 95% o- u. kein p-Oxyketon. *m-Kresolbenzoat* liefert unter 100° nur p-Deriv. mit mäßiger Ausbeute, bei 165° quantitativ o-Deriv. Ein m-ständiges CH_3 erhöht, ein o-ständiges verringert die Neigung zur Aufnahme von Acylen in die o-Stellung. NO_2 , Acyle, m- u. p-ständiges CO_2H verhindern die Wanderung, während o-ständiges CO_2H sie zuläßt. So kann *Salicylsäureacetat* umgelagert werden, nicht aber das *Benzoat*; aliph. u. arom. Acyle werden also verschieden beeinflusst.

B. Acylwanderung innerhalb des Kernes. Verbackt man *o-Methyl-p-oxyacetophenonacetat* mit AlCl_3 bei 130° (30 Min.), so erhält man kein Diketon, sondern etwa gleiche Mengen *o-Methyl-p-oxyacetophenon* u. *p-Methyl-o-oxyacetophenon*. Auch das *Benzoat* liefert diese beiden Ketone (mehr o-Oxyketon) u. Benzoesäure, aber kein p-Methyl-o-oxybenzophenon. Es erfolgt also erstens Wanderung des zum OH p-ständigen Acetyls in die o-Stellung, zweitens Verseifung des Esters, welch letztere durch das CO (besonders in o) begünstigt wird. Die Acylwanderung konnte

einwandfrei erwiesen werden, denn *o*-Methyl-*p*-oxyacetophenon geht mit AlCl_3 bei 170° (30 Min.) glatt in *p*-Methyl-*o*-oxyacetophenon über. Jetzt versteht man auch den Verlauf der Umlagerung des *m*-Kresolacetats bei verschiedenen Temp. (vgl. oben). Auch *o*-Methyl-*p*-oxybenzophenon lagert sich glatt in *p*-Methyl-*o*-oxybenzophenon um, allerdings erst bei 180 – 190° . Aber unter keinen Umständen gelingt die Umlagerung eines *o*-Oxyketons in ein *p*-Oxyketon.

C. Acylwanderung vom Kern zum Sauerstoff. Es wurde zufällig gefunden, daß ein unreines *Thymylisobutylketon* bei der Vakuumdest. fast ganz in *Thymolisovalerat* übergegangen war. Als Ursache der Umlagerung wurde eine Spur H_2SO_4 erkannt. Denn als 5 g obigen Ketons mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 1 Stde. auf 150 – 180° erhitzt u. dann dest. wurden, resultierten 4,5 g Ester. Außer H_2SO_4 erwiesen sich noch H_3PO_4 u. ganz besonders *Camphersulfonsäure* als katalyt. wirksam. Letztere (ca. 0,05 g auf 6 g Keton) bewirkt nicht die geringste Zers. u. wurde zu allen weiteren Verss. benutzt. Bedingung für die Acylwanderung aus dem Kern zum O ist, daß die Ketogruppe in *p* zum OH steht u. einem Substituenten benachbart ist. Letzterer wirkt auflockernd auf die Ketogruppe. So sind nicht nur alle *o*-Oxyketone, sondern auch die einfachen 4-Oxyphenylalkylketone u. ihre 3-Methylderiv. beständig, während ihre 2-Methylderiv. u. die Thymyl- u. Carvaerylketone umgelagert werden. Bzgl. der Wanderungsgeschwindigkeit der verschiedenen Acyle konnte an den Thymyl- u. Carvaerylketonen nur festgestellt werden, daß die Wanderung der aliph. Acyle $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ bis $\text{CO}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ bei 180° im Minimum in 30, im Maximum in 60 Min. vor sich geht, während die des $\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ höhere Temp. (200°) u. viel längere Dauer erfordert u. auch dann meist sehr unvollständig ist.

Rk.-Verlauf der Acylwanderungen. 1. Wanderung vom Kern zum O. Als *Thymylisobutylketon* + Katalysator nur 10–30 Min. auf 150° erhitzt u. dann fraktioniert wurde, erhielt man außer *Thymolisovalerat* noch *Thymol* u. *Thymylisobutylketonisovalerat*, u. zwar um so mehr der beiden letzteren, je kürzer die Erhitzungsdauer war. Für die Gesamtrk. ergibt sich somit folgendes Bild:



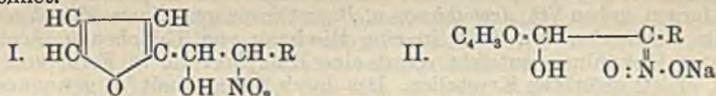
In der Tat ließen sich beide Phasen realisieren: Erstens lieferten 5 g Oxyketon, mit Katalysator unter 14 mm auf 150° erhitzt, 1,5 g Thymol als Destillat u. 3 g Oxyketonester als Rückstand; zweitens lieferten 3,2 g Oxyketonester + 1,5 g Thymol, 2 Stdn. auf 180° erhitzt, über 4 g Thymolester. — Die Fähigkeit des kernständigen Acyls, mit dem phenol. H eines anderen Mol. seinen Platz zu tauschen, wurde auch wie folgt bewiesen: *Thymyl-n-propylketonmethyläther*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)_3(\text{i-C}_3\text{H}_7)$,⁶ ($\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$)⁴, der für sich nicht verändert wird, liefert, mit 1 Mol. Phenol + Katalysator 1 Stde. auf 180° erhitzt, *Thymolmethyläther* u. *Phenol-n-butylat*. — Diese „Umkehr der FRIESSchen Verschiebung“ ist also eine dimolekulare Rk. u. verläuft nach dem Schema: 2 Moll. Oxyketon = Phenol + Oxyketonester = 2 Moll. Phenolester. — 2. Wanderung vom O in den Kern. Die Annahme von SKRAUP u. POLLER (C. 1925. I. 366), daß Säurechlorid abgespalten wird u. dann FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. eintritt, ist unhaltbar, da sich im H-Strom kein Säurechlorid isolieren läßt. Gegen die v. AUWERSsche Annahme einer intramolekularen Umlagerung spricht folgendes: Gemeinsames Verbacken von *o*-Chlor-*p*-kresolacetat u. *p*-Kresolbenzoat (150° , 15 Min.) ergab nicht nur 3-Chlor-5-methyl-2-oxyacetophenon u. 5-Methyl-2-oxybenzophenon, sondern auch 3-Chlor-5-methyl-2-oxybenzophenon u. 5-Methyl-2-oxyacetophenon. Es liegt also eine Rk. zwischen 2 Moll. Ester vor, wobei das eine die Rolle des Säurechlorids oder noch besser Säureanhydrids bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Synthese übernimmt. Folgender Vers. stützt diese Auffassung: Während *p*-Kresolacetat in Nitroblz. + AlCl_3 in 24 Stdn. nur spurenweise umgelagert wird, erhält man in Ggw. von 1 Mol. Thymol schon nach 8 Stdn. 60% *Thymylmethylketon*, daneben *p*-Kresol. Auch die FRIESSche Verschiebung ist eine dimolekulare Rk., bei der das

O-ständige Acyl mit dem Kern-H des anderen Mol. den Platz vertauscht. — 3. Wanderung im Kern. Daß auch die Isomerisierung von p- zu o-Oxyketonen eine Rk. zwischen 2 Moll. (Platzwechsel zwischen Acyl des einen u. H des anderen) darstellt, ließ sich durch Verbacken (bis 180°) von 2-Methyl-4-oxyacetophenon mit o-Chlor-p-kresol beweisen. Man erhält nur 40% 4-Methyl-2-oxyacetophenon, aber außerdem 60% 3-Chlor-5-methyl-2-oxyacetophenon, daneben m-Kresol.

Versuche. Umlagerung der Phenolcster in 5 Teilen Nitroblz. mit 1,2—1,3 Mol. $AlCl_3$. Weiter wie bei ROSENMUND u. SCHULZ (l. c.); statt 15%ig. NaOH wird 7,5%ig KOH benutzt. — Zur Umlagerung durch Verbacken Ester langsam mit 1,2 Mol. $AlCl_3$ versetzen, 10 Min. auf 120° bei aliph., 140° bei aromat. Acylen erhitzen, mit Eis u. verd. HCl zers., durch Erwärmen klären, event. in Ä. mit KOH extrahieren oder mit Dampf dest. — Darst. der folgenden p-Oxyketone in Nitroblz. Einige sind schon l. c. beschrieben. *Thymylmethylketon*. Aus Thymolacetat (Kp.₂₁ 131°). — *Thymyläthylketon*. Aus Thymolpropionat (Kp.₇₆₀ 248°). — *Thymyl-n-propylketon*. Aus Thymol-n-butyrat (Kp.₇₆₀ 265°) bei 30° (12 Stdn.). — *Thymylisobutyrylketon*. Aus Thymolisovalerat (Kp.₉ 143°). Kp.₁₃ 202°. — *Thymyl-n-heptylketon*, $C_{18}H_{28}O_2$. Aus Thymolcaprylat (Kp.₉ 186°). Blättchen aus Bzl.-Lg., F. 81—82°, Kp.₉ 217—220°. — *Thymylbenzylketon*, $C_{18}H_{20}O_2$. Aus Thymolphenylacetat (Kp.₉ 188°). Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 105°. — *Thymylstyrylketon*, ident. mit Benzylidenthymylmethylketon (l. c.). Aus Thymolcinnamat (Krystalle) bei unter 20° (48 Stdn.). — *Thymyl-β-phenyläthylketon*, $C_{19}H_{22}O_2$. Aus Thymolhydrocinnamat (Kp.₁₃ 218°). Nadeln aus verd. A., F. 122°. — *Carvacrylmethylketon*, $C_8H_7(OH)^4(i-C_2H_7)^3(CH_3)^6(CO·CH_3)^4$. Aus Carvacrolacetat (Kp.₇₅₀ 238°). Nadeln aus CH_3OH , F. 120°. — *Carvacryläthylketon*. Aus Carvacrolpropionat (Kp.₇₆₀ 250°). Nadeln aus CH_3OH , F. 110°. — *Carvacryl-n-propylketon*. Aus Carvacrol-n-butyrat (Kp.₇₆₀ 263°). Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 90°. — *Carvacrylisobutyrylketon*, $C_{15}H_{22}O_2$. Aus Carvacrolisovalerat (Kp.₇₆₀ 271°). Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 108°, Kp.₁₃ 201°. — 3-Methyl-6-n-propylphenol. Aus 4-Methyl-2-oxypropiofenon (v. AUWERS, C. 1924. II. 1796) nach CLEMMENSEN. Kp.₁₈ 129°. Acetat, Kp.₁₄ 124°. — 2-Methyl-5-n-propyl-4 oxyacetophenon, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus vorigem Acetat. Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 113°, Kp.₁₃ 194°. — *Thymylphenylketon*, $C_{17}H_{18}O_2$. Aus Thymolbenzoat (60°, 5 Stdn.). Nach Auskochen mit Lg. Blättchen aus Bzl., F. 153°. — *Carvacrylphenylketon*, $C_7H_8O_2$. Ebenso aus Carvacrolbenzoat (Kp.₁₄ 191°). Blättchen aus Bzl., F. 172—173°. — Darst. der folgenden o-Oxyketone durch Verbacken. *o-Aceto-p-kresol*. Aus p-Kresolacetat. Aus CH_3OH , F. 50°. — *o-Caproyl-p-kresol*, $C_{13}H_{18}O_2$. Aus p-Kresolcapronat (Kp.₁₄ 142—143°). Kp.₁₅ 163°. — *o-Heplanoyl-p-kresol*, $C_{14}H_{20}O_2$. Aus p-Kresolönanthat (Kp.₁₇ 168°). Kp.₁₀ 168°. — *o-Octanoyl-p-kresol*, $C_{15}H_{22}O_2$. Aus p-Kresolcaprylat (Kp.₁₂ 175°). Gelbliche Krystalle aus A.-W., F. 36°. — 4-Methyl-5-chlor-2-oxyacetophenon, $C_8H_9O_2Cl$. Aus p-Chlor-m-kresolacetat (Kp.₁₅ 121°). Nadeln aus A., F. 71—72°, Kp.₁₅ 137°. — 4-Methyl-5-chlor-2-oxypropiofenon, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Aus p-Chlor-m-kresolpropionat (Kp.₇₆₀ 250°). Nadeln aus CH_3OH -W., F. 76°. — 4-Methyl-5-chlor-2-oxybutyrophenon, $C_{11}H_{13}O_2Cl$. Aus p-Chlor-m-kresolbutyrat (Kp.₇₆₀ 263°). Nadeln aus CH_3OH , F. 61 bis 62°. — 2-Aceto-6-chlor-p-kresol, $C_9H_9O_2Cl$. Aus o-Chlor-p-kresolacetat (Kp.₇₆₀ 238°). Nadeln aus 80%ig. A., F. 91°. — 2-Propio-6-chlor-p-kresol, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Aus o-Chlor-p-kresolpropionat (Kp.₇₆₀ 248°). Nadeln aus Pae., F. 115°. — 2-Butyro-6-chlor-p-kresol, $C_{11}H_{13}O_2Cl$. Aus o-Chlor-p-kresolbutyrat (Kp.₇₆₀ 260°). Nadeln, F. 62°. — *p-Äthyl-m-kresol*. Aus p-Aceto-m-kresol nach CLEMMENSEN. Kp.₁₅ 122°. Acetat, Kp.₁₅ 124°. — 4-Methyl-5-äthyl-2-oxyacetophenon, $C_{11}H_{14}O_2$. Aus vorigem Acetat. Gelbliche Krystalle aus Pae., F. 96—97°, Kp.₁₅ 142—143°. — 2,6-Diaceto-p-kresol. Aus o-Aceto-p-kresolacetat. Aus Lg., F. 83°, Kp.₁₃ 194°. — *o-Benzoyl-p-kresol*. Aus p-Kresolbenzoat. Aus Aceton, F. 84°. — *o-[2-Chlorbenzoyl]-p-kresol*, $C_{14}H_{11}O_2Cl$, gelbe Krystalle aus Pae., F. 78°, Kp.₁₅ 195°. — *o-[2-Brombenzoyl]-p-kresol*, $C_{14}H_{11}O_2Br$, gelbliche Krystalle aus Pae., Nadeln aus A., F. 76—77°. — *o-[4-Brombenzoyl]-p-kresol*, $C_{14}H_{11}O_2Br$, F. 79°, Kp.₁₄ 210°. — 4-Methyl-5-chlor-2-oxybenzophenon, $C_{14}H_{11}O_2Cl$. Aus p-Chlor-m-kresolbenzoat. Gelbe Krystalle aus Pae., Nadeln aus verd. A., F. 142°. — 3-Chlor-5-methyl-2-oxybenzophenon, $C_{14}H_{11}O_2Cl$. Aus o-Chlor-p-kresolbenzoat. Gelbe Blättchen aus CH_3OH , F. 71°. — *p-Aceto-m-kresol*. Aus m-Kresolacetat in Nitroblz. (20°, 24 Stdn.). — *p-Aceto-o-kresol*. Ebenso aus o-Kresolacetat. — *p-Oxyacetophenon*. Aus Phenolacetat. — *o-Aceto-m-kresol*. Durch Verbacken von m-Kresolacetat (165°, 15 Min.). — *o-Aceto-o-kresol*. Ebenso aus o-Kresolacetat. — *o-Oxyacetophenon*. Aus Phenolacetat. — *p-Oxybenzophenon*. Aus Phenolbenzoat

(140°, 15 Min.). — *p*-Benzoyl-*o*-kresol. Ebenso aus *o*-Kresolbenzoat. — *p*-Benzoyl-*m*-kresol. Aus *m*-Kresolbenzoat in Nitroblz. (60°, 5 Stdn.). — *o*-Benzoyl-*m*-kresol. Aus demselben bei 165° (15 Min.). — *p*-Acetosalicylsäure. Aus Salicylsäureacetat in Nitroblz. (60°, 4 Stdn.). — *p,p'*-Dioxybenzophenon. Aus Phenolanisat bei 140°. — Thymylisobutylylketonisovalerat, $C_{20}H_{30}O_3$, zähes Öl, $Kp_{14} 200^\circ$. — Thymyl-*n*-propylketonmethylläther, $C_{15}H_{22}O_2$. Aus dem Oxyketon mit $(CH_3)_2SO_4$. Nadeln, $F. 50^\circ$, slt. (LIEBIGS Ann. 480. 56—98. Kiel, Univ.) LINDENBAUM.

S. Kanao, Über die Nitro- und Aminoalkohole der Furanreihe. (Studien über die Alkamine. I.) Es ist Vf. gelungen, Furfurol mit Nitroparaffinen ohne H_2O -Abspaltung zu Furylnitroalkoholen vom Typus I. zu kondensieren. Die *n*. Nitroparaffine liefern ca. 70%, die Isoderiv. nur 20—45% Ausbeute. Die Verbb. I. sind gelbe, lichtempfindliche, wohlriechende, süß schmeckende, aber nicht stabile Öle. Sie sind zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduzierbar, welche labile Hydrochloride, aber stabile Oxalate u. mit alkal. Cu-Lsg. krystallisierte CuO-Verbb. liefern. Als Nebenprodd. entstehen bei der Red. häufig Alkohole von sekundären Aminen. — Die Verbb. I. weisen EM_D -Werte von 0,5—0,7 auf. Als Ursache erkennt Vf. durch vergleichende Unterss. das Vorliegen der NO_2 -Gruppe in der Pseudosäureform (nach II.). — Durch konz. H_2SO_4 werden die Verbb. I. weinrot, violett bis indigoblau, die Aminoalkohole gelblichbraun, grün bis indigoblau, die Äther von I. u. die entsprechenden Furylnitroalkylene wenig gefärbt. Die Aminoalkohole sind durch ihre mydriat. Wrkg. ausgezeichnet.



Versuche. 1-Furyl-2-nitroäthanol-(I), $C_6H_8O_4N$ (I., R = H). Durch 8-std. Schütteln von Furfurol, Nitromethan u. 0,5-n. $KHCO_3$ -Lsg., ausäthern, mit Bisulfit reinigen. $Kp_{7,5} 130\text{—}131^\circ$ (korr.), $D_4 1,3122$, $n_D^{20} = 1,5156$. — Na-Salz, $C_6H_8O_4NNa$ (II., R = H). Aus Furfurol, Nitromethan u. 1 Mol. $NaOCH_3$ -Lsg. unter Kühlung. Liefert mit organ. Säure I., mit Mineralsäure Furylnitroäthylen. — Methylläther. Aus I. in CH_3OH mit $NaOCH_3$ -Lsg. unter Kühlung, mit Essigsäure ansäuern, CH_3OH entfernen, ausäthern. $Kp_9 109^\circ$, $D_4 1,2079$, $n_D^{20} = 1,4836$. — Äthylläther, $Kp_9 105^\circ$ (korr.), $D_4 1,1617$, $n_D^{20} = 1,4785$. — Durch h. konz. HCl wird I. aufgespalten zu ϵ -Nitro- γ -oxo-*n*-capronsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, Nadeln aus Chlf., $F. 91\text{—}92^\circ$. — 1-Furyl-2-aminoäthanol-(I), $C_6H_8O_2N$. Aus I. mit Zinkstaub in 50%ig. Essigsäure über das Oxalat. Blättchen aus PAe., $F. 89^\circ$, ll. Hydrochlorid, Nadeln aus Aceton-Essigester, $F. 117^\circ$. Oxalat, Nadeln aus A., $F. 199^\circ$. Pikrolonat, gelbe Nadeln aus A., $F. 181^\circ$ (Zers.). O,*n*-Dibenzoylderiv., $C_{22}H_{17}O_4N$, Nadelchen aus verd. A., $F. 146^\circ$. — 1-Furyl-2-[furfurylamino]-äthanol-(I), $C_8H_{10}O_4N$. $Kp_{13} 184\text{—}185^\circ$ (korr.), $D_4 1,1759$, $n_D^{20} = 1,5312$. — 1-Furyl-1-methoxy-2-aminoäthanol, $C_7H_{11}O_4N$. Durch Red. obigen Nitroäthers. $Kp_9 77^\circ$ (korr.), $D_4 1,0650$, $n_D^{20} = 1,4788$. — 1-Furyl-2-nitropropanol-(I), $C_7H_8O_4N$ (I., R = CH_3). Mit Nitroäthanol (14 Stdn.). $Kp_7 126^\circ$ (korr.), $D_4 1,2455$, $n_D^{20} = 1,5039$. Na-Salz, $C_7H_8O_4NNa$, weißes Krystallmehl. Methylläther, $Kp_{13} 113^\circ$ (korr.), $D_4 1,1606$, $n_D^{20} = 1,4766$. — 1-Furyl-2-nitropropen-(I), $C_7H_7O_3N$. Entsteht mit 25%ig. K_2CO_3 -Lsg. statt $KHCO_3$ -Lsg. Gelbe Blättchen aus PAe., $F. 50\text{—}51^\circ$, $Kp_{18} 134\text{—}135^\circ$ (vgl. KASIWAGI, C. 1927. II. 254). — 1-Furyl-2-aminopropanol-(I), $C_8H_{11}O_2N$, $Kp_7 109^\circ$ (korr.), $D_4 1,12082$, $n_D^{20} = 1,5068$. Hydrochlorid, hygroskop. Prismen aus Ä.-A., $F.$ gegen 130° . Oxalat, Schuppen, $F. 215^\circ$ (Zers.). Verb. $(C_7H_{11}O_2N)_2CuO + 2 H_2O$, violette Prismen aus CH_3OH , $F. 159^\circ$ (Zers.). — 1-Furyl-2-[furfurylamino]-propanol-(I), $C_{12}H_{15}O_5N$, Nadeln aus PAe., $F. 88\text{—}88,5^\circ$, $Kp_6 150^\circ$ (korr.). — 1-Furyl-2-[diäthylamino]-propanol-(I), $C_{11}H_{19}O_2N$, $Kp_{12} 123^\circ$ (korr.), $D_4 0,9895$, $n_D^{20} = 1,4747$. Hydrochlorid, aus Aceton, $F. 147\text{—}148^\circ$. Jodäthylat, $C_{13}H_{21}O_2NJ$, Prismen aus W., $F. 176^\circ$. — 1-Furyl-2-nitrobutanol-(I), $C_8H_{11}O_4N$ (I., R = C_2H_5). Mit Nitropropan u. n. KOH (25 Stdn.). $Kp_{16} 150\text{—}151^\circ$ (korr.), $D_4 1,1938$, $n_D^{20} = 1,4951$. — 1-Furyl-2-nitrobuten-(I), $C_8H_9O_3N$, tiefgelb, $Kp_{13} 130\text{—}131^\circ$, $D_4 1,1626$, $n_D^{20} = 1,6070$. — 1-Furyl-2-aminobutanol-(I), $C_8H_{13}O_2N$, Nadelehen aus PAe., $F. 63^\circ$, $Kp_{16} 137$ bis 138° (korr.). Hydrochlorid, Blättchen aus A., $F. 140^\circ$. Oxalat, Tafeln, $F. 202^\circ$ (Zers.). — 1-Furyl-2-[furfurylamino]-butanol-(I), $C_{13}H_{17}O_3N$, Prismen aus PAe., $F. 76$ bis $76,5^\circ$. — 1-Furyl-2-methyl-2-nitropropanol-(I), $C_8H_{11}O_4N$. Mit Isonitropropan u. 2-n. KOH (einige Tage). $Kp_9 130,5\text{—}131^\circ$ (korr.), $D_4 1,2104$, $n_D^{20} = 1,4921$. —

1-Furyl-2-methyl-2-aminopropanol-(1), $C_8H_{13}O_2N$, Kp.₁₃ 119—120°, D.²⁰ 1,0894, n_D²⁰ = 1,5020. — *1-Furyl-2-nitropentanol-(1)*, $C_9H_{13}O_4N$ (I., R = n-C₃H₇). Mit α -Nitrobutan (15 Stdn.). Kp.₆ 126—127° (korr.), D.²⁰ 1,1392, n_D²⁰ = 1,4840. — *1-Furyl-2-nitropentanol-(1)*, $C_9H_{11}O_3N$, Kp.₁₃ 136—137°, D.²⁰ 1,1254, n_D²⁰ = 1,5902. — *1-Furyl-2-aminopentanol-(1)*, $C_9H_{15}O_2N$, Kp.₆ 128—129° (korr.), D.²⁰ 1,0537, n_D²⁰ = 1,4920. — *1-Furyl-2-[furfurylamino]-pentanol-(1)*, $C_{14}H_{19}O_3N$, Kp.₆ 159—163° (korr.). — *1-Furyl-3-methyl-2-nitrobutanol-(1)*, $C_9H_{13}O_4N$ (I., R = i-C₃H₇). Mit α -Nitroisobutan (5 Tage). Kp.₁₆ 146—147° (korr.), D.²⁰ 1,1470, n_D²⁰ = 1,4874. — *1-Furyl-3-methyl-2-nitrobutanol-(1)*, $C_9H_{11}O_3N$. Aus Furfurol, α -Nitroisobutan u. Isoamylamin. Tiefgelb, Kp.₁₃ 121—122°. — *1-Furyl-3-methyl-2-aminobutanol-(1)*, $C_9H_{15}O_2N$. Mit Zinkstaub u. wss.-alkoh. H₂SO₄ über das Oxalat. Kp.₈ 125—126° (korr.), D.²⁰ 1,0663, n_D²⁰ = 1,4983. *Hydrochlorid*, Nadelchen aus Ä.-A., F. 145°. *Oxalat*, Nadelchen, F. 218°. — *1-Furyl-3-methyl-2-[furfurylamino]-butanol-(1)*, $C_{14}H_{19}O_3N$, Kp.₈ 156—157° (korr.). — *1-Furyl-4-methyl-2-nitropentanol-(1)*, $C_{10}H_{15}O_4N$ (I., R = i-C₄H₉). Mit α -Nitroisopentan u. 3-n. K₂CO₃ (2 Wochen). Kp.₁₅ 133°. — *1-Furyl-4-methyl-2-nitropentanol-(1)*, $C_{10}H_{13}O_3N$, Kp.₁₂ 137—138°. — *1-Furyl-4-methyl-2-aminopentanol-(1)*, $C_{10}H_{17}O_2N$, Kp.₇ 124° (korr.), D.²⁰ 1,0293, n_D²⁰ = 1,4889. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 138—46.)

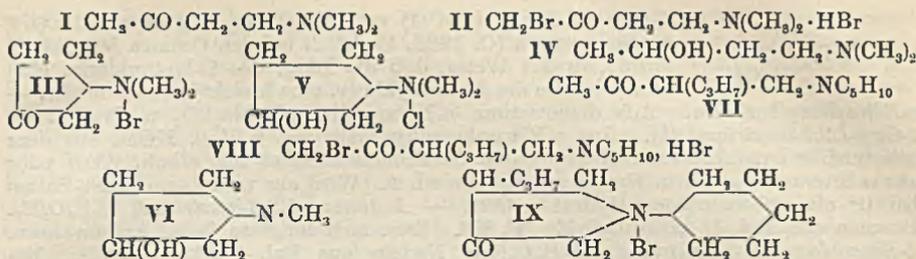
LINDENBAUM.

G. Stadnikow und W. Rakowsky, *Über die Acylierung von Thiophen in Anwesenheit von Zinntetrachlorid*. (Vgl. C. 1928. I. 774.) Um den Verlauf der Abscheidung von Thiophenderivv. aus Schieferteeröl durch *Acetylchlorid* u. Zinntetrachlorid näher kennen zu lernen, haben Vf. *Acetothienon* u. *Benzothienon* aus reinem Thiophen synthetisiert. Beim Eintropfen von SnCl₄ in eine Mischung von Thiophen u. Acetylchlorid in Lg. unter Eiskühlung entsteht sofort eine Komplexverb. in Form von gut ausgebildeten, violett gefärbten Kristallen. Das durch Zerlegen mit W. gewonnene Acetothienon siedete bei 213—214° (760 mm). *Semicarbazon* des Ketons, C₈H₉ON₃S, F. 188° [STEINKOPF (LIEBIGS Ann. 413 [1917]. 343) hat 191° angegeben]. *Oxim* des Ketons, C₈H₉ONS, F. 81° [PETER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 2644) F. 110°]. *Phenylhydrazon* des Ketons, F. 94,5° [PETER fand 96°]. — *Benzothienon*, C₁₁H₉OS, aus Thiophen, *Benzoylchlorid* u. SnCl₄, F. 55°. *Oxim*, C₁₁H₉ONS, F. 93° [COMEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 790) gibt 91—92° an]. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 268—69. Moskau, Torf-Inst.)

HILLGER.

C. Mannich und Th. Gollasch, *Über die Bromierung von tertiären β -Ketobasen und eine Synthese des N-Methyl- β -oxyppyrolidins*. Bei der Einw. von Brom auf das bromwasserstoffsaurer Salz des *1-Dimethylaminobutanons-(3)* (I) wurde in guter Ausbeute das Salz des *1-Dimethylamino-4-brombutanons-(3)* (II) erhalten. Mit konz. K₂CO₃-Lsg. wird aus seiner Lsg. eine schwere, bromhaltige, leicht zersetzliche, ölige Base gefällt; tropfenweiser Zusatz von Barytwasser bewirkt intramolekulare Alkylierung unter Bldg. des *N-Dimethyl- β -oxyppyrolidiniumbromids* (III). Verss., durch Erhitzen des Bromids oder Chlorids von III unter Abspaltung von Halogenmethyl zum *N-Methylpyrrolidon* zu gelangen, schlugen fehl. Red. des Chlorids von III verläuft je nach der Wahl des Reduktionsmittels verschieden: Na-Amalgam in salzsaurer Lsg. führt unter Aufnahme von 4 H-Atomen zu *1-Dimethylaminobutanol-(3)* (IV); elektrolyt. Red. an Bleikathoden lieferte in der Hauptsache ebenfalls IV, daneben jedoch *N-Dimethyl- β -oxyppyrolidiniumchlorid* (V). Diese cycl. Base konnte durch ihr wl. Goldsalz vom Dimethylaminobutanol getrennt werden. Bei der Red. mit Pd u. H im SKITASchen App. mit 2 at Überdruck bei Raumtemp. erfolgt Bldg. der cycl. Alkoholbase (V) recht glatt, während bei höherer Temp. teilweise Ringöffnung eintritt. Das scharf getrocknete *N-Dimethyl- β -oxyppyrolidiniumchlorid* zerfällt über 250° in *Chlormethyl* u. *N-Methyl- β -oxyppyrolidin* (VI). Daß die therm. Zers. in diesem Falle n. verlaufen ist, geht daraus hervor, daß die tert. Base bei der Überführung in das Chlormethylat wieder V zurückliefert. Auch das 3-[*Piperidinomethyl*]-*hexanon-(2)* (VII) läßt sich durch Bromieren seines bromwasserstoffsaurer Salzes in Chlf. in eine gebromte Base VIII überführen. Dieselbe bildet, wenn sie mit Barytwasser aus ihrem Salz in Freiheit gesetzt wird, durch intramol. Alkylierung einen Pyrrolidinring, so daß ein spiranartiges System (IX) entsteht.

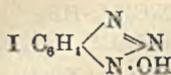
Versuche. *Bromhydrat des 1-Dimethylamino-4-brombutanons-(3)*, C₆H₁₃ONBr₂ (II), Schüppchen, aus absol. A., F. 103°, äußerst ll. in W., wl. in k. A. — *N-Dimethyl- β -oxyppyrolidiniumbromid*, C₆H₁₃ONBr (III), farblose, prismat. Kristalle, Zers. unter Aufschäumen bei 213—215°. Das Chlorid ist hygroskop. u. kristallisiert aus A. in nadelförmigen Prismen, F. 185°. Das Chloroaurat ist swl. in W.,



F. 183°, Zers., bildet dünne rhomb. Blättchen. Das entsprechende *Oxim*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$, perlmutterglänzende Schüppchen aus 95%ig. A., F. 209°. — *N*-Dimethyl- β -oxypiperolidiniumchlorid, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ONCl}$ (V), aus A. hygroskop. Prismen, verflüchtigen sich beim Erhitzen über 250° unter Bldg. eines alkal. reagierenden Destillats. Das *Chloroaurat* besteht aus stark verzweigten Prismen, Zers. bei 260°. — *N*-Methyl- β -oxypiperolidin (VI), durch therm. Zers. der quartären Oxybase im N-Strom, bildet ein farbloses, nach Pyrrol riechendes Öl, ll. in W., Kp.₁₆ 77°. *Golddoppelsalz*, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ONCl}_2\text{Au}$, kleine, rhomb. Prismen, F. 191° unter Zers., ziemlich l. in W. Das *salzsaure Salz* ist äußerst hygroskop., im Glühröhrchen erhitzt, färben seine Dämpfe den mit HCl befeuchteten Fichtenspan rot. *Jodmethylat*, Schüppchen, F. 260°. *Salzsaures Salz des Benzoesäureesters*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$, aus absol. A., F. 146°, besitzt anästhesierende Wrkg. — *Bromhydrat des 3-[Piperidinomethyl]-hexanons-(2)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ONBr}$ aus dem bromwasserstoffsauren Salz des 3-[Piperidinomethyl]-5-hexanons-(2) (C. 1927. I. 1022) vom F. 118°, durch Hydrierung in wss. Lsg. in Ggw. von Pd-Tierkohle; schuppenförmige Täfelchen, F. 151°, ll. in W. u. Chlf., wl. in Aceton. Die *freie Base* (VII), siedet unter 16 mm Druck bei 126°. — *Bromhydrat des 1-Brom-3-[piperidinomethyl]-hexanons-(2)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ONBr}_2$ (VIII), farblose Prismen aus Aceton, F. 142°, ll. in W. — *Spiro-1-[3'-propyl-4'-oxopyrrolidinium]-1-piperidiniumbromid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ONBr}$ (IX), aus Isopropylalkohol Nadeln, F. 221°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 263—68.) HILGER.

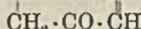
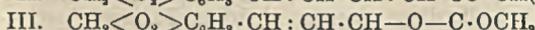
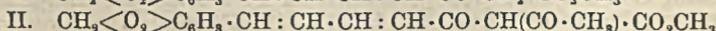
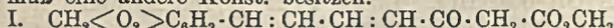
Montague Alexandra Phillips, *Die Bildung von 2-Methylbenzimidazolen. o-Aminoacetanilid*. Aus *o*-Nitroacetanilid mit Fe-Pulver u. Essigsäure unter gelegentlichem Zusatz von Amylalkohol. Tafeln, F. 133°. — Das Filtrat davon gibt mit Acetanhydrid *Diacetyl-o-phenylendiamin*. Prismen, F. 184°. — Durch Nitrierung entsteht aus *Diacetyl-o-phenylendiamin 4-Nitrodiaacetyl-o-phenylendiamin* (farblose oder schwach gelbe Prismen aus 50%ig. Essigsäure, F. 255°, wl. in h. W., leichter in A.), welches auch durch Red. von 2,4-Dinitroanilin mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ u. Acetylierung des entstehenden Prod. erhalten wird, aus der *m*-Verb. *4-Nitrodiaacetyl-m-phenylendiamin* (Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 246°), aus der *p*-Verb. *3-Nitrodiaacetyl-p-phenylendiamin* (schwach gelbe Nadeln aus A., F. 185°). — Die Red. dieser Nitroverb. liefert *4-Aminodiaacetyl-o-phenylendiamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ (Prismen aus W., F. 205°), *4*- [im Original irrtümlich 2-] *Aminodiaacetyl-m-phenylendiamin* (Prismen aus W., F. 250°, zll. in W. u. A.), u. *3-Aminodiaacetyl-o-phenylendiamin* (F. 231—232°), die sämtlich mit Na-Acetat u. Acetanhydrid *1,2,4-Triacetaminobenzol*, mit 4-n. HCl u. Acetanhydrid *5-Acetamino-2-methylbenzimidazol* liefern (Prismen, unl. in W., ll. in Mineralsäuren u. Ätzalkalien, HCl-Salz, Tafeln oder rasch in diese übergehende Nadeln, F. 325°), welches auch aus *Triacetaminobenzol* mit HCl oder aus 5-Nitro-2-methylbenzimidazol durch Red. u. Acetylierung erhalten wird. — Die Diazolsg. aus 4-Aminodiaacetyl-o-phenylendiamin gibt mit Natriumarsenit *3,4-Diacetaminophenylarsinsäure*. — *2-Methylbenzimidazol*. Aus *o*-Phenylendiamin mit 15%ig. HCl u. Acetanhydrid, oder aus *o*-Aminoacetanilid oder *Diacetyl-o-phenylendiamin* mit verd. HCl. Prismen aus W., F. 176°. — *5-Nitro-2-methylbenzimidazol*. Aus 4-Nitrodiaacetyl-o-phenylendiamin mit sd. NaOH oder HCl. Tafeln, F. 221°. Die Annahme von HEIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2307 [1888]), wonach im *4-Nitrodiaacetyl-o-phenylendiamin* von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 150 [1884]) diese Verb. vorliegt, ist unbegründet. LADENBURG hat allerdings einen zu niedrigen F. angegeben. — *5-Amino-2-methylbenzimidazol*. Dihydrochlorid aus 1,2,4-Triacetaminobenzol oder aus der Acetylverb. mit konz. HCl. Prismen, ll. in W. (Journ. chem. Soc., London 1928. 172—77. London S. W. 18, May & Baker Ltd.) OSTERTAG.

Oscar L. Brady und Cedric V. Reynolds, *Triazolverbindungen. II. Methylierung einiger 1-Oxy-1,2,3-benzotriazole*. (I. vgl. C. 1924. I. 187.) Die Methylierung von



1-Oxy-1,2,3-benzotriazol (I) verläuft analog, wie es von BRADY u. GOLDSTEIN (C. 1926. II. 3092) bei den Oximen festgestellt wurde, in der Weise, daß die Bldg. des O-Methylderiv. eine Ionenrk., die des N-Methylderiv. eine Molekularrk. vorstellt. — *o-Nitrophenylhydrazin*. Aus diazotiertem *o*-Nitroanilin mit Na_2SO_3 u. NaOH . — *1-Oxy-1,2,3-benzotriazol* (I). Aus *o*-Nitrophenylhydrazin mit 25%ig. KOH , aus dem intermediär entstehenden *o*-Nitrophenylhydrazinmonosulfonat mit alkoh. KOH oder aus *o*-Bromnitrobenzol u. Hydrazinhydrat in sd. A. Wird aus wss. Lsg. des Na-Salzes bei 0° als unbeständiges Hydrat gefällt. — *1-Acetoxy-1,2,3-benzotriazol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$. Prismen aus Bzl. + Acetanhydrid. F. 98° . Zers. sich langsam beim Aufbewahren. *1-Benzoyloxy-1,2,3-benzotriazol*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 77° . Beständiger als die Acetylverb. — Erhitzen des Oxybenzotriazols mit H_2J u. rotem P auf $140\text{--}150^\circ$ liefert *1,2,3-Benzotriazol*. — *1-Methoxy-1,2,3-benzotriazol*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_3$. Aus Oxybenzotriazol mit NaOH u. Dimethylsulfat. Nadeln aus A. F. 89° . Daneben entsteht *1-Methyl-1,2,3-benzotriazol-1-oxyd*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_3$, Nadeln aus A. F. 145° . Dieses entsteht fast rein aus Oxybenzotriazol u. Dimethylsulfat ohne Alkali durch Erhitzen oder durch mehrwöchiges Stehen. Methylierung des Oxybenzotriazols mit CH_3J u. NaOC_2H_5 in sd. A. liefert ebenfalls Methoxybenzotriazol u. *1-Methylbenzotriazol-1-oxyd*; Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz oder von CH_3J u. Ag_2O in Bzl. auf Oxybenzotriazol liefert viel Methoxybenzotriazol u. wenig N-Methylverb. Längere Einw. (2 Monate) von reinem CH_3J auf Oxybenzotriazol liefert nur N-Methylverb. — *o-Nitromethylanilin*. Aus Methylacetanilid u. HNO_3 mit Acetanhydrid u. etwas Harnstoff. Gibt mit Natriumhydrosulfid in sd. W. *1-Methyl-1,2,3-benzotriazol*, ident. mit einem durch Red. von Methylbenzotriazoloxyd erhaltenen Prod. — *1-Oxy-6-methyl-1,2,3-benzotriazol*. Aus 4-Brom-3-nitrotoluol u. Hydrazinhydrat. *1-Acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Prismen aus Bzl. + etwas Acetanhydrid. F. 138° . *1-Benzoylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Prismen aus Bzl. + PAe. F. $129\text{--}130^\circ$. Red. gibt 6-Methyl-1,2,3-triazol; Einw. von Dimethylsulfat u. NaOH liefert *1-Methoxy-6-methyl-1,2,3-triazol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3$ (Nadeln aus A., F. 50°) u. *1,6-Dimethyl-1,2,3-benzotriazol-1-oxyd*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3$ (Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 169°); Dimethylsulfat ohne Alkali liefert nur N-Methyl-N-oxyd. • CH_3J reagiert ähnlich. — *4-Nitro-m-tolylmethyläther*. Aus 4-Nitro-m-kresol mit CH_3J u. trockenem Ag_2O in Bzl. Daraus durch Erhitzen mit Methylamin auf 165° *4-Nitro-3-methylaminotoluol*, welches durch Red., Diazotieren usw. in *1,6-Dimethyl-1,2,3-benzotriazol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3$ (Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 75° , ident. mit dem Prod. aus *1-Methyl-1,2,3-benzotriazol-oxyd*) übergeführt wird. Das *Dimethylbenzotriazol* von ZINCKE u. LAWSON (LIEBIGS Ann. 240. 126 [1887]) ist wahrscheinlich ein Gemisch gewesen. — *3-Nitro-4-methylaminotoluol*. Aus 4-Brom-3-nitrotoluol mit wss. Methylaminlg. bei 150° . Das Verf. von GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1487 [1885]) gab geringe Ausbeuten. Liefert durch Red., Diazotieren usw. *3,6-Dimethyl-1,2,3-benzotriazol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3$ (Tafeln aus Bzl.-PAe., F. 50° ; verschieden von *1,6-Dimethyl-1,2,3-benzotriazol*). (Journ. chem. Soc., London 1928. 193—202. London, Univ. Coll.) OSTERTAG.

V. Lampé, J. Zielinska und J. Majewska, *Untersuchungen über Methysticin*. Für das *Methysticin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$, aus der Wurzel von Piper methysticum (Kawa-Kawa) hat POMERANZ (Monatsh. Chem. 10 [1889]. 783) Formel I. aufgestellt. Eine solche Verb. müßte jedoch gefärbt sein. Es ist Vff. gelungen, I. durch Säurespaltung der aus Piperinsäurechlorid u. Acetessigester erhältlichen Verb. II. zu synthetisieren. I., welches Vff. *Pseudomethysticin* nennen, ist in der Tat gelb u. völlig verschieden vom *Methysticin*. Letzteres ist nicht etwa ein Polymeres von I., denn es zeigt in Bzl. das der einfachen Formel entsprechende Mol.-Gew. Seine sämtlichen Eigg. sind aber in bestem Einklang mit der Formel III. eines 2-[3',4'-Methylendioxystryl]-6-methoxy- γ -pyrons, zu welcher inzwischen auch MURAYAMA u. SHINOZAKI (C. 1925. II. 2062) gelangt sind. Das von diesen Autoren dargestellte u. als I. formulierte Isomethysticin ist von obigem I. verschieden u. muß eine andere Konst. besitzen.

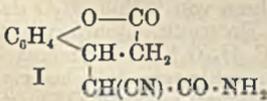


Versuche. α -Piperinoylacetessigsäuremethyl ester, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (II.). Piperinsäure mit PCl_3 in Bzl. 2 Stdn. kochen, filtrieren, Bzl. u. PCl_3 im Vakuum abdest., rohes Chlorid (lebhaft gelb, F. $175\text{--}185^\circ$) mit äth. Suspension von Na-Acetessigsäuremethyl-

ester versetzen, äth. Lsg. mit 20%ig. NaOH ausziehen, mit CO_2 fällen. Orangefarbige Nadeln aus A., F. 166—167°. Mit FeCl_3 in A. braun. H_2SO_4 -Lsg. rot. — *Piperinoylacetone*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Aus II. mit W. im Autoklaven (3 at, 3 Stdn.). Gelbe Nadeln aus A., F. 119—120°. H_2SO_4 -Lsg. tiefrot. Mit FeCl_3 in A. braun. — *Piperinoylessigsäuremethylester* (*Pseudomethysticin*), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (I.). 1. Aus II. in sd. verd. Essigsäure (1 Stde.). 2. *Piperinoylessigsäure* (*Methysteinsäure*) mit n. KOH in das K-Salz überführen, dieses mit CH_3J in A. kochen. [Hierbei entsteht ein Nebenprod. von F. 156—157°.] Gelbe Blättchen aus A., F. 132—134°, unl. in Soda. H_2SO_4 -Lsg. purpurrot. Lsg. in A. fluoresciert schwach grün, mit FeCl_3 tiefrot. Gibt mit W. unter 3 at. u. mit 10%ig. H_2SO_4 in sd. A. *Methysticol* (*Piperonylacetone*), mit sd. alkoh. KOH, dann Essigsäure ein orangefarbiges, amorphes, in Soda unl. Prod. Liefert mit Na in Anisol ein Na-Salz (reaktionsfähiges CH_2); gibt man jetzt $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ zu u. zieht nach 24 Stdn. mit 20%ig. NaOH aus, so fällt CO_2 aus der alkal. Lsg. II. aus. — *Dihydromethysticin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Durch Hydrierung von *Methysticin* in Aceton + Pd-BaSO₄ unter schwach erhöhtem Druck. Mehr H wird nicht aufgenommen. Blättchen aus verd. A., F. 113—115° (vgl. GOEBEL, C. 1922. III. 145). Keine FeCl_3 -Rk. H_2SO_4 -Lsg. blutrot. BAEYERS Rk. negativ. — I. nimmt dagegen 2 H_2 auf unter Bldg. eines öligen Prod., welches kein Cu-Salz liefert, in 20%ig. NaOH orangebraun l. ist u. durch CO_2 wieder gefällt wird. — *Methysticindibromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Br}_2$. Mit Pyridindibromidhydrobromid (ROSENMUND u. KUHNHENN, C. 1923. III. 386) in Chlf., Rückstand mit CH_3OH u. Ä. waschen. Amorph, F. 156° (Zers.), sehr unbeständig, lichtempfindlich. Gibt mit h. Alkali Piperonalgeruch. — *Piperinoylbromessigsäuremethylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}$. Ebenso aus I. Rückstand mit Ä. ausziehen, worin I. unl. ist. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 98°, beständig. H_2SO_4 -Lsg. rotviolett. Mit FeCl_3 in A. braun. — Daß das Br in die CH_2 -Gruppe eingetreten ist, wird durch folgenden, von Ch. ROSENBERG ausgeführten Vers. gestützt. — *Cinnamoylacylbrommethan*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Durch Bromierung von Cinnamoylacetone wie oben oder von Cinnamoylacetonekupfer mit Br in Chlf. Citronengelbe Nadeln aus A., F. 93—95°. H_2SO_4 -Lsg. gelb, gelb fluorescierend. Mit FeCl_3 in A. braun. — α -*Piperinoylacetessigsäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Analog II. Orangegelbe Nadeln aus Aceton u. A., F. 92—94°. H_2SO_4 -Lsg. violettrot. Mit FeCl_3 in A. rotbraun. — *Piperinoylessigsäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Aus vorigem mit 10%ig. NH_4OH (Raumtemp., 12 Stdn.). Gelbe Nadeln aus A., F. 73—75°. H_2SO_4 -Lsg. purpurviolett. Mit FeCl_3 in A. braun. Demnach nicht ident. mit dem Pseudomethysticin von WINZHEIMER (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 246 [1908] 338). (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 62—71. Warschau, Univ.)

LINDENBAUM.

Tiruvenkata Rajendra Seshadri, *Die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in Cumarinen und verwandten β -ungesättigten Carbonylverbindungen. I. Addition von Cyanacetamid an Cumarine*. NaHSO_3 wird von Cumarin innerhalb weniger Min. vollständig, von Zimtsäure selbst nach 12 Stdn. erst unvollständig angelagert. Ähnlich ist das Verh. gegen Cyanacetamid: Zimtsäure, ihr Äthylester u. Cumarsäure werden nach 40—50-std. Erhitzen nicht verändert, während Cumarin nach 6 Stdn. völlig in 3,4-Dihydrocumarin-4-cyanacetamid (I) übergeht. — Die erhöhte Rk.-Fähigkeit der



Doppelbindung im Cumarin ist wohl nicht ausschließlich auf die Lage im Ring zurückzuführen; ein wichtiger Faktor ist zweifellos die Einw. des arom. Kerns auf die Neutralisation der Ketonigg. des CO durch das Hetero-O-Atom. — I wird durch konz. HCl oder 10%ig.

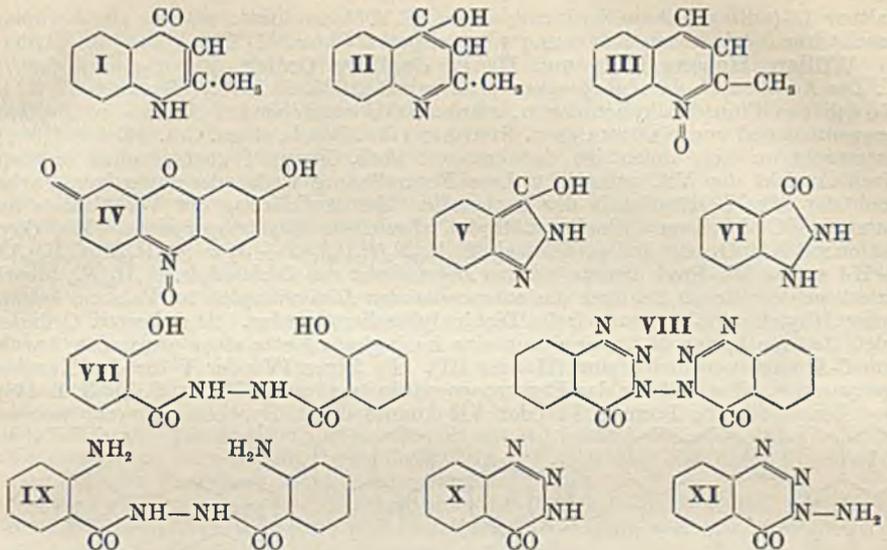
NaOH leicht unter Bldg. von II (= I, H statt CN) u. von β -o-Oxyphenylglutarsäure, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ (III), hydrolysiert, welch letztere beim F. in II übergeht. In einigen Fällen wurden Zwischenstufen der Hydrolyse isoliert. — Alkyle u. Halogene im Pyronring verhindern die Rk. völlig, während Substituenten im Benzolring keinen Einfluß ausüben.

3,4-Dihydrocumarin-4-cyanacetamid (I), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus Cumarin, Cyanacetamid u. etwas Piperidin in schwach sd. A. Nadeln aus A., F. 219°. Unl. in Soda, NH_3 , l. in verd. NaOH unter NH_3 -Entw. — 3,4-Dihydrocumarin-4-cyanessigsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Aus I mit k. konz. HCl. Tafeln aus W. oder A., F. 226—227°. Mit NH_3 u. AgNO_3 entsteht das Ag-Salz von III. — 3,4-Dihydrocumarin-4-essigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (II). Aus I mit sd. konz. HCl oder mit sd. wss. KOH. Prismen aus W., F. 113—114°. — Daneben entsteht β -o-Oxyphenylglutarsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (III), beste Darst. durch Lösen von II in wss. K_2CO_3 , schwaches Ansäuern u. Stehenlassen in der Kälte. Würfel. F. 160° unter Dampfentw. u. Übergang in II. Ll. in sd. W., A., Aceton, wl. in Ä., Bzl. Geht beim Kochen mit

verd. HCl in II über. $\text{Ag}_2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Pulver. — 7-Methyl-3,4-dihydro-4-cyanacetamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus 7-Methylcumarin. Prismen aus Pyridin, F. 245°. Zl. in A. — 7-Methyl-3,4-dihydrocumarin-4-cyanessigsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, Prismen aus W. oder A., F. 230—232°. — 7-Methyl-3,4-dihydrocumarinessigsäure, Tafeln aus W., F. 111—112°. — β -p-Methyl-o-oxyphenylglutarsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Prismen, F. 148—149° unter Bldg. von Methyl-dihydrocumarinessigsäure. Wl. in Bzl., ll. in sd. W., A., Aceton. Ag-Salz, Pulver. — 6-Nitro-3,4-dihydrocumarin-4-cyanacetamid, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$. Aus 6-Nitrocumarin. Goldgelbe Tafeln aus Pyridin. Bleibt bis 300° unverändert. Wl. in Bzl., A. — 6-Nitro-3,4-dihydrocumarin-4-essigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Farblose Prismen. F. 205° (Zers.). Swl. in Bzl., Chlf., wl. in A. (farblos); die Lsg. in W. ist gelb, in Alkalien tiefgelb; mit Mineralsäuren wird die Säure regeneriert. NH_3 u. AgNO_3 liefern das Silbersalz $\text{AgC}_{11}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ der β -Nitro-oxyphenylglutarsäure. — 6-Amino-3,4-dihydrocumarin-4-cyanacetamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Aus 6-Aminocumarin. Prismen aus Pyridin, F. 270° (Zers.). Wl. in Chlf., Bzl., A. L. sich langsam in k., rascher in h. NaOH unter NH_3 -Entw. mit gelber Farbe. Ll in HCl. Benzoylverb., $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Nadeln aus Pyridin, F. 300° (Zers.). Wl. in A. — 6-Amino-3,4-dihydrocumarin-4-malonsäuremonoamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$. Aus Aminodihydrocumarin-cyanacetamid beim Kochen mit HCl. Tafeln. F. 170—171° (Zers.). Unl. in A., l. in Säuren u. Alkalien, beim Kochen damit Zers. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{HCl}$. Stäbchen, F. 225° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1928. 166—72.) OSTERTAG.

Gustav Heller, W. Dietrich und Georg Reichardt, *Über Chinaldin-N-oxyde und Di-(anthranilsäure)-hydrazid*. Das vom Vf. mit APOSTOLOS SOURLIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 2692) durch Red. von o-Nitrophenylmilchsäuremethylekton erhaltene u. als γ -(4)-Ketohydrochinaldin (I) angesprochene Prod. ist nach neueren Unters. in Bestätigung der Ansicht von MEISENHEIMER u. STOTZ (C. 1926. I. 944) als Chinaldin-N-oxyd (III) aufzufassen. Da I mit POCl_3 oder PCl_5 in 4-Chlorchinaldin übergang u. demnach isom. zu sein schien mit dem 4-Oxychinaldin (II), wurde die Einw. dieser Agentien auf andere N-Oxyde untersucht. Aus Phenazin-N-oxyd entsteht bei höherer Temp. ein Gemisch von Chlorderiv. des Phenazinoxids. Resazurin (IV) geht schon beim Erhitzen mit konz. HCl unter Verlust des am N befindlichen O in ein Gemisch von Chlorderiv. des Resorufins über. In der Tatsache, daß auch 4-Chlorchinaldin mit Benzopersäure in das N-Oxyd übergang, wird der endgültige Beweis für die neue Formulierung erblickt. Ferner wurde die Isomerie des von THODE (Journ. prakt. Chem. [2] 69 [1904]. 92) durch Erhitzen von o-Aminobenzhydrazid dargestellten 3-Oxyindazols (Benzoisopyrazolon) (V) mit dem o-Hydrazinobenzoesäureanhydrid (3-Keto-1,3-dihydroindazol) (VI) von E. FISCHER einer Revision unterzogen. Es wurde angenommen, daß von den beiden Isomerenpaaren (Ketohydrochinaldin u. γ -Oxychinaldin sowie 3-Oxyindazol u. 3-Ketodihydroindazol) die Oxyformen durch losen Zusammenschluß mehrerer Moll. vor dem Übergang in die Ketoform bewahrt blieben. Die gefundenen Analysen waren mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$ wohl vereinbar u. die N-Best. des Dinitrosderiv. hatte genaue, für den N-Geh. dieser Verb. stimmende Zahlen ergeben. Vf. fanden nun, daß der C-Geh. dieses Prod. ein ganz anderer ist, als bisher angenommen wurde. Beim Erhitzen mit Eg. u. verd. H_2SO_4 wird N entwickelt u. unter Aufnahme von 2 Moll. H_2O das bekannte Di-(salicylsäure)-hydrazid (VII) (FRANZEN u. EICHLER, Journ. prakt. Chem. [2] 78 [1908]. 162) gebildet. Das Nitrosderiv., $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, hat demnach die Struktur VIII eines Bisbenzazimids. Es wurde ferner geschlossen, daß das vermeintliche 3-Oxyindazol das noch unbekannte Di-(anthranilsäure)-hydrazid (IX) ist; diese Bldg. ist in Analogie zu setzen mit der Entstehung des Disalicylsäurehydrazids aus Salicylsäurehydrazid, wobei Hydrazin aus 2 Moll. abgespalten wird. Wie bei der Bldg. von Benzazimid X u. bei dem Übergang von o-Aminobenzhydrazid in 3-Aminobenzazimid XI (C. 1927. II. 438) wird bei der Einw. von HNO_2 auf Di-(anthranilsäure)-hydrazid das eine gewundene, sechsgliedrige Stickstoffkette enthaltende Bisbenzazimid erhalten. Durch Stehenlassen mit alkoh. Kali erfolgt bereits in der Kälte Spaltung unter N-Entw. u. Bldg. einer Verb. vom F. 147°. Das gleiche Di-(anthranilsäure)-hydrazid haben bereits CURTIUS u. TRACHMANN (Journ. prakt. Chem. [2] 51 [1895]. 177) aus Di-(o-nitrobenzhydrazid) durch Red. gewonnen.

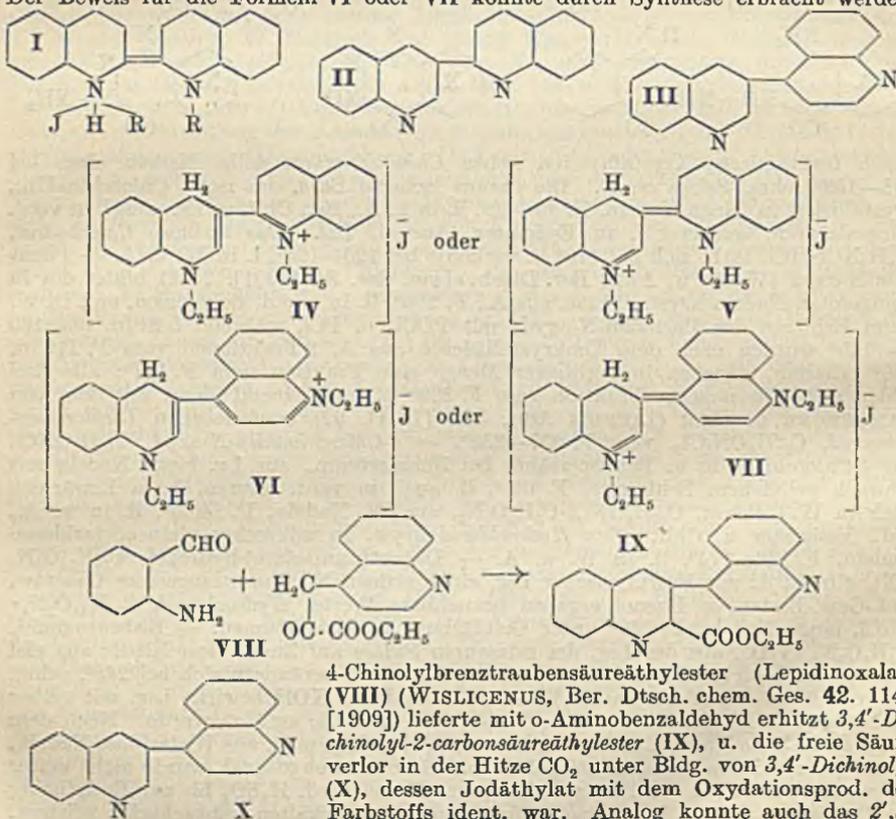
Versuche. N-Chinaldinoxid ist beim Erhitzen mit mäßig verd. HCl oder H_2SO_4 im Rohr bis 210° beständig, erst bei 220—230° tritt Veränderung ein; auch mit Essigsäureanhydrid u. HCl-Gas blieb es bis 150° intakt. POCl_3 allein wirkt bei 2-std. Erhitzen nicht ein. Dagegen wurde beim Erhitzen mit POCl_3 u. überschüssigem PCl_5 auf 50—60° ein Öl gewonnen, das nach Versetzen mit alkoh. Pikrinsäurelsg.



durch fraktionierte Krystallisation neben *Chinaldinpikrat* gelbe Nadeln eines bei 158—159° schm. Salzes ergab. Die daraus isolierte Base, das isom. *Chlorchinaldin*, krystallisiert in feinen Nadeln, F. 39—40°, ll. in k. A., Eg., Chlf. u. Lg., desgl. in verd. Mineralsäuren, schwerer l. in Essigester, Aceton, Bzl. Das farblose *Chlorhydrat*, $C_{10}H_8NCl \cdot HCl$, färbt sich bei 170° u. verkohlt bei 190—195°, l. in W. u. A. — Phenazin-N-oxyd (WOHL u. AUE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 2446) bildet ein in orangefarbenen Nadeln kryst. Pikrat, aus A., F. 206°, ll. in organ. Solvenzien, swl. in W. Beim Erhitzen des Phenazin-N-oxys mit $POCl_3$ u. PCl_5 während 5 Stdn. auf 160 bis 165° wurden nach dem Umkrystallisieren aus A. 2 Fraktionen vom F. 110 u. 236° erhalten, daneben in geringerer Menge eine Fraktion vom F. 147°; alle drei bilden gelbe Sternehen. Fraktion vom F. 239° ist anscheinend ident. mit dem von BAMBERGER u. HAM (LIEBIGS Ann. 382 [1911]. 92) beschriebenen *Dichlorphenazinoxid*, $C_{12}H_6ON_2Cl_2$, vom F. 237—238°. — *4-Chlorchinaldin-N-oxyd*, $C_{10}H_8ONCl$, aus *4-Chlorchinaldin* u. Benzopersäure bei Zimmertemp., aus Lg. lange Nadeln mit schwach gelblichem Schimmer, F. 135°, ll. auch in verd. Säuren, beim Erwärmen auch in W. *Pikrat*, $C_{10}H_8ONCl \cdot C_6H_5O_2N_3$, aus W. Nadeln, F. 145,5°, ll. in w. A., Bzl., Essigester u. Chlf. Das *Hydrochlorid* kryst. in mikroskop. feinen, farblosen Nadeln, F. 173—174°, ll. in W. u. A. — Di-(anthranilsäure)-hydrazid, $C_{14}H_{14}O_2N_4$ (IX), gibt in A. mit FEHLINGScher Lsg. einen grünen Nd. unter langsamer Gasentw. Mol.-Gew.-Bestst. in Phenol ergaben brauchbare Werte; *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{14}O_2N_4 \cdot 2HCl$, lange Nadeln, F. 258° unter Gelbfärbung u. Aufschäumen. — Bisbenzazimid, $C_{14}H_8O_2N_6$ (VIII), aus der Lsg. des salzsauren Salzes auf Zusatz von Nitrit; aus viel Essigester federartige Krystalle u. prismat. Stäbchen, verändern sich bei 245°, schm. gegen 249° unter Aufschäumen. Versetzen mit alkoh. KOH bewirkt Lsg. mit gelber Farbe unter N-Entw., die auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach dem Erkalten farblose Nadeln, auf Zusatz von verd. HCl Krystalle, aus W. farblose Nadeln, F. 147°; verschieden von dem bei 145° schm. Salicylsäurehydrazid, wurde nicht weiter untersucht. Erhitzen des Bisbenzazimids mit Eg. u. verd. H_2SO_4 bis zur Beendigung der Gasentw. auf dem Wasserbad lieferte nach dem Erkalten schwachgelbe prismat. Krystalle des Di-(salicylsäure)-hydrazids, $C_{14}H_{12}O_4N_6$, aus Eg., F. 303° unter Gasentw., unl. in verd. Säuren. — Die bisher als 2-Acetyl-3-oxindazol aufgefaßte Substanz wird nunmehr als *Di-(acetanthranilsäure)-hydrazid*, $C_{18}H_{18}O_4N_4$, erkannt; farblose Krystalle, F. 188° unter Aufschäumen, umkrystallisierbar aus Eg., längeres Erhitzen mit Eg. oder anderen Lösungsm. hat Bldg. uneinheitlicher Prodd. von höherem F. zur Folge. — *Di-(o-nitrobenzoyl)-hydrazid* aus *o-Nitrobenzhydrazid* ergab bei der fraktionierten Krystallisation aus Eg. vierseitige Tafeln, die bis 280° nicht schm. u. beim Erhitzen auf dem Spatel verpuffen. Das durch Red. mit Zn u. konz. HCl er-

haltene Di-(anthranilsäure)-hydrazid schm. bei 206°, ist ident. mit der aus o-Aminobenzhydrazid erhaltenen Substanz. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 138—48.) HILLIG.

William Hobson Mills und Henry Geoffrey Ordish, *Die Cyaninfarbstoffe*. X. Die Konstitution der Apocyanine. (IX. vgl. C. 1926. I. 1578.) Die nach D. R. P. 154 448 aus Chinolinalkyljodiden u. alkoh. KOH entstehenden Xantho- u. Erythroapocyanine sind von KAUFMANN u. STRÜBIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44. 690 [1911]) untersucht u. von ihnen ist der ersteren Verb. Formel I zugesprochen worden. Nach Ansicht der Vff. entspricht diese Formulierung weder der intensiven Farbe, noch der Alkalibeständigkeit der Farbstoffe. Zur Aufklärung der Verhältnisse benutzten Vff. das vom Chinolinjodäthylat abgeleitete Erythroapocyanin. Die Oxydation mit KMnO_4 oder Jod verlief nach $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{J} + \text{J}_2 = [\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{J}_2 + \text{HJ}$ u. das Rk.-Prod. konnte als das *Dijodäthylat* des *Dichinolyls*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$, identifiziert werden; durch Erhitzen des entsprechenden *Dichloräthylats* im Vakuum konnte unter Äthylchloridabspaltung freies Dichinolyl isoliert werden. Aus theoret. Gründen folgt, daß die beiden N-Atome durch eine konjugierte Kette einer ungeraden Anzahl von C-Atomen verbunden sind (II oder III). Es folgen IV oder V für das Xanthoapocyanin u. VI u. VII für das Erythroapocyanin (vgl. auch KÖNIG, C. 1923. I. 443). Der Beweis für die Formeln VI oder VII konnte durch Synthese erbracht werden.



4-Chinolylbrenztraubensäureäthylester (Lepidinoxalat) (VIII) (WISLICENUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42. 1141 [1909]) lieferte mit o-Aminobenzaldehyd erhitzt 3,4'-Dichinolyl-2-carbonsäureäthylester (IX), u. die freie Säure verlor in der Hitze CO_2 unter Bldg. von 3,4'-Dichinolyl (X), dessen Jodäthylat mit dem Oxydationsprod. des Farbstoffs ident. war. Analog konnte auch das 2',3'-Dichinolyl erhalten werden, welches sich mit dem Prod.

aus Chinolin u. Na ident. erwies.

Versuche. 4-Chinolylbrenztraubensäureäthylester gibt mit o-Aminobenzaldehyd im Vakuum auf 150—160° erhitzt u. das Prod. mit 10% NaOH verseift 3,4'-Dichinolyl-2-carbonsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus 30% Eg. mit $1\frac{1}{2}$ H_2O , F. wasserfrei 204° (Zers.). Beim Erhitzen auf 205° unter CO_2 -Entw. 3,4'-Dichinolyl, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$, F. 83—84°, Pikrat, F. 243°; mit Äthyljodid das *Dijodäthylat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}_2$, aus verd. A., F. 198°. Aus 2-Chinolylbrenztraubensäureäthylester u. o-Aminobenzaldehyd, mit 10% KOH

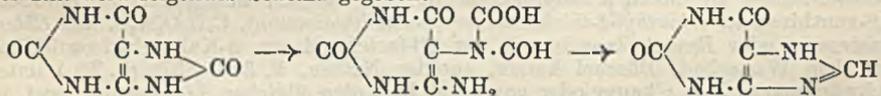
in verd. A. 24 Stdn. aufbewahrt 2',3-Dichinoly-2-carbonsäure, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, aus Eg. mit W. gefällt, F. 175° (Zers.). Durch Erhitzen auf 175° 2',3-Dichinoly, aus A. oder Bzl., F. 175°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 81—86. Cambridge, Univ.) TAUBE.

Heinrich Biltz und Arthur Beck, 8-Jodxanthine. Bei der Jodierung von Thioharnsäuren mit Jod u. Natriumhydrocarbonat wurde festgestellt, daß 7,9-Dialkyl-8-thioharnsäuren, die in Stellung 8 ein $>C:S$ besitzen, dieses Schwefels beraubt werden u. in Desoxyharnsäuren übergehen u. ferner, daß alle 8-Thioharnsäuren, die in 7 oder 9 wenigstens ein H-Atom tragen, die somit als 8-Thioharnsäuren wirken können, das SH verlieren u. dafür Jod aufnehmen, so daß 8-Jodxanthine bzw. 8-Jodisoxanthine entstehen. Bei der Darst. der 8-Thioharnsäure nach dem Verf. von E. FISCHER u. TÜLLNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 2563) aus Cyanuramil u. Ammoniumsulfid treten beim Erhitzen im Druckgefäß auf 100° leicht Explosionen auf. Diese Gefahr läßt sich vermeiden, wenn man in die in offenen Gefäßen befindliche h. M. NH_3 u. H_2S einleitet, wobei fast quantitative Ausbeuten erzielt wurden. Der Ringschluß zu 8-Thioharnsäure gelingt glatt durch Erhitzen mit starker HCl. Vers., aus dem 7-Methyl-2,6-dithiopurin mit Jod u. Natriumhydrocarbonat den S herauszuziehen u. so ein 7-Methyl-2,6-diodpurin zu gewinnen, schlugen fehl. Die Xanthine sind amphotere Stoffe. Durch Eintritt von J in Stellung 8 wird ihre Acidität wesentlich verstärkt. Die Jodxanthine lassen sich mit HJ leicht reduzieren, dabei entstehen Xanthine bzw. Isoxanthine; beim Jodkaffein ließ sich das Jod durch Kochen der wss. Lsg. mit Zinkstaub leicht herausnehmen.

Versuche. 8-Jod-1-7,8-isoxanthine: 1,9-Dimethyl-8-jodisoxanthin, $C_7H_7O_2N_4J$, aus 1,9-Dimethyl-8-thioharnsäure (1,9-Dimethyl-8-thio-xanthin) mit J u. Natriumhydrocarbonat in Ggw. von KJ unter Kühlung mit Eiswasser, feine farblose Prismen, swl. in den üblichen Lösungsm., selbst von w. Formalin wurde es nur schwer gel.; ll. in Laugen, auch in Ammoniaklsg. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen ab 230° (k. Th.) Gelbfärbung, bei 280° wird J abgespalten, bei 320° vollständige Zers. Geht bei der Red. mit konz. HJ in 1,9-Dimethylisoxanthin über, Nadelchen, Zers. bei 350°. Ident. mit dem von BILTZ u. STRUFE (C. 1921. III. 1022) beschriebenen Präparat. Das entsprechende goldchlorwasserstoffsäure Salz schm. bei 255° (k. Th.) unter Zers. — 1,3,9-Trimethyl-8-jodisoxanthin, $C_8H_9O_2N_4J$; 1,3,9-Trimethyl-8-thioharnsäure mit J umgesetzt ergab ein Polyjodid (Anlagerungsprod. von 1 Atom J an 1,3,9-Trimethyl-8-jodisoxanthin), $C_8H_9O_2N_4J_2$, braunviolette glänzende Kryställchen. Das eine Jodatom wird bereits durch Auswaschen mit A. oder Ä. langsam abgespalten, k. W. entfernt es völlig. Das Trimethyljodisoxanthin kristallisiert aus h. W. in kurzen, dünnen, farblosen Prismen, l. in A., ll. in w. Formalin, kaum l. in Chlf., verd. Säuren lösen den Körper wie W., konz. Säuren lösen ihn leichter. Ab 210° Gelbfärbung, bei ca. 225° Jodabspaltung, bei 260—265° (k. Th.) erfolgt Schmelzen zu einer dunkelbraunen Fl. Liefert bei der Red. mit HJ Isokaffein, Krystalle aus W. + A. F. 285—287° (k. Th.). — Vers., durch Entschwefelung von 9-Phenyl-8-thioharnsäure zu einem Phenyljodxanthin zu gelangen, mißlungen. — 8-Jod-1-8,9-xanthine: 3,7-Dimethyl-8-thioharnsäure (8-Thiotheobromin), $C_7H_7O_2N_4S$, aus Chlortheobromin oder Bromtheobromin mit der 20-fachen Menge n-Kaliumhydrogensulfidlsg. auf dem Wasserbad, Büschel kurzer, spröder Nadeln, F. 335—337° (k. Th.) unter Schwärzung u. Zers.; kaum oder gar nicht l. in den üblichen Lösungsm., swl. in W. u. A., verd. Mineralsäuren lösen kaum, sd. konz. HCl u. konz. H_2SO_4 bei Zimmer-temp. löste das Prod., desgleichen w. Laugen u. Ammoniaklsg. 3,7-Dimethyl-8-jod-xanthin (8-Jodtheobromin), $C_7H_7O_2N_4J$, aus der Dimethylthioharnsäure durch J u. Natriumhydrocarbonat in Ggw. von KJ, farblose, lange Prismen, ab 250° Gelbfärbung, ab 280° Jodabgabe, bei 325° Sintern, bei 330—335° (k. Th.) Schmelzen unter Zers., außerordentlich wl. in W., A. u. den meisten gebräuchlichen Lösungsm., ll. in w. Formalin u. Laugen. Nicht ident. mit dem von COHN (C. 1912. I. 996) beschriebenen Prod. Bei der Red. mit HJ entstand Theobromin, Krystalle, aus sd. W. F. 345° (k. Th.). Gab nach FRANÇOIS (C. 1898. II. 66) in salpetersaurer Lsg. mit $AgNO_3$ die voluminöse Krystallabscheidung $C_7H_7O_2N_4$, HNO_3 , $AgNO_3$. — 8-Bromtheophyllin, durch Bromieren von Theophyllin (BILTZ u. STRUFE, LIEBIGS Ann. 404 [1914]. 136), farblose Kryställchen, F. 309° (k. Th.) unter Bräunung u. Zers. 1,3-Dimethyl-8-thioharnsäure, aus Bromtheophyllin u. KSH durch Erhitzen im Rohr während 3 Stdn. auf 130°; F. unscharf bei 320° (k. Th.) unter Zers. 1,3-Dimethyl-8-jod-xanthin (8-Jodtheophyllin), $C_7H_7O_2N_4J$, aus 1,3-Dimethyl-8-thioharnsäure, J u. $NaHCO_3$, ab 250° Gelbfärbung u. Jodabspaltung, bei 285° Sinterung, bei 303—305°

(k. Th.) weitgehende Zers.; swl. in k. W., Chlf., Mineralsäuren u. den üblichen organ. Lösungsm., Laugen, Ammoniaklg. u. w. Formalin lösen leicht, desgleichen konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp. u. sd. konz. HCl. *Theophyllin*, durch Red. des Jodtheophyllins, F. 268° (k. Th.), aus der 8-fachen Menge k. W. — *1,3,7-Trimethyl-8-jod-xanthin* (*8-Jodkaffein*), $C_8H_{10}O_2N_4J$, aus *1,3,7-Trimethyl-8-thioharnsäure* (*8-Thiolkaffein*) mit J u. $NaHCO_3$ in Ggw. von KJ bei Zimmertemp., farblose, feine Nadelchen, aus viel h. W., F. 230° (k. Th.), löst sich in sd. W., A., verd. Mineralsäuren, verd. Laugen u. Ammoniaklg. mit der ungefähren Löslichkeit 0,25; leichter l. in Bzl., sl. in Chlf., kaum l. in Lg. Konz. HCl, H_2SO_4 u. Eg. lösen es bereits bei Zimmertemp. Ein Vergleich der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Chlor-, Brom- u. Jodxanthine ergab: Theobromin: 296—297°, 310°, 330—335°; Kaffein: 188°, 206°, 230°; dagegen Theophyllin: 300°, 309°, 303—305°. Durch Red. mit Zn wurde das *Kaffein* gewonnen, durch Extraktion mit Chlf. F. 234—235° (k. Th.). — *Alloxantintrihydrat*, aus *Harnsäure* durch Oxydation mit $KClO_3$. *Cyanuramil* aus *Natriumcyanamid* u. Alloxantin, schweres, hellgelbes Pulver. Darst. des Cyanuramils aus *Dialursäure* gelang nicht, obwohl die Vers.-Bedingungen mannigfaltig abgeändert wurden. *Ammoniumsalz der γ -Thiopsedoharnsäure*, aus Cyanuramil u. Ammoniumhydrogensulfidlg. bei 70° unter gleichzeitigem Einleiten von H_2S u. NH_3 . *8-Thioharnsäure* (*8-Thiolxanthin*) aus dem Ammoniumsalz durch rasches Erhitzen mit 20%ig. HCl, kleine, undeutliche Krystalle, bis 360° keine Schmelzerscheinung. *8-Jodxanthin*, $C_8H_9O_2N_4J$, aus Thioharnsäure, J u. $NaHCO_3$ in Ggw. von KJ, undeutliches Krystallpulver, von 200° ab wird J abgespalten, weiterhin Dunkelfärbung u. Schwärzung ohne Schmelzerscheinungen, unl. in den üblichen organ. Lösungsm. u. in verd. Mineralsäuren, swl. in W., sd. konz. HCl u. Eg., ll. in Laugen, Ammoniak- u. w. Natriumcarbonatlg., desgleichen in w. Formalin. Kochende konz. HNO_3 spaltete J ab. *Kaliumsalz des Jodxanthins*, spröde Prismen, büschelförmig verwachsen; *Natriumsalz des Jodxanthins*, wohl ausgebildete Prismen; *Ammoniumsalz des Jodxanthins*, lange flache, an den Enden zugespitzte Prismen. Bei der Red. des Jodxanthins mit HJ entstand das in W. ziemlich wl. *jodwasserstoffsäure Salz des Xanthins*. *Perchlorat des Xanthins*, Zers. bei 262—264° (k. Th.). — *7-Methyl-2,6-dithioluterin*, aus *7-Methyl-2,6-dichlorpurin* lieferte bei den Entschwefelungsvers. kein jodiertes Purin. Ebenso konnte aus *γ -Thiopsedoharnsäure* kein Jodid erhalten werden. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 149—65.) HILGER.

Heinrich Biltz und Arthur Beck, *Darstellung und Eigenschaften von Xanthin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Vorschriften zur Darst. von *Xanthin* wurden einer genaueren Nachprüfung unterzogen. Für die Darst. von *8-Thiolxanthin* nach MULDER u. E. FISCHER-TÜLLNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 2563) vgl. vorst. Ref. Die Entschwefelung zum Xanthin mit HNO_3 erfolgt glatt. Das von LUNDWIK (Ztschr. physiol. Chem. 76 [1911/12]. 486) angegebene Verf., ausgehend von *Harnsäure* durch Einw. von *Ameisensäure* u. Glycerin oberhalb 200° konnte so ausgebaut werden, daß es in befriedigender Ausbeute Xanthin ergab. Für den Mechanismus der Rk. wird folgendes Schema gegeben:



Das Xanthin wurde durch einige neue Salze charakterisiert. Es vermag sich unter Komplexbldg. an Zinkchlorid anzulagern, wobei die Verb. $[Zn(C_4H_4O_2N_4)_2]Cl_2$ entsteht. Gegen Umsetzungen, wie sie bei den Methylderiv. des Xanthins u. den Harnsäuren mit Erfolg verwendet wurden, leistet es auffallenden Widerstand. Die Darst. des Xanthins aus Harnsäure wird ausführlich geschildert; im Einklang mit LUNDWIKS Vorschrift konnte statt hochprozentiger Ameisensäure auch wasserfreie *Oxalsäure* verwendet werden. Die von LUNDWIK angegebene Temp. reichte nicht aus, am zweckmäßigsten arbeitet man bei 225—230°. Einleiten von NH_3 in die warme Mischung oder Zugabe von wasserfreiem $ZnCl_2$, wasserfreiem $CaCl_2$, H_3PO_4 , P_2O_5 , konz. H_2SO_4 u. v. a. waren meist sehr schädlich. Beim Vers., Harnsäure statt in Glycerin in hochprozentige H_3PO_4 einzutragen, trat auf Zusatz der $HCOOH$ so lebhaftes Schäumen ein, daß der Vers. abgebrochen werden mußte. Eine besondere Schwierigkeit bestand darin, das Rohxanthin von den letzten Resten Harnsäure zu befreien. Vff. geben eine Reihe von Methoden an, mit denen diese geringen Mengen Harnsäure, die beim Lösen des Xanthins in Mineralsäuren kaum noch erkennbar waren, nachgewiesen werden können. Ein sehr sicheres Kriterium für die Reinheit

des Prod. war der Zersetzungspunkt des überchlorsauren Xanthins, sehr geringe Mengen von Harnsäure erniedrigen denselben um mehrere Grade. Ein allzu häufiges Umfällen des Xanthins ist nicht ratsam, da dabei immer beträchtliche Substanzverluste auftreten. Eine vorzügliche Reinigungsmethode ist die Behandlung des Rohxanthins mit verd. HNO_3 bei Zimmertemp. Während die empfindliche Harnsäure dabei völlig zerstört wurde, blieb das Xanthin völlig ungelöst u. fast unangegriffen. Leider lassen sich mit dieser Methode vorteilhaft nur geringe Mengen Harnsäure entfernen, während bei Ggw. größerer Mengen auch das Xanthin durch die frei werdenden Stickoxyde angegriffen wird. Das mit verd. HNO_3 behandelte Xanthin hatte immer noch eine gelbliche oder hellbräunliche Färbung. Um ein rein weißes Prod. zu erhalten, muß man es über das Natriumsalz reinigen (vgl. BALKE, Journ. prakt. Chem. [2] 47 [1893]. 559). Reines Xanthin erscheint makroskop. u. mikroskop. zunächst als amorphes Pulver; Neigung zur Krystallbildg. ist äußerst gering. Die Unters. eines gereinigten Xanthins mit dem Polarisationsmikroskop (ausgeführt von MILCH) bewies den anisotrop. Zustand: „Kurzfasrige, sehr dünne Gebilde mit starker Doppelbrechung.“ Präparate, die unter besonderen Konzentrationsbedingungen gefällt wurden, ergaben: „Kurzfasrige Gebilde mit offenbar gerader Auslöschung u. sehr starker Doppelbrechung, mit der Neigung zu büschel- u. garbenförmigen (bei sehr verd. Lsg.) oder zu sphärokrystallähnlichen Bildungen (bei sehr konz. Lsg.).“ Erwähnt wird, daß auch ein organ. Lösungsm., ein bei etwa 230° sd. polymer. Glykol, ein „Polyglykol“, zum Umkrystallisieren von Xanthin verwendbar ist. Entgegen der Ansicht von HORBACZEWSKI (Ztschr. physiol. Chem. 23 [1897]. 226) enthält das lufttrockene Xanthin kein Krystallwasser. Xanthin ist unter Salzbdg. l. in starken Mineralsäuren, ll. in Alkalien; bei Zimmertemp. löst es sich nur in konz. H_2SO_4 , konz. HNO_3 u. Alkalien, beim Erwärmen ist es auch l. in verd. Mineralsäuren, H_3PO_4 , Dibromessigsäure, Sodalsg., Ammoniak, Formalin u. Formamid. W. löst Xanthin äußerst schwer (STRECKER, LIEBIGS Ann. 118 [1861]. 169). Wahrscheinlich liegt im Xanthin ein Stoff von wechselnder Größe des engeren Molekularverbandes vor. Ein Vergleich mit der Cellulose führt zu dem überraschenden Ergebnis, daß beide Stoffe eine Reihe von Eigg. gemeinsam haben, kein F., geringe Neigung zur Krystallisation, Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmm. u. dgl. andere mehr. Ähnliche Eigg. von 2 Stoffen wie Xanthin u. Cellulose können nicht von den Grundkörpern herrühren, sondern müssen durch die Chemie des „übermol. Zustandes“ bedingt sein. — Bei der Salzbdg. spielt das Xanthin teils die Rolle einer Base, teils die einer Säure. Die Salze mit starken Mineralsäuren sind meist gut krystallisiert, aber gegen W. nicht sehr beständig. Der Krystallwassergeh. konnte nicht unmittelbar festgestellt werden, da neben W. auch ein Teil der Säure entwich. Es wurden folgende Salze dargestellt: *Überchlorsaures Xanthin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, glänzende Krystalle; die genauere Unters. von ARBEITER ergab: „Langgestreckte, dünn tafelige Krystalle mit lebhaften Interferenzfarben, von denen einzelne die Form eines Parallelogramms aufweisen. Die ebenen Winkel dieser Krystalle, gemessen im Mikroskop, betragen 57 u. 123° ; die Schwingungsrichtung c zeigt keine merkliche Abweichung gegen die eine, meist kürzere Kante des Parallelogramms. Diese Tatsachen lassen auf das mono- oder triklin System schließen“. Das Salz beginnt bei ca. 255° (k. Th.) etwas zu sintern, schmolz unter Dunkelfärbung u. Gasentw. bei 262 — 264° (k. Th.). Mit Hilfe dieses Salzes kann jetzt Xanthin einfach u. sicher durch die Krystallform u. den Zersetzungspunkt identifiziert werden. Studiert wurde ferner die Einw. 30% ig. HClO_4 auf Kaffein, Theobromin u. Theophyllin; nur Theobromin ergab eine entsprechendes Perchlorat von genügender Reinheit. *Überchlorsaures Theobromin*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, derbe, flächenreiche Prismen, ab 250° (k. Th.) langsame Sinterung u. Braunfärbung, bei 271 — 273° erfolgte Zers. unter Gasentw. — *Borfluorwasserstoffsäures Xanthin*, schöne Krystalle, isomorph mit dem Perchlorat, im mikroskop. Bild waren hauptsächlich Parallelogramme sichtbar. Das borfluorwasserstoffsäure Theobromin krystallisiert in kurzen, derben, flächenreichen Krystallen. — *Bromwasserstoffsäures Xanthin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$, vierseitige Täfelchen, seltener Prismen, verkohlen bei hoher Temp. ohne zu schmelzen. — *Jodwasserstoffsäures Xanthin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$, glänzende, vierseitige Prismen, bei ca. 220° Jodabspaltung, später trat Schwarzfärbung ein ohne Schmelzen. — *Fluorwasserstoffsäures Xanthin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HF}$, farblose, glänzende Prismen. — *Stannochlorwasserstoffsäures Xanthin*, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, zu Büscheln vereinigte Prismen oder Nadeln. — *Zinkchloridkomplexsalz des Xanthins*, $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_4)_2]\text{Cl}_2$, prächtige, derbe, vierseitige Prismen, ab 310° Bräunung,

gegen 350° Zers. unter Schwarzfärbung. Die bereits von E. FISCHER erwähnte Tatsache, daß Xanthin auffallend reaktionsarm ist, wird in vollem Umfange bestätigt; es unterscheidet sich dadurch erheblich von seinen Homologen. Da Xanthin in H_3PO_4 beim Erhitzen l. ist, wurde versucht, es in dieser Lsg. zu bromieren. Es wurde nur unverändertes Xanthin zurückgewonnen. Dagegen läßt sich *Theophyllin* nach dieser Methode leicht bromieren. Angewandt wurde eine 84%ig. H_3PO_4 , Temp. 100°, die auf 60–63° abgekühlte Lsg. wurde nach u. nach mit Brom versetzt. Das so dargestellte *Bromtheophyllin* schm. bei 309° (k. Th.). Für Theobromin u. Kaffein ist dieser Weg wegen zu leichter Oxydierbarkeit u. zu geringer Ausbeute nicht zu empfehlen. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 166–97.) HILLGER.

Heinrich Biltz und Arthur Beck, *Alkylierungen in der Xanthinreihe*. (Vgl. vorst. Reff.) Bei der Alkylierung von *Xanthin* u. seinen Homologen werden die in Stellung 1, 3 u. 7 befindlichen H-Atome mehr oder minder leicht ersetzt. Die Wrkg. der Alkylierungsmittel hängt ab von der Natur derselben, von den Versuchsbedingungen u. von der Acidität der zu ersetzenden H-Atome. Als Ausgangsstoffe gewählt wurden die Xanthine, die Halogenxanthine u. die 8-Thiolxanthine (8-Thioharnsäuren). Bei den Kernmethylierungen mit *Methyljodid* ergab sich, daß von den H-Atomen in 3 u. 7 das in 3 stehende u. von 1 u. 7 das in 7 stehende je das leichter methylierbare ist, so daß nach der Umsetzungsfähigkeit geordnet die Reihenfolge 3, 7, 1 erkennbar war. Verss. mit Thiolxanthin zeigten, daß der am S stehende H ganz besonders leicht umgesetzt wird. Temperaturerhöhung führte zum höchst methylierten Prod., dem *Kaffein-8-thiolmethyläther*. Energischer als Methyljodid wirkt *Dimethylsulfat*. Kurzes Schütteln der alkal. Xanthinlsg. mit diesem Methylierungsmittel genügte zur völligen Durchmethylierung des Prod. Nur in der Isoxanthinreihe nahm *9-Methylisoxanthin* mit Dimethylsulfat nur 1 Methyl auf, das in Stellung 3 trat. Vff. probierten ferner auch *Diazomethan* an einigen Xanthinen aus; dieses Methylierungsmittel wirkt langsamer als Dimethylsulfat, führt aber schließlich doch zum Methylierungsendprod. Zur Äthylierung der Xanthine war bislang meistens Jodäthyl verwendet worden, auch hier wurden vorzugsweise die Stellen 3 u. 7 besetzt. Vff. haben zur Äthylierung das *Bromäthyl* u. das *Diäthylsulfat* benutzt. Letzteres wirkt nicht so gut wie Dimethylsulfat. Nur bei Thiolxanthinen konnten Erfolge erzielt werden, wo der am S stehende H bequemer als mit Bromäthyl ersetzt werden konnte. Es wurden dargestellt die Kaffein-, Theobromin-, Theophyllin- u. Xanthin-8-thioläther, von denen der letztgenannte sich reaktionsträger erwie als seine Homologen. *Allylbromid* zeigt etwa die gleiche Alkylierungswrkg. wie Äthylbromid; nur muß man auf die Verwendung von Einschmelzröhren verzichten, da Allylbromid in alkal. Lsg. unter Druck sich leicht zum *Diallyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_5$ umsetzt. Vff. haben die alkal. Lsgg. von 8-Thiolkaffein u. 8-Thioltheobromin mit Allylbromid unter Rückfluß erhitzt u. so *Kaffein-8-thiolallyläther*, *Theobromin-8-thiolallyläther* u. *1-Allyltheobromin-8-thiolallyläther* dargestellt. Die Gesetzmäßigkeiten, die bei den einzelnen Alkylierungsmitteln herausgearbeitet wurden, gelten nur für die Xanthinchemie, nicht aber für Derivv. vom Harnsäure- oder Isoxanthintypus. Einige der neu hergestellten Präparate wurden von Pohl physiologisch untersucht, indem Aufschwemmungen in den Magen von Kaninchen gegeben wurden. Als vollkommen unwirksam erwiesen sich *Jodkaffein*, *Kaffein-8-thioläthyläther*, *Theobromin-8-thiolallyläther*, *1-Allyltheobromin-8-thiolallyläther*; die beiden letzteren erzeugten starkes Exhalat von *Allylsulfat*, ebenso Kaffein-8-thiolallyläther, von dem 0,5 g nach 4½ Stdn. zum Tode führten.

Versuche. *Kaffein*, aus Xanthin mittels Dimethylsulfat oder Diazomethan, bzw. aus *Theophyllin* mittels Dimethylsulfats, feine, bigsame Nadelchen, aus A., F. 234–235° (k. Th.). — *8-Jodkaffein*, aus *8-Jodxanthin*, *8-Jodtheobromin* u. *8-Jodtheophyllin* mittels Dimethylsulfats, aus h. W. F. 230° (k. Th.), bei steigender Temp. Zers. unter Jodabgabe. — *8-Bromkaffein*, aus *8-Bromtheophyllin* mittels Dimethylsulfats, Nadelchen, F. 206° (k. Th.). — *7-Äthyltheophyllin*, aus *Theophyllin* mittels Bromäthyls, schöne Nadeln, aus absol. A., F. 154°. — *7-Äthyl-8-bromtheophyllin*, $C_8H_{10}O_2N_4Br$, aus *8-Bromtheophyllin* mittels Bromäthyls im geschlossenen Rohr bei 100° u. 4-std. Schütteln, aus W. + einige Tropfen NaOH derbe Platten mit rhomb. Querschnitt u. dem. abgestumpften Seiten, F. 173° (k. Th.) vorher etwas Sintern. Der Stoff ist l. in sd. W. mit der ungefähren Löslichkeit 0,55, reichlicher in A. u. w. Formalin, besonders ll., schon bei Zimmertemp., in Bzl. u. Chlf., dgl. in konz. HCl. Bei der Red. des Äthylbromtheophyllins mit Zn wird *7-Äthyltheophyllin* gebildet, aus A. F. 154° (k. Th.). — *Theobromin-8-thiolmethyläther*, $C_8H_{10}O_2N_4S$, aus *8-Thioltheobromin*

mittels Methyljodid, haardünne, biegsame Nadelchen, F. 263° (k. Th.). Der Stoff ist swl. in W. u. verd. Mineralsäuren, leichter in A. (Löslichkeit ca. 0,45) u. w. Formalin, sl. in Chlf., verd. Laugen nehmen ihn auf. — *Theophyllin-8-thiolmethyläther*, $C_8H_{10}O_2N_4S$, aus *8-Thioltheophyllin* mittels Methyljodids bei Zimmertemp. kurze gerade Nadeln oder Prismen mit häufiger Zwillingbildung., F. 307—310° (k. Th.) unter schwacher Bräunung, unzerstet sublimierbar; unl. in Ä., wl. in absol. A. (Löslichkeit 0,5), swl. in h. W. u. Chlf.; verd. Säuren lösten nicht, Laugen sehr leicht. Liefert beim Behandeln mit Bromäthyl im Einschmelzrohr den *7-Äthyltheophyllin-8-thiolmethyläther*. Bei 3-std. Schütteln einer Lsg. von Thioltheophyllin in 2-n. NaOH mit Methyljodid im Rohr bei 80° entstand *Kaffein-8-thiolmethyläther* neben Theophyllin-8-thiolmethyläther. — *Kaffein-8-thiolmethyläther*, $C_9H_{12}O_2N_4S$, aus *8-Thiolxanthin*, *8-Thioltheobromin*, *8-Thioltheophyllin*, *Theophyllin-8-thiolmethyläther* u. *Theobromin-8-thiolmethyläther* mittels Dimethylsulfats, ferner aus *8-Thiolxanthin* u. *8-Thioltheobromin* mittels Diazomethans, haarförmige, biegsame Nadeln, aus W. F. 183—185° (k. Th.), l. in sd. W. mit der ungefähren Löslichkeit 0,4, reichlicher in A., sl. in sd. Bzl. u. bereits bei Zimmertemp. in Chlf.; Ä. u. PAe. lösten nur wenig; w. Formalin löste leicht. — *Xanthin-8-thioläthyläther*, $C_4H_8O_2N_4S$, aus Thiolxanthin mit Diäthylsulfat durch 3-std. Schütteln bei Zimmertemp., längliche, zu Drusen vereinigte Krystalle, aus W., ab 290° Sintern u. Schwarzfärbung, bei 302° (k. Th.) Schmelzen unter Zers., Mercaptangeruch; l. in sd. W. mit der ungefähren Löslichkeit 0,6; leichter in A., sl. in w. Formalin, wl. in Chlf., swl. in Aceton u. Ä.; verd. Laugen nehmen es leicht auf. — *Theobromin-8-thioläthyläther*, $C_9H_{12}O_2N_4S$, aus *8-Thioltheobromin* mittels Bromäthyls auf dem Wasserbad oder mittels Diäthylsulfats beim Schütteln bei Zimmertemp. aus W. sehr feine, lange, biegsame Nadelchen, F. 217° (k. Th.). Der Stoff ist l. in W., ll. in A. u. Essigester, sl. in Bzl., Chlf. u. w. Formalin, unl. in Ä., PAe. u. CS_2 ; Laugen u. Ammoniaklsg. nahmen ihn leicht auf. — *Theophyllin-8-thioläthyläther*, $C_9H_{12}O_2N_4S$, aus *8-Thioltheophyllin* mittels Bromäthyls oder Diäthylsulfats, aus W. oder A. Prismen u. haarförmige Nadeln, F. 249° (k. Th.), l. in W. mit der ungefähren Löslichkeit 0,4, ähnlich in Bzl., ll. in A., Aceton, sl. in Chlf. u. h. Formalin, kaum l. in Ä. — *Kaffein-8-thioläthyläther*, $C_{10}H_{14}O_2N_4S$, aus *8-Thiolkaffein* mittels Bromäthyls bzw. Diäthylsulfats oder aus *Theobromin-8-thioläthyläther* u. aus *Theophyllin-8-thioläthyläther* mittels Dimethylsulfats, Prismen, aus W. F. 137°, l. in W. (Löslichkeit 1,0), ll. in A., sl. in h. Formalin; bei Zimmertemp. l. in Aceton, Chlf. u. Bzl. — *7-Äthyl-8-thioltheophyllin*, $C_9H_{12}O_2N_4S$, aus *7-Äthyl-8-bromtheophyllin* u. n-KSH-Lsg., lange, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, aus W. F. 264° (k. Th.) unter Bräunung; l. in W., Bzl., ll. in A., Essigester, Aceton u. w. Formalin, sl. in Chlf., kaum l. in Ä. — *7-Äthyltheophyllin-8-thioläthyläther*, $C_{11}H_{16}O_2N_4S$, aus *Theophyllin-8-thioläthyläther* mittels Bromäthyls bei 100° im Einschmelzrohr, Nadeln, aus 50%/ig. A. F. 115° (k. Th.). Der Stoff ist ebenfalls darstellbar aus *Thioltheophyllin* selbst oder aus *7-Äthyl-8-thioltheophyllin* mittels Diäthylsulfats, er ist l. in W. (0,7—0,8), ll. in A., Essigester, Aceton, sl. in Bzl., Chlf. u. w. Formalin. — *7-Äthyltheophyllin-8-thiolmethyläther*, $C_{10}H_{14}O_2N_4S$, aus *7-Äthyl-8-thioltheophyllin* mittels Dimethylsulfats, oder aus *Theophyllin-8-thiolmethyläther* mittels Bromäthyls, aus W. feine, biegsame Nadeln, F. 128° (k. Th.), l. in W. (0,7) ll. in A., Essigester, Aceton, w. Formalin, sl. in Bzl. u. Chlf., weniger l. in Ä. Nachgetragen wird die Krystallbeschreibung des *1,3-Dimethyl-7-äthyl-8-methoxyxanthins*: (BILTZ u. MAX, C. 1921 I. 288). Farblose, langgestreckte Krystallnadeln, sehr häufig Zwillingverwachungen längs der Kante, schiefe Auslöschung, ihre Richtung bildet mit der langen Kante einen Winkel von ca. 12°. Die einzelnen Krystalle zeigen parallelepiped. Form, sie gehören dem mono- oder triklinen System an. — *1-Äthyltheobromin-8-thioläthyläther*, $C_{11}H_{16}O_2N_4S$, feine, lange Krystallnadeln, aus W. F. 136° (k. Th.), wl. in sd. W. (0,15—0,2), l. in A. u. Aceton, sl. in Bzl., Chlf. u. w. Formalin. Aus dem alkal. Filtrate konnte durch Ansäuern in Siedehitze *Theobromin-8-thioläthyläther* (F. 217°) gewonnen werden. — Beim Erhitzen von *8-Thioltheobromin* mittels Allylbromids während 2 Stdn. auf dem Wasserbad wurde *1-Allyltheobromin-8-thiolallyläther*, $C_3H_6O_2N_4S$, erhalten, langgestreckte Prismen, aus Methylalkohol, F. 118° (k. Th.). L. in W., ll. in A., Essigester, Aceton, w. Formalin, sl. in Bzl. u. Chlf. Aus dem alkal. Prod. gelang durch Ansäuern in der Siedehitze u. Erkaltenlassen die Isolierung von *Theobromin-8-thiolallyläther*, $C_{10}H_{12}O_2N_4S$, Nadeln, F. 212°, wl. in W., l. in A., Bzl., Essigester u. Aceton, ll. in Chlf. u. w. Formalin, kaum l. in Ä. — *Kaffein-8-thiolallyläther*, $C_{11}H_{14}O_2N_4S$, aus *8-Thiolkaffein* mittels Allylbromids auf dem Wasserbad, lange, biegsame Nadeln, F. 97—100° (k. Th.). Sintern; F. des gesinterten Prod. 103°. Der Stoff ist l. in w. W., ll. in A.,

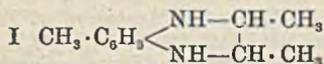
Essigester, Aceton, Bzl. u. w. Formalin, sl. in Chlf., wl. in Ä. Dasselbe Prod. wurde auch erhalten aus Theobromin-8-thiolallyläther mittels Dimethylsulfats, aus Methylalkohol, F. 97—100° (k. Th.). — Diallyläther, C₆H₁₀O, aus Allylbromid u. 50% KOH durch 4-std. Erhitzen im Einschlitzrohr auf 100°; Kp. 94,3° (k. Th.). (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 198—221.)

HILLGER.

Heinrich Biltz und Rudolf Lemberg, *Versuche zur Äthylierung von Pseudoharnsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Angeregt durch die Beobachtung, daß sich Pseudoharnsäure in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat zu 1,3-Dimethylpseudoharnsäure methylieren läßt, versuchten Vff. auf ähnlichem Wege zur 1,3-Diäthylpseudoharnsäure zu gelangen. Indessen schlugen alle angestellten Verss. fehl. Pseudoharnsäure bleibt unverändert, wenn ihre Lsg. in Lauge mit Diäthylsulfat oder mit Bromäthyl geschüttelt wird. Verwendung von festem pseudoharnsaurem Kalium, C₅H₅O₄N₄K, u. Erhitzen im Schüttelofen mit Diäthylsulfat während 12 Stdn. auf 100 bzw. 130—140°, oder Schütteln von pseudoharnsaurem Kalium mit Bromäthyl u. entwässertem K₂CO₃ bei denselben Temp. war völlig erfolglos. Entwässerte Pseudoharnsäure wird durch äth. Diazomethanlsg. nicht verändert, ebensowenig durch sd. Methylalkohol, durch den HCl geleitet wird. Auch Chlorkohlensäureäthyl- oder methylester in Ggw. von 10 oder 30% NaOH bei 0° veränderten die Pseudoharnsäure nicht. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 222—24. Breslau, Univ.)

HILLGER.

Charles Stanley Gibson, John Henry Nutland und John Lionel Simonsen, *Die Stereochemie der reduzierten Chinoxaline*. III. *Die optische Spaltung extern kompensierter α- und β-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxaline*. (II. vgl. C. 1927. I. 2653.) 2,3,7-Trimethylchinoxalin (PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1414) wird von Na in A. leicht zu einem Gemisch der zwei stereoisomeren Formen von I reduziert; die α-, oder tiefer schmelzende Form macht 30% des Gemisches aus. Die opt. Spaltung der α-Base läßt sich mit d- u. l-Weinsäure erreichen, die so zugänglichen Derivv. sind in II zusammengestellt. Das extern kompensierte β-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, den größeren Teil des Reduktionsprod. ausmachend, kondensiert sich mit d-Oxymethylenecampher zu d-β-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalino-1-d-methylenecampher. Die entsprechende l-Verb. konnte nicht erhalten werden, jedoch gelang es, l-β-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalino-1-l-methylenecampher zu gewinnen. Die Verseifung mit Br in A. nach POPE u. READ (Journ. chem. Soc., London 101. 2387 [1912]) mißlang, die Verseifung mit HCl in der Hitze führte zu stark racemisierten Prodd. Obwohl die reinen d- u. l-β-Basen nicht erhältlich waren, scheint die extern kompensierte Base eine Racemverb. zu sein. Die inakt. Basis zeigt F. 97—98° u. Gemische der akt. Basen wurden erhalten mit FF. höher u. tiefer als dieser Wert.



II

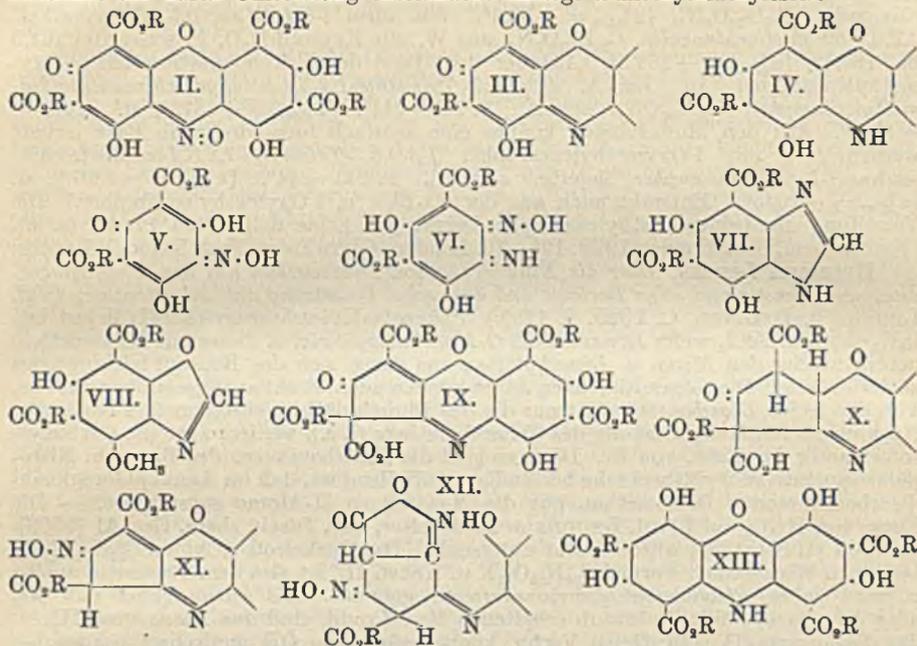
	F.	[M] ₅₄₆₁ ^{20°}
rac.-α-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin	71°	—
dl-α-1,4-Diacetyl-2,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin	147°	—
d-α-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin	61,5—62,5°	+206,9°
l-α-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin	61,5—62,5°	-206,9°
d-α-1,4-Di-m-nitrobenzoyl-2,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin	—	-466,4°
l-α-1,4-Diacetyl-2,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin	164,5—165,5°	+427,2°

Versuche. 2,3,7-Trimethylchinoxalin (nach PECHMANN, l. c.) gab, wie in der II. Mitt. (l. c.) beschrieben, reduziert u. mit Ligroin im SOXHLET-Apparat extrahiert, d,l-β-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, C₁₁H₁₆N₂, aus Lg., F. 97—98°, Oxalat, aus Aceton, F. 138—140°, Zers. bei 152—154°. Mit Acetanhydrid d,l-β-1,4-Diacetyl-2,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, C₁₅H₂₀O₂N₂, aus Lg. oder W., F. 131°. Aus den Mutterlaugen der β-Base die d,l-α-Base, C₁₁H₁₆N₂, aus Lg., F. 71°, d,l-α-1,4-Diacetyl-2,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, C₁₅H₂₀O₂N₂, aus W., F. 147°. Die opt. Spaltung der α-Base gelang mit Weinsäure; d-α-2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin-d-tartrat, C₁₅H₂₂O₆N₂, aus W. mit 2H₂O, in A. [α]₅₄₆₁ = +51,1°, u. l-α-2,3,7-

Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin-l-tartrat, $C_{15}H_{22}O_6N_2$, aus W. mit $2H_2O$ in A., $[\alpha]_{5461} = -51,6^\circ$. Mit Ammoniak die freien akt. Basen: *d- α -Base*, F. 61,5—62,5 $^\circ$, $[\alpha]_{5461} = +117,5^\circ$, u. *l- α -Base*, F. 61,5—62,5 $^\circ$, $[\alpha]_{5461} = -117,5^\circ$. Aus der *d- α -Base* mit *m-Nitrobenzoylchlorid* *d- α -1,4-Di-m-nitrobenzoyl-2,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin*, $C_{25}H_{22}O_6N_4$, $[\alpha]_{5461} = -98,4^\circ$. Wie oben *l- α -1,4-Diacetyl-2,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin*, $C_{15}H_{20}O_2N_2$, aus W. mit Krystall- H_2O , F. wasserfrei 164,5 bis 165,5 $^\circ$, $[\alpha]_{5461} = +164,3^\circ$. Aus der *d,l- β -Base* durch Kondensation mit *d-Oxymethylenecampher* in Eg.-A. *d- β -2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalino-1-d-methylenecampher*, $C_{22}H_{30}ON_2$, aus A., F. 243—244 $^\circ$, $[\alpha]_{5461} = +1312^\circ$, u. $[\alpha]_{5780} = +1044^\circ$. Aus den Mutterlaugen konnte eine schwach links drehende Base isoliert werden, die mit *l-Oxymethylenecampher* *l- β -2,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalino-1-l-methylenecampher* lieferte, aus A., F. 243—244 $^\circ$, $[\alpha]_{5461} = -1307^\circ$, u. $[\alpha]_{5780} = -1045^\circ$. (Entsteht auch aus der *d,l-Base* u. *l-Oxymethylenecampher*.) Die Verseifung der beiden Methylencampherderiv. gab keine definierten Prodd. (s. o.) (Journ. chem. Soc., London 1928. 108—16. London, GUYs Hosp. Med. School.) TAUBE.

Hermann Leuchs, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf den Phloroglucindicarbonsäureester und seine Derivate und über seine Umsetzung mit Salpetersäure.* (Vgl. LEUCHS u. DZIENGL, C. 1925. I. 1180.) *Phloroglucindicarbonsäureester* (I) liefert mit $C_6H_5\cdot COCl$ u. $FeCl_3$ wider Erwarten ein *O-Monobenzoylderiv.* u. dieses mit Diazomethan nebeneinander den *Mono-* u. *Dimethyläther*, aus denen sich das Benzoyl leicht wieder entfernen läßt. Die so resultierenden Äther können auch direkt aus I gewonnen werden. Von den freien *Dicarbonsäuren* ist nur die des Dimethyläthers einigermaßen beständig. Noch etwas beständiger ist die des Trimethyläthers (l. c.), verliert aber die Carboxyle sofort unter der Einw. von Br. Dagegen sind die *Dicarbonsäuren* des Brom- u. Nitro-phloroglucintrimethyläthers sehr beständig. Auffallend ist, daß im Aminophloroglucindicarbonsäureester Diazomethan nur die N-ständigen H-Atome substituiert. — Die Einw. von HNO_3 auf I (vgl. LEUCHS u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 4176. 43 [1910]. 1239) wurde erneut untersucht. Das dunkelrote „Chinon $C_{22}H_{21}O_{13}N^{+}$ “ besitzt in Wirklichkeit Formel $C_{24}H_{23}O_{14}N$ u. Konst. II., ist also dem Resazurin analog u. wird daher *Phlorazurintetracarbonsäureester* genannt. Die schon früher mit SO_2 oder A. u. weiter mit Zinkstaub erhaltenen Red.-Prodd. sind das *Phenoxazon* III. u. das *Phenoxazin* IV. In diesen Verb. können sämtliche OH methyliert werden. — Von den bei der Spaltung von III. durch NH_2OH früher erhaltenen Verb. $C_{12}H_{13}O_8N$ u. $C_{12}H_{14}O_8N_2$ wird für erstere Konst. V. (bzw. die Nitrosophenolformel) beibehalten, für letztere Konst. VI. (bzw. die Nitrosoaminoformel) angenommen. Durch k. HNO_3 (D. 1,38) wird V. glatt zum Nitrophloroglucindicarbonsäureester (F. 119—120 $^\circ$) oxydiert, während VI. nur 7,5% dieses Esters liefert. VI. läßt sich zum entsprechenden *Diamin* reduzieren. — Auffallend verläuft die Umsetzung von V. u. VI. mit Diazomethan. VI. nimmt kein CH_3 auf, sondern es wird nur O gegen C ausgetauscht. Entweder liegt ein *Isonitril* (NC statt NO) oder das isomere *Imidazol* VII. vor. Die gleiche Rk. erleidet V., nimmt aber auch 1 CH_3 auf; vielleicht liegt das *Orazol* VIII. vor. — Kocht man II. mit nicht getrocknetem Essigester oder Bzl., so wird eine Estergruppe verseift u. durch den gebildeten A. das N-ständige O fortreduziert. In der Tat entsteht dieselbe Säure noch glatter bei der gleichen Behandlung von III. Sie nimmt bei der Methylierung 4 CH_3 auf u. läßt sich wie III. zum *Phenoxazin* reduzieren, welches 5 CH_3 aufnimmt. Diese auffallende Hydrolyse wird durch Addition von H_2O an den chinoiden O oder N usw. zu erklären versucht. — Das l. c. als „Lacton $C_{22}H_{21}O_{13}N^{+}$ “ beschriebene 2. Rk.-Prod. aus I oder auch aus Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureester u. HNO_3 ist isomer mit II. u. besitzt wahrscheinlich Konst. IX. Das frühere Acetylderiv. $C_{23}H_{17}O_{16}N$ enthält nur 2 Acetyle, ist noch sauer u. liefert einen Methyl ester. IX. selbst nimmt entsprechend 3 CH_3 auf. IX. ist zu X. reduzierbar, u. dieses verliert — zum Unterschied von IX. — leicht das Carboxyl. Letzteres wird auch bei der Einw. von NH_2OH auf IX. abgespalten, u. es bilden sich 2 Verb. Die eine ist das Oxim XI., während die andere durch Ringspaltung entstanden ist u. wahrscheinlich Konst. XII. besitzt. Läßt man auf XII. HNO_3 wirken, so wird die Oximinogruppe durch O ersetzt. — Bei der Darst. des Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureesters, welche gegen früher (l. c.) wesentlich verbessert wurde, entsteht ein um H_2O ärmeres wl. Nebenprod. Dasselbe ist also isomer mit IV., unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es sich in alkal. Lsg. nicht zu einem Oxazon oxydiert. Es muß daher Konst. XIII. besitzen u. verdankt seine Bldg. dem durch Hydrolyse des Aminophloroglucindicarbonsäureesters entstandenen Tetraoxybenzoldicarbonsäureester (l. c.), welcher sich mit

dem abgespaltenen NH_3 kondensiert. Diese Synthese ließ sich tatsächlich verwirklichen, während XIII. aus Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureester nicht erhalten werden kann. Das l. c. als $(\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_{13}\text{N})_x$ beschriebene Nebenprod. vom F. 259° ist zweifellos der durch Umesterung entstandene analoge Dimethyldiäthylester.



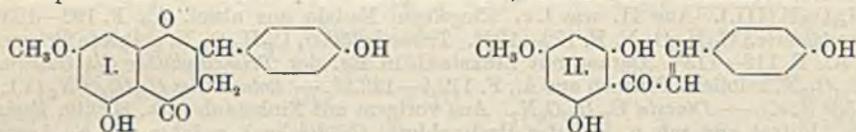
Versuche. (Mit Ilse Waldorf.) *O-Benzoylphloroglucindicarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Aus I + wenig FeCl_3 in sd. Lsg. mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ (1 Stde.). Prismen oder Tafeln aus A., F. $137\text{--}138^\circ$. Mit FeCl_3 in A. rot. Liefert mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat *Triacetylphloroglucindicarbonsäureester* (Blättchen aus Ä., F. $96\text{--}98^\circ$). — *Dimethyläther*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Aus vorigem mit Diazomethan in Ä. bei 0° , dann 20° , mit n. NaOH ausschütten. Prismen u. Täfelchen aus A. oder Ä., F. 106° . — *Monomethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Aus der alkal. Lsg. Prismen oder Tafeln aus A., F. bisweilen scharf $102\text{--}103^\circ$, sonst erst bei 116° klar geschm. Mit FeCl_3 in A. violett. Mit k. n. NaOH wird nur das Benzoyl abgespalten, während bei 100° Phloroglucinmonomethyläther entsteht. — *O-Dimethylphloroglucindicarbonsäureester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_7$. 1. Aus obigem Benzoat in k. A. mit n. Lauge über Nacht. 2. Aus I u. 2,2 Moll. Diazomethan in Ä., mit eiskalter n. NaOH ausziehen. Tafeln oder Polyeder aus Ä., F. $146\text{--}147^\circ$. Mit FeCl_3 braun. — *Dicarbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Mit n. Lauge in sd. A., dann sd. W. Nadeln aus A.-Pae., F. $186\text{--}188^\circ$ unter Gasentw., ebenso in h. Eg. oder verd. HCl. Mit FeCl_3 rot. Liefert mit 2-n. Br-HBr in k. Eg. *O-Dimethylbromphloroglucindicarbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{Br}$, Nadeln, F. 220° unter Aufschäumen. — *O-Monomethylphloroglucindicarbonsäureester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$. 1. Aus obigem Benzoat. 2. Aus I u. 1,2 Mol. Diazomethan. Nadeln aus Ä., dann A., F. $107,5\text{--}108,5^\circ$. Mit konz. HNO_3 rot. — *O-Trimethylphloroglucindicarbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7$. Aus dem Ester (l. c.) mit n. Lauge in sd. A., dann h. W. Krystalle aus W., Sintern bei 250° , Zers. gegen 260° . Mit konz. HNO_3 grün, dann blau. Liefert mit 2-n. Br-HBr in k. Eg. *Dibromphloroglucintrimethyläther*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Br}_2$, Nadeln oder Blättchen aus CH_3OH , F. $129\text{--}130^\circ$. — *O-Trimethylbromphloroglucindicarbonsäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{Br}$. Mit Diazomethan bei 0 u. 20° . Tafeln aus Pae., F. 51° . — *Dicarbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Br}$, Prismen aus verd. HCl, F. $165\text{--}173^\circ$ (Gasentw.). Liefert durch Vakuumdest. Bromphloroglucintrimethyläther (Tafeln aus A., F. 97°). — *O-Trimethylnitrophloroglucindicarbonsäureester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}$, gelbes Öl. — *Dicarbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}$, Prismen aus Toluol, F. $132\text{--}135^\circ$, bei 180° Gasentw. Mit FeCl_3 schwach braunviolett. Reagiert mit k. Br-Lsg. nicht. Gibt mit Diazomethan den *Dimethylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}$, Nadeln u. Tafeln aus Pae., F. $70\text{--}71^\circ$. — *Nitrophloroglucintrimethyläther*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Aus

Nitrophloroglucin (l. c.) u. Diazomethan. Hellgelbe Prismen aus CH_3OH , F. 151—152°. — 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol-4,6-dicarbonensäureester, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Aus dem Tetraoxyester (l. c.). Tafeln u. Säulen aus Lg., F. 64—65°. — *N*-Dimethylaminophloroglucindicarbonensäureester, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$. Aus dem Aminoester (l. c.). Säulen aus A., F. 151—152°. Mit FeCl_3 in A. rot. Nitrat bildet Prismen. — *O*-Trimethylphloracetophenondicarbonensäureester, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Aus dem methylenfreien Ester (LEUCHS u. SPERLING, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 144). Öl. — Dicarbonensäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6$. Prismen oder Blättchen aus Bzl. oder Ä.-Bzl., Sintern bei 138°, F. 142—144°, Zers. gegen 170°, sl. in W. Gibt mit Diazomethan den Dimethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_8$, Tafeln oder Nadeln aus Lg., F. 74°.

(Mit Paul Sander.) Phlorazurin-1,3,6,8-tetracarbonsäureester, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_{14}\text{N}$ (II.). Darst. wie l. c. unter Turbinieren. Aus absol. A. F. 162—163°, l. in Na-Acetat. — Trimethyläther, $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_{14}\text{N}$, dunkelrote Prismen aus A., dann Ä., F. 100—101°. — Trioxyphenoxazon-1,3,6,8-tetracarbonsäuretriäthylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{N}$. 1. Aus II. in sd. Essigester (72 Stdn.) oder Bzl. (6 Tage). 2. Aus III. in sd. Essigester (48 Stdn.) oder feuchtem Bzl. (20 Stdn.). Hellrotbraune Nadeln aus Nitrobzl. von 110°, F. 230—232° (Zers.), l. in Na-Acetat (braun), NH_4OH (rotviolett). — Tetramethylderiv., $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_{13}\text{N}$, dunkelrote Prismen aus absol. A. F. 109—110°. Daraus mit Zinkstaub u. Essigsäure das entsprechende Oxazin, $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_{13}\text{N}$, gelbe Nadeln u. Prismen, F. 136°. — Tetraoxyphenoxazin-1,3,6,8-tetracarbonsäuretriäthylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_{13}\text{N}$. Aus obigem Oxazon mit Zinkstaub u. Essigsäure, in verd. HCl filtrieren. Gelbe Nadeln aus Toluol, Zers. zwischen 198 u. 212°. — Pentamethylderiv., $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_{13}\text{N}$, Nadeln oder Prismen aus A., F. 120 bis 121°. — (Mit W. Robert Leuchs.) Trioxyphenoxazon-1,3,6,8-tetracarbonsäureester, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_{13}\text{N}$ (III.). Aus II. wie l. c. Ziegelrote Nadeln aus absol. A., F. 192—193°. Triacetylderiv., $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_{16}\text{N}$, F. 172—174°. Trimethyläther, $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_{13}\text{N}$, gelbrote Prismen aus A., F. 112—113°. Daraus mit Zinkstaub in Eg. der Trimethyläther des Oxazins, $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_{13}\text{N}$, gelbliche Prismen aus A., F. 119,5—120,5°. — Rotes Oxim $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$ (VI.), F. 138° (l. c.). — Diamin $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Aus vorigem mit Zinkstaub u. k. 80°/jg. Essigsäure. Filtrat gibt mit n. HCl das Hydrochlorid (Nädelchen), welches mit Na-Acetat u. Chlf. zerlegt wird. Prismen aus A., dann Ä., F. 126—127°. Mit FeCl_3 braun. — Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ (VII.), Prismen u. Nadeln aus A., F. 130—132°. Mit FeCl_3 in A. violett. — Gelbes Oxim $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ (V.), F. 141° (l. c.). — Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$ (VIII.), Prismen aus A., dann Eg., F. 162—163°. Mit FeCl_3 violett. — Tetraoxyphenoxazin-1,3,6,8-tetracarbonsäureester, $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_{13}\text{N}$ (IV.). Aus II. u. III. wie l. c. Goldgelbe, essigsäurehaltige Nadeln aus Eg., lufttrocken F. 185—187°, säurefrei etwas höher, aus Essigester, F. 195—197°. Oxydiert sich in NH_4OH an der Luft zu III. Tetramethyläther, $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_{13}\text{N}$, hellgelbe Prismen oder Tafeln aus Ä., dann A., F. 98—99°. — Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_{14}\text{N}$ (IX.). 1. Durch Eintragen von I in HNO_3 (D. 1,45) bei —10 bis —15°, je $\frac{3}{4}$ Stdn. bei —10° u. 0° halten. 2. Ebenso aus Hexaoxydiphenylamin-tetracarbonsäureester bei 0—5°; hier entsteht auch etwas III. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. gegen 216° (Zers.), l. in Na-Acetat. — Diacetylderiv., $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_{16}\text{N}$. Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bei 100°. Täfelchen aus Aceton, Sintern bei 160°, F. 185—187°, l. in Soda. Methylester, $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_{16}\text{N}$, Prismen aus A., F. 140—142°. — Trimethylderiv. von IX., $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_{14}\text{N}$, grüngelbliche Blättchen aus A., F. 96—98°. — Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_{14}\text{N}$ (X.). Aus IX. mit Zinkstaub u. Essigsäure bei 0°, in 5-n. H_2SO_4 gießen. Nadeln aus Aceton, F. 105—116° unter Aufschäumen, l. in Na-Acetat. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{N}$. Aus X. mit sd. Aceton-W. (4:1) unter CO_2 -Entw. Gelbliche Blättchen aus absol. A., F. 145—147°. Mit FeCl_3 in A. rot. — IX. mit NH_2OH in wss. A. 2 Stdn. gekocht, mit W. u. Essigsäure gefällt, Prod. mit absol. A. bei 60° zerlegt. Wl. Teil ist Oxim $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{12}\text{N}_3$ (XII.), Nadeln aus viel A., Sintern ab 187°, Zers. gegen 207°. Mit FeCl_3 violett. Daraus mit HNO_3 (D. 1,39) bei 0—10° Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 143—144°, aus Bzl., F. 153—154°. — Ll. Teil ist Oxim $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_{12}\text{N}_2$ (XI.), Nadeln aus A., F. 130—131°. Mit FeCl_3 violett. Entsteht ausschließlich aus IX. mit NH_2OH , HCl in sd. A. u. geht mit freiem NH_2OH in XII. über. Dimethyläther, $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{N}_2$. Prismen aus A., F. 67 bis 68°. — *Symm.* Hexaoxydiphenylamin-tetracarbonsäureester, $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_{14}\text{N}$ (l. c.). Aus Aminophloroglucindicarbonensäureester in k. Eg. (3—4 Wochen). Blättchen aus Chlf., F. 186—187°. Heptaacetylderiv., $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{O}_{21}\text{N}$, Tafeln, F. 207—208°. — *Isomerer* Tetraoxyphenoxazintetracarbonsäureester, $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_{13}\text{N}$ (XIII.). 1. Aus obiger Eg.-Mutterlauge oder besser aus dem Aminoester mit Eg. bei 100° (48 Stdn.). 2. Aus Tetraoxybenzoldicarbonensäureester u. NH_3 -Acetat in Eg. (100°, 30 Stdn.). Gelbe Nadeln aus Nitrobzl., F. 248° (Zers.). Tetraacetylderiv., $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_{17}\text{N}$, gelbliche Nadeln oder Prismen aus Acetanhydrid, Sintern ab 185°, F. 204—205°. — XIII. liefert mit Diazomethan: 1. Di-

methyläther, $C_{26}H_{29}O_{13}N$, gelbe Blättchen aus A., F. 124—125°; mit $FeCl_3$ rotviolett.
 2. *Trimethyläther*, $C_{27}H_{31}O_{13}N$, gelbe Prismen aus A., F. 84—86°; mit $FeCl_3$ grün.
 (LIEBIGS Ann. 460. 1—32. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

Y. Asahina, J. Shinoda und M. Inubuse, *Über Sakuranin*. Es hat sich herausgestellt, daß der Baum, in dessen Rinde ASAHINA (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 246. 259) das Glykosid *Sakuranin*, $C_{22}H_{24}O_{10}$, entdeckt hat, nicht *Prunus pseudocerasus*, sondern *P. yedoensis* gewesen ist. Neuerdings wurde *Sakuranin* in größerer Menge (1,8%) aus einer Abart von *P. serrulata* isoliert. Durch H. Barytsg. im H-Strom wird es gespalten in *p-Oxybenzaldehyd* u. ein *Glykosid* $C_{15}H_{20}O_9$, welches bei weiterer Hydrolyse in Glykose u. den von SONN u. BÜLOW (C. 1926. I. 65) beschriebenen *Phloracetophenon-4-monomethyläther* zerfällt. Daraus folgt für *Sakuranin* Formel I oder II. Behandelt man dieses mit $(CH_3)_2SO_4$ u. $NaOCH_3$ in w. CH_3OH , so treten 4 oder 5 CH_3 ein; da das Prod. nur 2 OCH_3 enthält, liegt Kernmethylierung vor. Dagegen liefert *Diacetylsakuranin* mit $(CH_3)_2SO_4$ in sd. alkoh. KOH das bekannte *4,2',4',6'-Tetramethoxychalkon*. Dies könnte für II. sprechen. Dennoch ist I. aus folgenden Gründen richtig: Bldg. eines *Diacetylderiv.* u. in Pyridin eines *Monobenzoylderiv.*, weil in diesem Medium ein OH ketonisiert ist; keine Färbung mit konz. HCl (Tetramethoxychalkon tief rotbraun); Purpurrotfärbung durch Mg u. HCl in A. (charakterist. für Oxy- u. Methoxyflavanone); besonders Absorptionsspektrum fast ident. mit dem des 5,7,4'-Trimethoxyflavans. — *Sakuranin* ist also *5,4'-Dioxy-7-methoxyflavanonylglykosid* mit dem Zuckerrest am 5-ständigen OH. — Auch *Naringenin* u. *Hesperitin* sind wahrscheinlich nicht Chalkon-, sondern Flavanoderivv.



Versuche. *Sakuranin*, Nadeln aus verd. A., F. wasserfrei 212°, $[\alpha]_D^{23} = -106,6^\circ$ in Aceton. — *Oxim*, $C_{26}H_{29}O_{10}N$, Nadeln aus A., F. 110°. Mit konz. HNO_3 grün. — *Sakuraninnoxim*, $C_{16}H_{15}O_5N$, Nadeln mit 2 H_2O aus verd. A., Sintern gegen 110°, F. 120°, wasserfrei aus absol. A., F. 195° (Zers.). — *Diacetylsakuranin*, $C_{20}H_{18}O_7$, krystallin., F. 97°. Keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Monobenzoylsakuranin*, $C_{23}H_{18}O_6$, Blättchen aus Chlf. + PAc., F. 132°. Mit $FeCl_3$ in A. violettrot. — *Phloracetophenon-4-monomethylätherglykosid*, $C_{15}H_{20}O_9$, Nadeln, F. 200°, $[\alpha]_D^{18} = -95,48^\circ$, l. in W., A., Aceton, unl. in Ä. Mit wss. $FeCl_3$ violettrot, mit konz. HNO_3 blau. Rotviolette Fichtenspannk. — *Phloracetophenon-4-monomethyläther*, $C_9H_{10}O_4$, Nadeln aus W., F. 139—140°. Mit $FeCl_3$ violettrot, mit konz. HNO_3 tiefblau. Gibt mit Diazomethan den bekannten *4,6-Dimethyläther*, Blättchen, F. 82—83°. — *Tetra- oder Pentamethylsakuranin*, $C_{18}H_{16}O_3(OCH_3)_2$ oder $C_{19}H_{18}O_3(OCH_3)_2$, Nadeln, Sintern gegen 110°, F. 119°. Mit $FeCl_3$ rotviolett, mit konz. HNO_3 blau. — *Sakuraninmonomethyläther*, $C_{17}H_{18}O_5$. Mit Diazomethan. Nadeln aus CH_3OH , F. 115—117°. Mit $FeCl_3$ violett, mit konz. HNO_3 blau, mit Mg u. alkoh. HCl rot. *Acetylderiv.*, $C_{19}H_{18}O_6$, Nadeln aus CH_3OH , F. 160—162°. — *4,2',4',6'-Tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_5$, Prismen aus A., F. 119°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 133—38.) LINDENBAUM.

Max und Michel Polonovski, *Über die Aminoxyde der Alkaloide*. IV. *Umlagerung des Scopolamin-N-Oxyds in ein quartäres Scopiniumderivat*. (III. vgl. C. 1927. II. 2676.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1927. II. 1585. Nachzutragen ist: Es war a priori auch denkbar, daß das Umlagerungsprod. des Scopolamin-N-oxyds nicht dem symm. gebauten Scopin, sondern dem unsymm. gebauten Scopolin entspricht. Aber die milden Bedingungen bei der Darst. (Raumtemp., fast neutrales Medium), ferner Red. u. Abbau des Scopiniumbromids sprechen durchaus zugunsten einer Scopiniumstruktur. — In ausführlichen stereochem. Erörterungen, die hier nicht wiedergegeben werden können, wird die Konfiguration des Pseudoscopins abgeleitet. Da sich Scopin sehr schnell zu Scopolin isomerisiert, so müssen in ihm die Oxydbrücke u. das alkoh. OH die cis-Stellung u. folglich in dem sehr beständigen Pseudoscopin die trans-Stellung zueinander einnehmen. Um die Bldg. des Pseudoscopins aus dem Scopolamin-N-oxyd, welches die Scopinkonfiguration besitzt, zu erklären, muß man annehmen, daß die innere Bindung im Scopiniumsalz zwischen dem N u. der alkoh. Gruppe eine Drehung dieser letzteren um ihre Gleichgewichtslage bewirkt u. daß die durch die Red. regenerierte alkoh. Funktion ihre neue Lage (d. h. trans zur Oxydbrücke)

das Methämoglobin durch Koagulation abtrennen, wobei sich abermals Sterin abspaltet. Nach Koagulation des Oxyhämoglobins bei 70° tritt erneut Sterin auf. Das rohe Sterin lieferte beim Umkrystallisieren aus A. voluminöse Nadeln vom F. 240—241°, keine Farbrk. mit konz. H₂SO₄ in Chlf. oder Eg., möglicherweise *Oxycholesterin* nach LIFSCHÜTZ (C. 1927. II. 1168). Es wird angenommen, daß beim Übergang von Oxy- in Methämoglobin durch den sd. Ä. die Hälfte des gebundenen Sterins abgespalten u. durch das bei der Verwandlung von Oxy- in Methämoglobin gebildete H₂O₂ in Oxycholesterin überführt wird. Beim Übergang des Oxyhämoglobins in Methämoglobin löst sich die im Blutfarbstoff enthaltene u. mit dem Globinanteil verankerte Oxyvinylgruppe von Globin los u. spaltet unter Übergang in die Acetylenbindung W. ab. Diese Beziehungen u. die früher zwischen dem Hämoglobin Aa u. Ab nachgewiesenen Unterschiede werden an Hand von Formeln erläutert. Nach der Hydrolyse von 50 g Hämoglobin im Autoklaven bei 200° wurden aus der wss. Lsg. durch mehrtägige Extraktion mit Ä. 0,35 g eines Prod. abgetrennt, das aus h. A. kryst., vielleicht ein aus 3 Aminosäuren zusammengesetztes Anhydrid C₁₂H₂₁O₃N₃ von der Art des von ABDERHALDEN u. SCHWAB (C. 1926. II. 2435) aus Leucylglycyl-leucin erhaltenen Deriv. Kleine Nadeln, wl. in Chlf., Ä., h. Aceton, l. in konz. Säuren u. h. W., wl. in verd. Säuren. F. 259—260°, sublimierbar. (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 199—224. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GÜGGENHEIM.

W. C. M. Lewis, *Über das Problem der Denaturierung von Eiweißkörpern.* (Vgl. P. S. LEWIS, C. 1927. II. 440.) Der Denaturierungsvorgang bei Eiweißkörpern ist von der Natur einer Hydrolyse, bei der aber nicht die Polypeptidbindungen oder die freien Amino- oder Carboxylgruppen angegriffen werden, sondern möglicherweise eine Bindung von Äthylenoxydtypus. Es wird angenommen, daß beim Denaturierungsprozeß die Amino- u. Carboxylgruppen in ein u. demselben Protein räumlich voneinander getrennt werden, u. daß dadurch ihre Affinität zur Vereinigung mit anderen Proteinen größer wird. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 345—52. Liverpool.) E. Jos.

Hsien Wu und Schmorl M. Ling, *Studien über Denaturierung von Eiweißkörpern. V. Faktoren, die die Eiweißgerinnung durch Schütteln beeinflussen.* Anders als bei Hitze- oder A.-Koagulation läßt sich die mechan. bewirkte Koagulation nicht in Denaturierung u. Agglutination trennen. Die Form der Schüttelflasche ist von Einfluß. Schaum ändert nichts. Die Koagulation wird beschleunigt durch Salze, oberflächeninaktive Nichtelektrolyte, verlangsamt durch oberflächenaktive Stoffe. — Der Einfluß ist stärker bei Hämoglobin (Hb) als bei Eieralbumin. — Maximale Koagulation findet statt für Eieralbumin bei p_H = 4,8, für salzfreie Lsgg. von O₂-Hb oder Met-Hb bei 6,7—6,8. S. Izzusatz verschiebt nach der alkal. Seite. — In gepufferten Lsgg. ist die Größe der mechan. Koagulation eine Funktion der Zeit u. unabhängig von der Konz. des Eiweiß. — Temp.-Koeffizient für 10° ist bei Eieralbumin 1,09 zwischen 25 u. 33°. — Der Prozeß ist irreversibel. — Lsgg. v. koagulierte Hb in Alkali haben nicht mehr das Hb-Spektrum. Red. mit Na₂S₂O₃ gibt Hämochromogen. — Nicht-Eiweiß-Prod. entstehen bei der mechan. Koagulation nicht. — Serumalbumin u. Conalbumin gerinnen nicht auf mechan. Wege. (Chinese Journ. Physiol. 1 [1927]. 407—30. Peking, Union Med. Coll.) F. MÜLLER.

E. Biochemie.

E₄. Tierchemie.

A. Neumann, *Über die Natur der Charcot-Leyden-Böttcher-Neumann-Krystalle.* Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von WREDE, BOLDT u. BUCH (C. 1927. II. 100). Vf. weist auf die Arbeiten von LIEBREICH, welche auf einen engen Zusammenhang zwischen CHARCOT-LEYDENSCHEN Krystallen u. eosinophilen Zellen hindeuten u. es aussichtsreich erscheinen lassen, die Bldg. u. die Natur der CHARCOT-LEYDENSCHEN Krystalle an einem an eosinophilen Zellen reichen Gewebe (z. B. Nasenpolypen) zu studieren. (Ztschr. physiol. Chem. 173. 69—71. Wien.) GÜGGENHEIM.

O. Meyerhof und K. Lohmann, *Über eine neue Aminophosphorsäure.* (Vgl. C. 1927. II. 1724.) Die im Wirbeltiermuskel vorkommende Kreatinphosphorsäure (I) hat im Wirbellosmuskel (Krebs) ein Analogon in der Argininphosphorsäure [H₂O₃P·NH·C(:NH)·NH·(CH₂)₂·CHNH₂·COOH] (II). II findet sich im Krebsmuskel in derselben Menge wie I im Wirbeltiermuskel; beide Verbb. zerfallen bei der Kontraktion u. resynthetisieren sich bei der Erholung in derselben Weise. Dieser Befund bestätigt die Annahme von KUTSCHER, daß das Arginin im Crustaceenmuskel dieselbe Rolle

spielt wie das Kreatin im Wirbeltiermuskel. Beide Verbb. zeigen daneben einige quantitative Unterschiede: II wird durch das gel. Muskelenzym besonders am Neutralpunkt schwerer aufgespalten als I u. entsprechend bei schwach alkal. Rk. auch leichter aus den Komponenten resynthetisiert. Während die Aufspaltung der beiden Verbb. durch Säuren in etwa 0,01-n. Säure gleich schnell verläuft, nimmt die von II mit wachsender [H⁺] langsam ab, die von I langsam zu. Auch die Spaltung katalyt. beeinflussende Substanzen (Molybdat) wirken bei beiden Verbb. in umgekehrter Richtung. II besitzt in gespaltenem wie ungespaltenem Zustand eine freie nach VAN SLYKE bestimmbare NH₂-Gruppe; Arginase wirkt auf die ungespaltene Verb. nicht ein. (Naturwiss. 16. 47. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

Hsien Wu und Schmorl M. Ling, *Trennung von Eialbumin und Conalbumin*. Eialbumin gerinnt durch Schütteln, Conalbumin nicht. Dieses ist nur zu 10% des Gesamteialbumingehalts im Eiereiweiß enthalten. (Chinese Journ. Physiol. 1 [1927]. 431—33. Peking, Union Med. Coll.) F. MÜLLER.

Ellen Stedman und Edgar Stedman, *Hämocyanin*. IV. *Die Abhängigkeit der Form der Sauerstoffdissociationskurve vom Grad der Ionisation des Eiweiß*. (III. vgl. C. 1927. I. 1967.) Der isoelekt. Punkt des Hämocyanins von Krebs u. Hummer liegt bei p_H = 4,7, von *Helix pomatia* bei 5,3. — Die Viscosität des Cancerhämocyanins hat bei p_H = 7,3 ihr Maximum, gleichzeitig ist die O₂-Affinität minimal. Bei *Homarus* scheint die gleiche Gegensätzlichkeit vorzuliegen. — Daraus u. aus dem Verlauf der O₂-Dissociationskurve bei verschiedener p_H läßt sich ableiten: „Die O₂-Affinität ist maximal am isoelekt. Punkt“ oder „An der Stelle der maximalen Ionisation des Eiweiß als Kation auf der sauren Seite vom isoelekt. Punkt besteht maximale O₂-Affinität“. — Die Form der Kurve ist bedingt durch die Ladung der Micellen u. den Grad ihrer Peptisation. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 533—43. Edinburgh.) F. MÜLLER.

Ch. Dhéré, *Hämochromogen, reduziertes Hämatin und Carboxyhämatin*. Wenn man eine alkoh. (50—60%) u. leicht saure Lsg. reduzierten Hämatins versiegelt, so nimmt die Lsg. eine sehr lebhaft rote Färbung an, u. die Absorptionsbanden (λ 564 bis λ 528) gleichen denjenigen des gewöhnlichen Hämochromogens. Es handelt sich um ein Oxycarbonprod., da eine kleine Menge CO sich bildet aus den Dämpfen des erhitzten Alkohols. Das wurde zuerst von HILL u. KEILEN festgestellt. Das neue Pigment wird saures Carboxyhämatin oder saures Carboxyhämochromogen genannt. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1660—63.) REWALD.

A. A. Hymans van den Bergh und Hyman, *Über Porphyrine*. Der weiße Belag auf Zähnen älterer Leute — die *materia alba* von LEEUWENHOEK — fluoresciert rot im filtrierten ultravioletten Licht. Sammelt man eine gewisse Menge von diesem Material, löst es in Eg.-Essigester, extrahiert mit 5% HCl, so erhält man eine Lsg., die das Spektrum von *Koproporphyrin* aufweist. Da Porphyrin durch Ca-Salze stark adsorbiert wird, ist verständlich, weshalb es durch die Ca-Salze des Zahnsteins festgehalten wird. Aus dem Zahnbelag wurden (unter Mitarbeit von van Deventer) 5 Bakterienstämme nebst 12 Schimmelarten in Reinkultur gezüchtet. Es gelang jedoch nicht mit Sicherheit nachzuweisen, daß es Mikroorganismen sind, welche das Koproporphyrin bilden, das in der Mundhöhle angetroffen wird. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 1096—1102.) K. WOLF.

Fritz Trebitsch, *Über den Fluorgehalt der Zähne*. Der Fluorgeh. menschlicher Zähne beträgt 0,29—0,59% F. Method. Angaben. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 234—40. Berlin, Zahnärztl. Inst.) MEIER.

E₈. Tierphysiologie.

E. Maurer und H. Ducrue, *Über den Einfluß von Jodgaben auf die Milchsekretion*. Dem Vers. einer J-Propylaxe oder -Therapie des Säuglings auf dem Wege einer J-Anreicherung der Milch durch orale Zufuhr von J bei der Mutter stehen nach den bisherigen Ergebnissen der Verss. der Vff. keine Bedenken entgegen. (Münch. med. Wechschr. 75. 249—51. München, Univ.) FRANK.

S. Soskin, *Über die fiebererzeugende Wirkung von Epinephrin*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 81. 382; C. 1927. II. 2077.) *Epinephrin* bewirkt Steigen des O₂-Verbrauchs u. starkes Steigen des respirator. Quotienten bei n. Hunden, keine Änderung bei Hunden ohne Leber u. Darm, Steigen des Verbrauchs ohne Änderung des Quotienten bei Hunden ohne Pankreas. — Die Kohlenhydratanhäufung durch *Epinephrin* bei n. Hunden ist nicht die Hauptursache der Stoffwechselsteigerung. — *Insulin* hat keine direkte Beziehung zur wärmeproduzierenden Wrkg. des *Epinephrins*. Sie braucht zur Ent-

stehung das Vorhandensein der Leber. (Amer. Journ. Physiol. 83 [1927]. 162—70. Toronto, Univ. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

G. Zuelzer, *Glykämien und Insulin. Bemerkungen zu dem Artikel von O. Loewi.* (Vgl. C. 1928. I. 83.) Der von LOEWI als *Glykämien* bezeichnete Antagonist Glykämien-Insulin in der Leber ist ident. mit dem Vf. 1908 beschriebenen Antagonisten Adrenalin-Pankreashormon. (Klin. Wchschr. 7. 312. Berlin.) FRANK.

O. Loewi, *Erwiderung auf den Artikel von G. Zuelzer „Glykämien und Insulin“.* Erwiderung auf vorstehende Arbeit. (Klin. Wchschr. 7. 312. Graz, Univ.) FRANK.

David, *Insulin und Coma diabeticum.* Das Coma diabeticum stellt den höchsten Grad der fehlenden Kohlenhydratverwertung in den Zellen dar. Die *Insulin*zufuhr kann demnach nur dann zum Erfolg führen, wenn die Zellen noch in der Lage sind, den wieder aufnahmefähig gemachten Zucker zu verbrennen. Nur bei erhaltener oxydativer Fähigkeit der Zellen kann die Insulinmedikation den Tod des Patienten verhindern. Die Behandlung des Diabetes, besonders des Koma, muß so früh als möglich einsetzen, um die Summation der schädlichen Einflüsse durch die Toxizität der Ketonkörper zu verhindern. (Therapie d. Gegenwart 69. 56—60. Berlin, Krankenh. am Friedrichshain.) FRANK.

W. W. Simpson und **J. J. R. Macleod**, *Die direkten Produkte der postmortalen Glykogenolyse des Säugetiermuskels und der Säugetierleber.* (Vgl. C. 1927. II. 1175.) Beim sofort nach Dekapitieren der Katze eingefrorenen, zerkleinerten Muskel verschwindet nach 20—30 Min. langem Stehen in Zimmertemp. Glykogen fast vollständig, ohne daß im gleichen Tempo Milchsäure auftritt. Nur der freie Zucker u. anorgan. P nehmen ein wenig zu. Es muß also ein Zwischenprod. auftreten. — Bei der Leber dagegen tritt unter gleichen Bedingungen im gleichen Tempo freier Zucker auf wie Glykogen abnimmt, ohne daß der Milchsäuregeh. zunimmt. — *Insulin* bewirkt Minderung des so entstehenden freien Zuckers bei der Leber, ohne auf die Muskeln zu wirken. (Journ. Physiol. 64 [1927]. 255—66. Toronto, Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

J. H. Gaddum, *Quantitative Versuche über Thyroxin und verwandte Stoffe I. Die Verwendung von Kaulquappen.* Am relativ genauesten bestimmbar ist bei Kaulquappen die Längenveränderung, gemessen in einem Glasröhrchen gegen eine mm-Teilung. — Nach 7 Tage wählender Wrkg. hatte *Thyroxin* verglichen mit *JK*, *Dijodthyroxin*, *Desjodothyroxin* [$\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$], β,β -*Bis*-(3,5-dijod-4-oxyphehyl)-alanin u. 3,5-Dijodtyrosin die stärkste Wrkg. Eigentlich vergleichbar war nur *Dijodthyroxin* ($1/40$ der Wrkg.). Die anderen waren ohne Wrkg. Anscheinend wird J in fester Form organ. gebunden schneller aufgenommen u. gespeichert, als in Form von J-Ion, das nur kurze Zeit im Organismus des Tieres bleibt. (Journ. Physiol. 64 [1927]. 246—54. London, Nat. Inst.) F. MÜLLER.

Gutti Lindh Müller, *Experimentelle Knochenmarkreaktionen. IV. Der Einfluß von Leber- und Fleischkost auf das Knochenmark und die Regeneration von roten Blutkörperchen und Hämoglobin.* (Vgl. ROBSCHT-ROBBINS u. WHIPPLE, Amer. Journ. Physiol. 72. 408; MINOT u. MURPHY, Journ. Amer. med. Assoc. 88. 470.) Wenn auch die Vorgänge bei der Ernährung bei Tauben u. Affen prinzipiell die gleichen sind (MC CARRISON), so sollte man nachfolgende Ergebnisse nicht ohne weiteres auf den Menschen übertragen. — 7—13 Tage hungernde Tauben bekamen I. n. Kost, II. gekochte Rindsleber, III. gekochtes Rindfleisch mit dem Fleischsaft. Knochenmark von Radius u. Femur wurde konserviert. N. Zahlen waren: 4 Millionen Erythrocyten (E.), 95% Hämoglobin (Hb.). Nach Hungern: 2,3—4,3 Millionen u. 46—91% Hb. Der stärkste Abfall erfolgte in den ersten 2—3 Tagen, z. T. infolge Blutverd. Gruppe I: Nach 11—24 Tagen n. Gewicht, n. E. u. Hb. II. Nach 13—20 Tagen n. Gewicht, nach 12 Tagen 3—3,6 Millionen E., 76—79% Hb. Dann Abnahme beider. III. Dauernd bessere FreBlut als II. Oft schneller n. Werte als I. Mikroskop. zeigte sich im Knochenmark: I. Endotheliale Bldg. von Erythroblasten in den inter-sinusoidalen Gebieten. E. u. Leukocyten annähernd gleich viel. III. wie I. II. Starke Hyperplasie, schon am 4. u. 5. Tage. Viele Megaloblasten. Nach 14—17 Tagen: geringere E.-Bldg. Viele n. E., weniger Megaloblasten. Die Leber zeigte eigenartige Fettseln. Trotz 20—24 Stdn. Hungern vor Tötung war das Plasma fettalthaltig. Cholesterin u. Lecithin waren auf das Doppelte bis Dreifache gestiegen. — Die Lebersubstanz scheint bei perniziöser Anämie durch Förderung der Reifung der E. u. Unterdrückung der überstürzten Neubldg. von megaloblast. Typus zu wirken. (Amer. Journ. Physiol. 82. 269—78. Boston City Hosp. Thorndike Mem. Lab.) F. MÜLLER.



M. Dörle, *Über den Einfluß der Cholesterinfütterung auf Erythrocytenverge und Resistenz beim entmilzten Meerschwein.* Beim n. Meerschweinchen tritt auf einmalige Cholesterinfütterung eine Erhöhung der Erythrocytenzahl, der Resistenz zu, des Hämoglobins auf. Nach Entmilzung bleiben alle diese Veränderungen nach Cholesterinfütterung aus. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 95—165. Freiburg, Frauenklinik.) MEIER.

R. Hubert, *Über den Cholesteringehalt des Blutes nach Röntgenbestrahlung.* Vf. konnte feststellen, daß nach Bestrahlung von carcinomatösem Gewebe ein ausgesprochener Cholesterinsturz im Bluteserum zu beobachten ist, im Gegensatz zu gutartigen, mit ovariellen Blutungen einhergehenden Erkrankungen sowie im Gegensatz zu klin. als geheilt zu betrachtenden Carcinomen. (Klin. Wehschr. 7. 208—11. Greifswald, Univ.) FRANK.

Leonard Benjamin Shpiner, *Weitere Studien über die angebliche Wechselbeziehung von Pankreas und Schilddrüse.* Bei unter festem Regime von 250 g Rindfleisch u. 225 cem Milch stehenden n. Hunden wirkt Fütterung mit Schilddrüsensubstanz nicht auf den Blutzucker, bei solchen mit teilweisem Pankreasverlust erfolgt Hyperglykämie, Glykosurie u. Fieber. *Nucleinsaures Na* erzeugt subcutan bei n. Hunden Fieber u. Hyperglykämie, *Chinin* Hyperglykämie. — Die Hyperglykämie u. Glykosurie durch Schilddrüsenmedikation sind zum größten Teil Folgen der Steigerung des Grundumsatzes. Zwischen Thyroidea u. Pankreas besteht keine direkte Wechselwrkg. (Amer. Journ. Physiol. 83 [1927]. 134—40. Univ. of Chicago. Hull Physiol. Lab.) F. MÜLLER.

Hans Achim Eberhard, *Diphtherieimmunisierung mit Diphkutan.* Vf. konnte mit *Diphkutan* nach BÖHME, einer Lymphe mit lebenden virulenten Diphtheriekulturen zur akt. Immunisierung gegen Diphtherie, durch einmalige Impfung Immunität erzeugen. (Dtsch. med. Wehschr. 54. 181. Magdeburg-Sudenburg, Krankenhaus.) FRANK.

M. Grossmann und St. Pollak, *Klinische Versuche über die Verwendbarkeit des Dioxycetons (Oxantins) bei Diabetikern.* Oxantin oder Dioxyceton (Herst. I. G. Farben) ist eine Ketotriose $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$, zuerst von EMIL FISCHER synthet. dargestellt u. zur Verwendung bei Diabetis empfohlen. Es senkt bei Diabetikern mit hohem Blutzuckergeh. nach kurzem Anstieg temporär ganz bedeutend den Blutzuckerspiegel unter gleichzeitiger günstiger Beeinflussung der Acidose. Oxantin ist zusammen mit Insulin das ideale Mittel zur Bekämpfung komatöser u. präkomatöser Zustände. (Klin. Wehschr. 7. 211—13. Zagreb, Univ.) FRANK.

Otto Geßner, *Über Synthalin.* I. Mitt. *Die Beeinflussung der Metamorphose unter Schilddrüsenwirkung stehender Amphibienlarven durch Synthalin.* Insulin hemmt die durch Schilddrüsenstoffe herbeigeführte Metamorphose von Amphibienlarven. *Synthalin* bewirkt das gleiche, maximal in Verd. 1:10⁷ bis 1:10⁹. — 1 mg Synthalin entspricht hinsichtlich der Blutzuckersenkung 1 Einheit Insulin, hier aber $\frac{1}{1000}$ mg. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 127. 223—29. Marburg, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

Walter Obst, *Ernährungsphysiologisches vom Zucker.* Vf. wendet sich gegen das Vorurteil, das in der häufig zu beobachtenden Gier von Kindern u. jungen Menschen nach Zucker einen falsch entwickelten Geschmack erblickt. Vf. sieht darin mit anderen vielmehr einen Naturtrieb, der wohlthätig wirkt. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 73—74.) RÜHLE.

Leroy S. Palmer und Cornelia Kennedy, *Die für das Rattenwachstum erforderliche Grundkost.* I. *Wachstum bei einer einfachen Kost aus gereinigten Nährstoffen.* Junge Ratten, die eine Grundkost aus besonders gereinigtem Casein, Dextrin, Weizenkeimextrakt, Butter, Mineralsalzen u. Agar erhielten, blieben im Wachstum stehen. Vff. glauben, daß die Tiere zum Wachstum vitaminähnliche bisher noch unbekannte Stoffe brauchen, die in dieser Grundkost nicht enthalten sind. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 591—611. St. Paul, Univ. of Minnesota.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Umetaro Suzuki, Waro Nakahara und Nabetaro Hashimoto, *Sterilität weißer Ratten durch bestimmte synthetische Kost.* (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3 [1927]. 619 bis 621. — C. 1928. I. 937.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Gladys Annie Hartwell, *Wachstum und Fortpflanzung bei synthetischer Diät.* II. (I. vgl. Biochemical Journ. 20. 1273.) Fütterung von 3 Rattengenerationen mit synthet. Kost, die aus Butter, Casein, Kartoffelstärke, Salzen etc. besteht. Lebertran an Stelle der Butter hemmte das Wachstum u. verursachte Sterilität. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 1076—86. Physiologic. Laborat. Kensington, London.) HIRSCH-K.

William H. Wilson, *Reaktionen von Fettextrakten gewisser Organe mit dem Antimontrichloridtest für Vitamin A*. Vorl. Mitt. Der Fettextrakt aus Menschenleber enthält eine Substanz, die dieselben Farbrkk. wie das *Vitamin A* gibt. Der Gehalt der Leber an Vitamin A schwankt in weiten Grenzen, kann z. B. bei Krankheiten auf $\frac{1}{250}$ des Maximalwertes sinken. In der Leber des Neugeborenen findet sich die Substanz in reichlicher Menge, hingegen nicht in der Placenta. Der Leberextrakt gesunder Tiere enthält 6—12,5-mal so viel Vitamin A wie der Lebertran. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 1054—58. Department of Physiology, Faculty of Medicine, Cairo.) HIRSCH-K.

Alfred F. Hess und **R. J. Anderson**, *Antirachitische Wirksamkeit von bestrahltem Cholesterin und Phytosterin*. VIII. Aktivierung von Sterinfraktionen durch ultraviolette Strahlen. (VII. vgl. C. 1927. II. 1862.) Nur im α -Sitosterol, der nicht bromierten Fraktion fand sich eine Substanz, die durch ultraviolette Strahlen antirachit. wirksam wurde. β - u. γ -Sitosterol blieben inakt. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 651—57. New York, Columbia Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Frederick F. Tisdall und **Harold W. Price**, *Einfluß der Sonne auf den Säuregehalt des Darmtrakts rachitischer Ratten*. Kurz- oder langdauernde Bestrahlungen mit Sonnenlicht bewirkten eine Erhöhung der p_H im Darmtraktus u. in den Faeces. Diese Änderung geht nicht parallel der antirachit. Wrkg. (Bull. Johns Hopkins Hospital 41 [1927]. 432—35. Univ. Toronto.) HIRSCH-KAUFFMANN.

D. Loewe, *Untersuchungen über die Wirksamkeit des Nährpräparates „Promonta“*. Bei der Prüfung der Wrkg. des Nährpräparates *Promonta* wurde im Rattenvers. eine sehr bedeutende Ansatzförderung durch mäßige, kalor. nicht ins Gewicht fallende Promontazulagen festgestellt. Die Gewichtsansätze wachsender Tiere stiegen unter Promontafütterung fast bis auf das Doppelte. Bei der Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Unterdruck erwiesen sich Ratten nach einer Fütterungsperiode mit *Promonta* bedeutend resistenter als die Kontrolltiere, durchschnittlich um das $2\frac{1}{2}$ -fache. Durch Vergleichsverss. mit Lipoidextrakten aus dem Gehirnmateriel des Präparates werden sowohl dessen A-Vitamine wie dessen Lipide als Träger der beiden erwähnten Promontawrkgg. ausgeschlossen, es müssen demnach noch unbekannte ansatzfördernde bzw. antithyreoid Wirkungssubstanzen im Spiele sein. (Klin. Wchschr. 7. 253—55. Dorpat, Univ.) FRANK.

Hans Reiter und **Wilfried Reissmann**, *Lipide und Stoffwechsel*. Verss. an weißen Ratten mit dem Nährpräparat *Promonta*. Es zeigte sich, daß Lipoidmangel einen erhöhten Eiweißabbau zur Folge hat u. daß eine nachträgliche Lipoidzufuhr in Form von *Promonta* diesen erhöhten Eiweißabbau unterbindet, also eiweißsparend wirkt. In *Promonta* liegen demnach die Lipide offenbar in wirksamer unveränderter Form vor. (Klin. Wchschr. 7. 306—07. Schwerin, Landesgesundheitsamt.) FRANK.

Artur Lippmann und **Hans Völker**, *Beiträge zur Frage der Stoffwechselbeeinflussung durch Ultraviolettbestrahlung*. Nur unmittelbar während der Bestrahlung selbst tritt eine Erhöhung des Grundumsatzes um 10—18% ein, die nicht erkennbar mit der Größe der Lichtdosis (Stärke der Erythemldg.) zusammenhängt. In den Fällen, in denen der respirator. Index bestimmt wurde, zeigte sich eine leichte Senkung, die aber wohl kaum als Ausdruck für eine Steigerung der nicht an Kohlenhydrate gebundenen Oxydationsvorgänge angesehen werden kann. Jede nach Ultraviolettbestrahlung hervorgerufene Steigerung des Grundumsatzes klingt in kürzester Zeit ab, schon nach 30 Min. ist jede während der Bestrahlung gemessene Erhöhung abgeklungen, mehrfach wurde sogar ein leichtes Absinken beobachtet. Große J-Gaben, bis zu 4 g KJ pro die, während der Bestrahlung gegeben, bewirkten keine Änderung des Grundumsatzes, bei fast täglicher Bestrahlung. Ein irgendwie in Betracht kommender Einfluß der Ultraviolettbestrahlung auf den Rest-N-Spiegel u. Blutzuckerspiegel Gesunder konnte nicht beobachtet werden. Bei 10 Diabetikern wurde wohl eine langsame u. geringe Blutzuckerverminderung nach der Bestrahlung beobachtet, ein dauernder Erfolg oder eine Wrkg. auf die Menge des Harnzuckers dagegen nie beobachtet. (Klin. Wchschr. 7. 213—14. Hamburg, Krankenh. St. Georg; Univ.) FRANK.

W. A. Engelhardt und **A. E. Braunstein**, *Kohlenhydratabbau und Phosphorsäure im Blut*. Die in vitro zu beobachtende P_2O_5 -Bilanz im Blute resultiert einerseits aus der Abspaltung anorgan. P_2O_5 , andererseits aus der Bindung der P_2O_5 in Form eines organ. Stabilisierungsprod. Die Abspaltung steht in keinem Zusammenhang mit der Glykolyse, die P_2O_5 -Stabilisierung ist dagegen unmittelbar mit dem Zuckerschwind verbunden. Beide Prozesse halten unter physiolog. Bedingungen einander

die Waage. Alle Einww., die die Glykolyse herabsetzen bzw. aufheben, verursachen eine entsprechende Hemmung der P_2O_5 -Stabilisierung, so Hämolyse, Fluoridzusatz, Verdd., hierdurch wird eine erhöhte P_2O_5 -Abspaltung vorgetäuscht. In ausgewaschenen Erythrozyten, wo keine Glucose vorhanden ist, geht nur die Abspaltung vor sich; sie findet auch im System: Serum + Kochsaft aus Erythrozyten statt. In diesen Systemen ohne Glykolyse sind alle erwähnten Einww. ohne Einfluß auf die abgespaltenen P_2O_5 -Mengen. In Erythrozytensuspensionen bewirkt Zusatz von Glucose eine Verminderung der in der Zeiteinheit in Freiheit gesetzten P_2O_5 -Menge, infolge von Stabilisierung eines Teiles der P_2O_5 in organ. Bindung. Im System Serum + Kochsaft, wo keine Glykolyse stattfinden kann, ist Glucosezusatz ohne Einfluß. Durch Zusatz von Arsenat gelingt es, auch bei fortschreitendem Zuckerschwind die P_2O_5 -Stabilisierung vollständig aufzuheben. Die energ. Wrkg. des Arsenats, das die gesamte Menge sonst stabilisierten Phosphats als anorgan. P_2O_5 erscheinen läßt u. sicherlich gleichzeitig einen Umsatz des organ. Anteils des Stabilisierungsprod. verursacht, spielt eine bedeutende Rolle bei der Allgemeinwrkg. des As auf den Stoffwechsel. (Klin. Wehschr. 7. 215. Moskau, Biochem. Inst. d. Kommiss. f. Volks-gesundheit.)

FRANK.

Paul G. Shipley und **L. Emmett Holt jr.**, *Calcifikation in vitro*. IV. *Wirkung anorganischer Salze*. Bei der Calcifikation spielt die Ionisation der Salzsg. die Hauptrolle. Na-Ion wirkt auf die Calcifikation weniger fördernd als das K-Ion, eine ausgesprochene Hemmung wird durch das Mg-Ion hervorgerufen. (Bull. Johns Hopkins Hospital 41 [1927]. 437—46. Department of Pediatrics, JOHNS HOPKINS UNIV., Baltimore.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

E. Starkenstein, *Die derzeitigen pharmakologischen Grundlagen einer rationalen Eisenherapie*. I.—IV. *Grundlagen für die Rationalisierung der Eisenherapie*. *Wahl der richtigen Eisenpräparate*. Für eine rationelle Fe-Therapie sollen nur solche Präparate gewählt werden, die Ferroeisen enthalten, das mit dem gewissermaßen physiolog. Anion des Organismus, dem Chlorid, verbunden ist, welches frei ist von Ferrisalzen u. auch nach längerer Zeit der Aufbewahrung keine Umwandlung in Ferrisalz erfährt. (Klin. Wehschr. 7. 217—22. 267—71. Prag, Dtsch. Univ.)

FRANK.

S. Dontas und **P. Zis**, *Über narkotische Wirkungen des mit chloresurem Kalium versetzten Rauchtobaks*. Tabak, mit $KClO_3$ gemischt, ruft beim Rauchen eine narkot. Wrkg. hervor. Das anfängliche Schweregefühl weicht bald einer Euphorie mit Erhöhung der Vorstellungskraft, meist angenehmen Inhalts. Es zeigt sich eine angenehme Mattigkeit mit katalept. Zustand. Diese Erscheinungen treten etwa 10 Min. nach Beginn des Rauchens auf u. dauern 40 Min. bis 3 Stdn. Gewöhnlich benötigt man 0,5—2 g $KClO_3$ zur Erzielung der narkot. Wrkg. (Wien. klin. Wehschr. 41. 161—63. Athen, Univ.)

FRANK.

P. Wolff, *Zur Behandlung und Bekämpfung der Alkaloidsuchten (Morphinismus, Kokainismus usw.)*. *Auswertung einer Rundfrage*. V. *Kokainismus*. VI. *Statistische Hinweise*. VII. *Prognose der Suchten*. VIII. *Erörterung allgemeiner Fragen*. (I.—IV. vgl. C. 1928. I. 1201.) V. *Material zur Bekämpfung des Kokainismus, zur Psychologie dieser Sucht, zur Entziehung, zur Prognose*. — VI. *Allgemein-prognost. Betrachtungen*. Zahlen zur Rückfälligkeit. — VII. *Erörterung allgemeiner Fragen: Genese, Diagnose, Therapie, Prophylaxe, Bekämpfung, gesetzliche u. fürsorg. Maßnahmen*. Die Verwendung von Cocainsalzen ist — bis auf Operationen an den oberen Luftwegen u. am Auge — unnötig. Der verschreibende Arzt muß gehalten sein, zu prüfen, ob in dem betreffenden Falle Opiak überhaupt ärztlich streng indiziert sind. Der Arzneimittelhandel mit den Stoffen des Opiumgesetzes ist übersichtlicher zu gestalten. (Dtsch. med. Wehschr. 54. 224. 266—68. 349—51. 387—89. Berlin.)

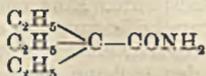
P. WOLFF.

Max Leffkowitz, *Ein Essigsäureamid (Novonal) als Schlafmittel*. *Novonal* (I. G. Farben), ein Essigsäureamid von der nebensteh. Formel bewährte sich als leichtes, nicht zur Gewöhnung führendes Schlafmittel. Nicht indiziert ist es bei Schmerzen u. Störungen nach Eintritt des Schlafes, mit der Zeit wird der schlafzielende Effekt abgeschwächt. (Therapie d. Gegenwart 69. 60—62. Berlin, Krankenh. Moabit.)

FRANK.

A. Alke, *Über Pernocton-Äthernarkosen*. Mit der Pernocton-Äthernarkose wurden sehr günstige Erfahrungen gemacht. An Ä. wurden durchschnittlich 50—75% erspart, das Erwachen erfolgt ohne Übelkeit u. Erbrechen. (Dtsch. med. Wehschr. 54. 227—28. Köln-Kalk, St. Joseph-Krankenh.)

FRANK.



H. Kohler, *Über die rektale Avertinnarkose (E. 107)*. Klin. Bericht über günstige Erfahrungen mit der rektalen Avertinnarkose. Erforderlich ist individuelle Dosierung, größte Vorsicht u. sorgsamste Überwachung des Patienten. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 178—80. Dinkelsbühl, Bezirkskrankenlh.) FRANK.

Ed. Martin, *Weitere Erfahrungen mit dem Avertindämmerschlaf während der Geburt*. Bei 800 Geburten wurde Avertin zur Herbeiführung des Dämmerschlafes mit bestem Erfolge u. ohne unangenehme Nebenwrkkg. verwendet. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 180—81. Elberfeld, Provinzial-Hebammenlehranstalt.) FRANK.

Brose, *Klinische Erfahrungen mit Robural*. Robural (Herst. Dr. R. REISS, Berlin), ein Vitamine der Hefe u. der keimenden Gerste neben einer ganzen Reihe von Mineralstoffen, Lipoiden, Eiweißstoffen, Cholesterin u. dgl. enthaltendes Nahrungsmittel, bewährte sich bei Tuberkulose u. bei jüngeren u. älteren, in ihrem Ernährungszustande geschädigten Personen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 191. Berlin-Schöneberg, AUGUSTE-VIKTORIA-Krankenlh.) FRANK.

D. B. Phemister und **J. Handy**, *Gefäßwirkung von geschädigtem oder lackfarbenem Blut*. Durch Heparin oder Hirudin ungerinnbar gemachtes Blut bekommt extra corpus gefäßerweiternde Eigg. Sie werden geringer bei traumat. Störung der Blutelemente. — Die gefäßerweiternden Eigg. sind unabhängig von O₂, CO₂, C_H, Temp., Belichtung, Durchlüftung. Adrenalin- oder Pituitrinzerstörung dürften nicht die Ursache sein. — Lackfarbenes Blut wirkt auch gefäßerweiternd. — Stark hämolyt. geschädigtes Blut wirkt umgekehrt vasokonstriktor. Kleine Mengen im Plasma wirken also umgekehrt wie größere. — Histamin scheint nicht die Ursache zu sein; — n. ungeschädigtes Venenblut hat keine Wrkg. auf die Blutgefäße. — Mit großen Mengen nicht ganz ungeschädigten Blutes durchströmte Gefäße erweitern sich zunächst, erlangen aber bald die Fähigkeit, nicht weiter zu erschaffen. (Journ. Physiol. 64 [1927]. 155—73. London, Univ. Coll. Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

G. V. Anrep und **R. S. Stacey**, *Vergleich der Wirkung verschiedener Stoffe auf die Coronargefäßzirkulation*. (Vgl. PHEMISTER u. HANDY, vorst. Ref.) Die Wrkg. von Adrenalin, CO₂, Pituitrin u. Coffein auf das Herzschlagvol. steht in keiner einfachen Beziehung zur Wrkg. auf die Coronargefäßdurchblutung. Doch hängt die Form des Coronarausflusses von der Stärke der Herzkontraktionen ab. (Journ. Physiol. 64 [1927]. 187—92. Cambridge, Physiol. Lab.) F. MÜLLER.

Paul Saxl und **Siegfried Becker**, *Über die Beeinflussung der nephrotischen Albuminurie durch die Hg-Diuretika (Novasurol, Salyrgan, Kalomel)*. Injizierte Hg-Diuretika, wie Novasurol, Salyrgan u. Kalomel, verursachen keine Steigerung der nephrot. Albuminurie. Auf der Höhe der Diuresis tritt eine relative u. absolute Senkung ein, welche sich auch in den Tagesmengen ausdrückt u. gelegentlich die diuret. Wrkg. längere Zeit überdauert. (Wien. klin. Wchschr. 41. 123—25. Wien, Univ.) FRANK.

O. Mondré, *Klinische Erfahrungen mit Phanodorm*. Phanodorm wurde mit bestem Erfolg als Schlafmittel in der Geburtshilfe u. Gynäkologie verwendet. Es besitzt keine kumulierende Wrkg. u. geht nicht in die Muttermilch über. (Wien. klin. Wchschr. 41. 130. Klagenfurt, Landeskrankenlh.) FRANK.

S. Bergel, *Die biologische Bedeutung des Fibrins als Schutz- und Heilmittel des erkrankten Organismus und seine praktisch-therapeutische Verwendung beim Menschen*. Die Bedeutung des Fibrins für den menschlichen Organismus wird geschildert. Vf. verwendet ein aus Blutfibrin u. Exsudatfibrin hergestelltes Präparat (Herst. HEYL & Co., Berlin NW.) in Pulverform für äußerliche Anwendung bei Blutungen u. zur Wundheilung, in Ampullen für Injektionen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 182—83. Berlin.) FK.

S. Loewe, *Praktische Therapie mit Aphrodisiaka*. Vf. unterscheidet bei den Aphrodisiaka Sexualtonika u. Sexualhormone. Zu ersteren rechnet er das *Yohimbin* u. das *Strychnin*. Ihre Wrkg. ist die eines akuten funktionell-symptom. Reizes der beiden lumbro-sakralen Zentren u. die eines Gefäßerweiterers der Genitalsphäre. Eine nachhaltige Wrkg. ist von ihnen nicht zu erwarten. Die zeitliche Grundbedingung für die Anwendung der Hormone als Aphrodisiaka ist die Dauerkur, ihre Wirkungsspezifität erstreckt sich auf den gesamten Sexualapp. vom Kortex bis zu den äußeren Genitalorganen u. den sekundären Geschlechtsmerkmalen. Eine einwandfreie Methode zum Nachweis der Hormone in Testespräparaten fehlt zur Zeit noch, man ist auf die Prüfung der Wiederherst. morphot. oder funktioneller durch experimentelle Kastration gestörter Verhältnisse angewiesen. Von allen im Handel erschienenen Präparaten enthielt allein das *Testifortan* wirksames Hormon. Die Dosierungsfrage der Testispräparate ist noch nicht einwandfrei geklärt. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 184—86. Dorpat.) FRANK.

Rudolf Stöckl, *Erfahrungen mit Agomensin und Sistomensin*. Klin. Erfahrungen mit den aus dem Corpus luteum hergestellten Präparaten *Agomensin* u. *Sistomensin*. Das fettlösliche Sistomensin erwies sich in einer Reihe von Fällen von atyp. Blutungen den gebräuchlichen Stypticis als vollauf gleichwertig. Das in W. I. Agomensin bewährte sich bei Menstruationsstörungen u. klimakter. Ausfallserscheinungen. (Wien. med. Wchschr. 78. 201. Wien.) FRANK.

J. Irger und B. Dragun, *Die Bedeutung des Pilocarpins für die Diagnose und Behandlung der Gallenblasen- und Gallenwegeerkrankungen*. Klin. Bericht. *Pilocarpin* ruft bei unverstopftem Gallenblaseneingang immer die Entleerung der Gallenblase hervor, wodurch das Ausfließen der Blasengalle gefördert wird. Pilocarpin bewirkt anscheinend Kontraktion der glatten Muskulatur der großen Gallenwege u. kann therapeut. in kleinen Dosen in Fällen von Stauungsgallenblase u. mehreren Formen von Cholezystitis mit Erfolg angewendet werden. (Wien. klin. Wchschr. 41. 127—30. Minsk [Rußland], Univ.) FRANK.

P. Zadik, *Wismutinjektionen bei malignen Tumoren*. Mit Bi-Injektionen hat Vf. in einzelnen Fällen von malignen Tumoren gute Erfolge erzielt. Er empfiehlt Nachprüfung an einem größeren Krankenmaterial. (Therapie d. Gegenwart 69. 92—93.) FK.

Paul Meyer, *Zur Chemotherapie des Carcinoms*. Klin. Verss., die Vf. mit intravenösen Injektionen einer Lsg. von 1 g PbJ, 15 cem Natriumlactat, 1 cem $\frac{1}{1}$ -n. Milchsäure in 100 cem W. bei einzelnen Fällen von Carcinomen ausgeführt hat, gaben kein entscheidendes Bild im günstigen oder ungünstigen Sinne. Es wird angeregt, diese Verss. an größerem Krankenmaterial fortzuführen. (Klin. Wchschr. 7. 215—16. Wiesbaden, Städt. Krankenh.) FRANK.

Hans Auler, *Erfahrungen mit Synthol bei der äußeren Behandlung bösartiger Gewächse*. *Synthol*, eine subkolloidale Lsg. der molekularen Verb. eines Diphenolmethyläthers u. des Trichloracetsemiacetals in 33%ig. A., erwies sich bei der Behandlung ulzerierender Geschwülste carcinomatöser Natur wirksamer als 33%ig. A. Besonders wirksam erwies sich es bei durch Metastasen bedingten Kompressionsneuralgien. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 227. Berlin, Inst. f. Krebsforschung.) FRANK.

G. Analyse. Laboratorium.

P. Oberhoffer und A. Wallichs, *Eine Fräsmaschine für die Probenahme bei chemischen Analysen*. Durch Abbildungen erläuterte Beschreibung einer handlichen Probenfräsmaschine, deren Handhabung durch dieselbe Person erfolgen kann, die die Analyse ausführt, bei der ferner jede Verunreinigung der Späne durch Fett u. dgl. nach Möglichkeit ausgeschlossen u. bei genügender Spanleistung u. Spandicke jeder Oxydation der Späne vorgebeugt ist, u. bei der endlich nahezu beliebig geformte Metallstücke vom Spannbock festgehalten werden können. (Stahl u. Eisen 48. 209. Aachen, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

A. Michels und P. Geels, *Die günstigsten Dimensionen eines Widerstandsthermometers*. Im Anschluß an die Arbeit von MICHELS u. COETERIER (C. 1928. I. 1304) war erforderlich, die Faktoren zu bestimmen, die die Genauigkeit eines Widerstandsthermometers beschränken. Es wurde untersucht, wie der Einfluß dieser Faktoren sich auf ein Minimum zurückführen läßt. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 1342—48.) K. WOLF.

A. R. Mc Laughlin, *Ein modifiziertes Erlanger-Sphygmomanometer*. Es wird ein über eine Scheibe gezogener Finger eines Gummihandschuhes verwendet; Abb. des App. im Original. (Science 67. 72—73. Michigan State Coll.) KRÜGER.

Pierre Vernotte und Marcel Pellegrin, *Über die Messung der Wärmeleitfähigkeiten der Metalle. Verfahren bei konstanter Temperatur*. Die Vf. gehen von der Theorie KOHLRAUSCHS für die Best. der Wärmeleitfähigkeit eines Metalls aus dem Jahre 1899 aus u. haben versucht, sowohl die Theorie selbst als auch ihre prakt. Anwendung zu verbessern. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 844—46.) KALPERS.

F. A. Foerster, *Die Messung hoher Temperaturen und das verbesserte elektrische Glühfadenpyrometer*. Vf. erläutert die für die Messung hoher Temp. maßgebenden Prinzipien u. beschreibt eine neue Ausführungsform des elektr. Glühfadenpyrometers (Metall 1928. 29—32. Berlin.) LÜDER.

H. Bartels, *Über eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen*. I. Prinzip und Begründung der Methode. Es wird eine Methode angegeben, die es ermöglicht, gleichzeitig sowohl Anregungsspannungen als auch Ioni-

sationspotentiale mit etwa derselben Empfindlichkeit u. Genauigkeit u. mit demselben Auflösungsvermögen zu messen, wie die Anregungspotentiale mit Hilfe der HERTZschen Differentialmethode, indem das „Nullelektronenkriterium“ auch für die Messung von Ionisationspotentialen verwertet wird. (Ztschr. Physik 47. 61 bis 67.) KRÜGER.

H. Bartels und **W. Gliwitzky**, *Eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen. II. Messungen an Argon.* (Vgl. vorst. Ref.) Messungen an Ar ergeben, wenn die 1. Anregung bei 11,5 Volt angenommen wird, als weitere Anregungspotentiale 12,8 u. 14,0 Volt, als Ionisationspotential 15,86 Volt. Die letzte der gemessenen krit. Spannungen (16,25 Volt) ist als Ionisationspotential von H (Verunreinigung) zu deuten. (Ztschr. Physik 47. 68—71. Breslau, Univ.) KRÜGER.

G. J. Hucker und **H. J. Conn**, *Weitere Untersuchungen über die Methoden der Gramfärbung.* Nachprüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Methoden mit besonderer Berücksichtigung der Entfärbungsmittel. (Bull. New York State agricult. Exper. Stat. 1927. Techn. Bl. Nr. 128. 3—34. Geneva [N. Y.]) GRIMME.

Walter C. Holmes, *Monochromatische Lichtfilter für das sichtbare Spektrum.* Farbstoffmischungen für Filter sind angegeben, graph. Darst. der damit erzielten Spektren. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 31—32.) SÜVERN.

Ralph A. Sawyer, *Entwurf eines neuen Einmeter-Vakuumspektrographen.* Vf. beschreibt einen von ihm konstruierten *Vakuumspektrographen* für das Gebiet $\lambda < 3000$, der für jede Lichtquelle verwendbar ist u. bequem genau justiert werden kann. (Journ. opt. Soc. America 15 [1927]. 305—08. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) LESZYNSKI.

Thos. M. Dahm, *Organische Medien als Spektralfilter für das Ultraviolett.* Vf. diskutiert die Vorteile der Methode des *Extinktionspunktes*, nach der in Abhängigkeit von der Wellenlänge die Konz. bzw. Schichtdicken der untersuchten Lsgg. bestimmt werden, bei denen ein definierter, niedriger Wert der Durchlässigkeit erreicht wird. Die Methode eignet sich besonders zur Best. hoher Gradationswerte. Es werden die Extinktionspunkts-Kurven wss. Lsgg. der folgenden Stoffe im Gebiet von 3600—2200 Å bestimmt: *Mesaconsäure, Thiocarbamid, Citronensäure, Crotonsäure, HgCl₂, Citraconsäure, Weinsäure, Essigsäure, Heliotropin, Chinin-Hydrochlorid, Chinin-Sulfat, Tanninsäure, Arsanilsäure, Gallussäure, Anilin-Arsenat, p-Dichlorbenzol, Phthalsäure, Kryptopin-Hydrochlorid, Strychnin-Sulfat, p-Hydroxybenzoesäure, Phenol, Benzoesäure, Benzamid, Acetanilid, Cinchonidin-Hydrochlorid, Cinchonin-Hydrochlorid, Cinchonin, Hydrochinon, Phenyllessigsäure, Atropin, Atropin-Hydrochlorid, Thiophen.* (Journ. opt. Soc. America 15 [1927]. 266—84. Moscow, Univ. of Idaho.) LESZYNSKI.

Wilhelm Hirschel, *Der Fulgurator als Zerstäuber von Salzlösungen für Flammenspektren und über die Photographie seines Funkenspektrums.* Vf. beschreibt eine Modifikation des Fulgurators von DELACHANEL-MARMET, die es ermöglicht, ihn als Zerstäuber von Salzlsgg. zur Erzeugung von Flammenspektren zu gebrauchen. Wenige mg eines Salzes genügen, um die Flamme 1 Stde. intensiv zu färben. Photographien der Flammenspektren von CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, KCl im Original. Der Fulgurator läßt sich auch für die Erzeugung von lichtstarken Funken zwecks Photographie des Funkenspektrums verwenden, wenn man die innere Elektrode kühlt u. für die Öse, die den unteren (negativen) Pol bekleidet, Quarz statt Glas benutzt. (Ztschr. Physik 47. 147—50. Bussum.) KRÜGER.

Carl Leiss, *Neues Spektrometer bzw. Monochrometer mit Linsen oder Spiegeln, zum Gebrauch mit einem Prisma und mit zwei Prismen aus Glas, Quarz, Steinsalz usw.* (Vgl. C. 1926. I. 3090.) Neues „festarmiges“ Spektrometer, das nach Bedarf mit einem Prisma oder zur Verdoppelung der Dispersion mit 2 Prismen aus Glas, Quarz oder Steinsalz zu arbeiten gestattet. Jede in den Austrittsspalt oder in das Okular gebrachte Wellenlänge steht sowohl beim Gebrauch mit einem Prisma als auch mit beiden Prismen absol. im Minimum der Ablenkung. (Ztschr. Physik 47. 137—42. Berlin-Steglitz.) KRÜGER.

Carl Leiss, *Neuer geradsichtiger Spektralapparat und Monochromator mit zwei Prismen und konstanter Ablenkung.* Spektralapp. u. Monochromator, bei dem nach Belieben 1 oder 2 Prismen aus Glas, Quarz usw. angewandt werden können. Zur Erhaltung der konstanten Ablenkung sind die Prismen mit Wadsworthspiegeln kombiniert, so daß jeder in das Okularfadenkreuz oder den Austrittsspalt gebrachte Strahl im Minimum der Ablenkung steht. Als Wadsworthspiegel dienen im sichtbaren Gebiet Glasspiegel mit Oberflächenversilberung, bei Quarzprismen z. B. Mg-Spiegel oder Reflexionsprismen aus Quarz. (Ztschr. Physik 47. 143—46.) KRÜGER.

K. Seiler, *Über die Prüfungsergebnisse dreier Tageslichtpolarimeter*. Das Taschenpolarimeter der ZEISS-Ikon A.-G. liefert sehr genaue Resultate, exakte Nulleinstellung, klares Gesichtsfeld. — Das R-Polarimeter „Leitz“; Modell B liefert ein nicht sehr klares Gesichtsfeld, fehlerhafte Nulleinstellung, u. die Verwendung bleibt beschränkt auf rechtsdrehende Substanzen in niederer Konz. Es weist einen der vorhandenen Zuckermenge proportionalen Minusfehler von etwa 6% auf. — Das Polarimeter von LUDWIG MERKER weist scharfe Umschläge auf, wirkt jedoch sehr ermüdend auf das Auge. Die Rotationsdispersion der Substanz bedingt bei höherer Konz. stark ausgesprochene Farbunterschiede der beiden Hälften des Gesichtsfeldes u. verursacht nach Ansicht des Vfs. den durchwegs konstatierten Plusfehler. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 66. 61—64. Bern.)
L. JOSEPHY.

George R. Harrison, *Ein Komparator-Mikrometer*. Beschreibung eines sowohl für Wellenlängen- als auch für Intensitätsmessungen geeigneten Instruments. (Journ. opt. Soc. America 16. 63—67. Palo Alto [California], Dep. of Physics, Stanford Univ.)
LESZYNSKI.

Deane B. Judd und Geraldine K. Walker, *Die Eichung von Colorimetergläsern*. Die von PRIEST festgestellte Ungenauigkeit der roten Lovibondgläser zwischen 7,0 u. 8,0 wird durch eingehende Nachprüfungen bestätigt u. mittels der (noch nicht veröffentlichten) Eichmethode von PRIEST u. GIBSON dadurch beseitigt, daß das Glas 7,6 mit der Standardmarke „B. S. 9940“ identifiziert wird. Ausführliche Tabellen zeigen, wie weit eine große Anzahl mittels Photometer nach MARTENS gemessener Gläser von dieser Norm bzw. von dem aufgravierten Farbwert abweichen. Während die von der Tintometer Ltd., Salisbury, stammenden Gläser mit wenigen Ausnahmen ihrer Bezeichnung entsprechen, ist dies bei anderen Fabrikaten durchaus nicht der Fall. Hier kommen starke Abweichungen vom nominellen Wert vor. (Journ. Oil Fat Ind. 5. 16—26. Bureau of Standards.)
HELLER.

H. Cordebar und V. Michl, *Volumetrische Bestimmung organischer Substanzen, welche durch Chromschwefelsäuregemisch in Gegenwart von Silbernitrat vollständig oxydierbar sind*. (Vgl. CORDEBAR, C. 1921. II. 775.) Das l. c. angegebene Verf. ist nicht allgemein brauchbar. Die organ. Substanzen lassen sich in 1. vollständig u. schnell, 2. schwer u. 3. nicht oxydierbare einteilen. Zur 2. Gruppe gehört besonders die Essigsäure. Unter den l. c. angegebenen Bedingungen wird sie nur teilweise verbrannt. Nun hat SIMON (C. 1923. II. 73) gezeigt, daß man durch $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 eine vollständige Verbrennung erzielt. Vff. haben gefunden, daß ein der Gleichung $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{KNO}_3$ entsprechendes Gemisch von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. AgNO_3 dieselben Dienste tut, weil die durch die H_2SO_4 freigemachte HNO_3 unschädlich ist. Titrierung nach beendeter Oxydation mit 0,1-n. FeSO_4 -Lsg. wie l. c., jedoch muß vor Anstellung der Tüpfelproben das Ag durch NaCl gefällt werden. — Zur Best. der Essigsäure selbst, welche der Gleichung $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 4 \text{O} = 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ entspricht, werden 10 ccm 0,1-n. Essigsäure, 10 ccm n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. u. 0,455 g AgNO_3 in einen 250 ccm-Kolben eingeführt, durch den Kühler 20 ccm konz. H_2SO_4 zugegeben u. gekocht. Nach 30 Min. ist die Oxydation vollständig. Acetate werden ebenso behandelt. — Viele Substanzen spalten im Chromschwefelsäuregemisch $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ab, einmal sämtliche Essigsäurederiv., sodann Substanzen, bei denen gewisse Gruppen zu Essigsäure oxydiert werden. Die günstigste Menge AgNO_3 berechnet sich hier nach der Formel $Q = K \cdot n / M$. Darin ist $Q = \text{g AgNO}_3$; $K = \text{Koeffizient}$, u. zwar 45,5 für 0,1 g; $n = \text{Anzahl Moll. C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, welche sich aus 1 g-Mol. Substanz bilden können; $M = \text{Mol.-Gew. der Substanz}$. Sonst wie oben. Kochdauer verschieden. — Tabellen im Original erweisen die Brauchbarkeit des Verf. Vff. haben mittels desselben die Löslichkeit organ. Verb. in W. bestimmt. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 97—106.)
LINDENBAUM.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Eugen Spitalsky und S. Jofa, *Direkte oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat neben großen Mengen von Chlorat und Chlorid*. Die im Zusammenhang mit der Unters. der Nebenbildg. von Perchlorat bei elektrolyt. Darst. des Chlorats aus Kochsalz durchgeführten Verss. ergaben folgendes: SO_2 reduziert Chlorat in seinen Lsgg. (von 5—20%) zum Chlorid prakt. vollständig, ohne auf das Perchlorat einzuwirken. Die zurückbleibende schweflige Säure wird binnen 10—15 Min. durch Kochen oder Durchleiten von Luft oder CO_2 aus der Lsg. völlig entfernt. Das nach der Zers. von Chlorat in der Lsg. zurückbleibende Perchlorat kann mit TiCl_3 in stark saurer Lsg. nach

ROTHMUND genau bestimmt werden. Die bei der Red. des Chlorats mit SO_2 entstehende Schwefelsäure ist für die erwähnte Rk. — Oxydation von TiCl_3 durch Perchlorat — gerade notwendig. Die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Chlorid hat keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Titration des überschüssigen TiCl_3 mit Permanganat, falls das Rk.-Gemenge vor der Titration genügend mit W. verd. wird. Die Anwesenheit kleiner Mengen von Chromaten wirkt nicht störend. Der Fehler einzelner Bestst. von Perchlorat in Ggw. von Chlorat, Chlorid u. Chromat schwankt in den Grenzen $\pm 0,000025$ Äquiv. (= 0,43 mg KClO_4). — Das Verf. der Vf. besteht nun in der unmittelbaren oxydimetr. Best. des Perchlorats als solchem (nach ROTHMUND) nach vorheriger vollständiger Red. des anwesenden Chlorats durch SO_2 u. vollständigem Entfernen des SO_2 , wobei in einer besonderen Probe das Chlorat als solches ebenso oxydimetr. bestimmt werden kann. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 309—18. Moskau, Univ.) BLOCH.

Johann Ciochina, *Beitrag zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Roheisen und Stahl durch Verbrennung im Sauerstoffstrom*. Anstatt das aus der Verbrennung von $\text{CO} + \text{O}$ resultierende CO_2 durch Absorption in Natronlauge zu bestimmen, benutzte Vf. hierzu ein Rohr in U-Form, das mit Natronkalk gefüllt war. Damit die Verbrennung zu CO_2 vollständig vor sich geht, werden die CO -haltigen Gase langsam durch ein dünnes Quarzrohr geleitet, das nur auf $400\text{--}600^\circ$ erhitzt wird, um eine Dissoziation unmöglich zu machen. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 435 bis 439.) WINKELMANN.

S. Lipin, *Über die Manganbestimmung in Eisen und Stahl nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren*. Vf. hat die Manganbest. in Eisen u. Stahl nach dem Silbernitrat-Persulfatverf. an synthet. Proben in drei Ausführungsformen durchgeführt. Dabei lieferte die Arbeitsweise des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute die besten Resultate, wenn folgendermaßen verfahren wird: 0,2 g Späne werden in 15 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,20) in 250 ccm-Erlenmeyerkolben gel. Nach Vertreiben der nitrosen Dämpfe fügt man 50 ccm $\frac{1}{100}$ -n. AgNO_3 -Lsg. u. 10 ccm 10%ig. Ammonpersulfatlsg. hinzu (bei Mn-Geh. über 1% dieselben Mengen in doppelter Konz.) u. erwärmt 5 Min. auf 60°C . Nach Abkühlen wird mit 50 ccm W. verdünnt u. nach Zusatz von 3 (bzw. 6) ccm einer 1,2%ig. NaCl -Lsg. sogleich mit Arsenitlsg. (0,5 g As_2O_3 u. 1,5 g NaHCO_3 in 1 l) bis zur unveränderlichen gelbgrünen Färbung titriert. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 401—16. Leningrad, Hauptkammer f. Maße u. Gewichte.) WINKELMANN.

Priyadarajan Rây und Akshay Kumar Chattopadhyaya, *Die Einwirkung von Hexamethylenetramin auf Salzlösungen von Elementen der dritten Gruppe und ein neues Verfahren zur quantitativen Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt*. Fe, Al, Cr u. Ti können aus ihren Salzlsgg. durch Kochen mit einer Lsg. von Hexamethylenetramin (Hexamin, Urotropin) vollständig gefällt werden, Mn, Zn, Co u. Ni werden unter ähnlichen Verhältnissen nur zum Teil gefällt, da in diesem Falle die bei der Rk. aus dem Hexamin allmählich sich bildenden NH_4 -Salze die OH' -Ionenkonz. der Lsg. weiter herabsetzen. Durch vorherigen Zusatz von hinreichenden Mengen NH_4 -Salz kann die Fällung des Mn-, Zn-, Co- u. Ni-Hydroxyds selbst aus den sd. Lsgg. ihrer Salze völlig verhindert werden. Dagegen werden Fe, Al, Cr u. Ti unter ähnlichen Bedingungen vollständig u. quantitativ niedergeschlagen. Auf Grund dieses Verh. kann Fe^{III} in Ggw. kleiner Mengen NH_4 -Salz durch eine einzige Fällung mit Hexamin fast vollständig von Mn, Zn, Co u. Ni getrennt werden. Die Rkk. sind: $\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{+++}} + 3 \text{Cl}'$; $\text{Fe}^{\text{+++}} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$; $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{NH}_3$; $4 \text{NH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons 4 \text{NH}_4^+ + 4 \text{OH}'$; $\text{H}^+ + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$. Durch den Zusatz des Hexamins wird eine hinreichende Menge NH_4 -Salz der Lsg. zugefügt, wodurch die Dissoziation des bei der Hydrolyse des Hexamins entstehenden Ammoniumhydroxyds vermindert u. dadurch die $[\text{H}']$ der Lsg. erhöht wird. Demzufolge kann die Fällung der Hydroxyde des Mn, Zn, Co u. Ni bei Siedetemp. vermieden werden. Andererseits stört die Ggw. von NH_4Cl nicht die vollständige Fällung des Fe aus der Lsg. Das steht im Einklang mit den Folgerungen, die man aus den Löslichkeitsprodd. u. den zur Fällung der verschiedenen Hydroxyde erforderlichen pH -Werten ziehen kann. Chrom von Zn, Co u. Ni auf diese Weise zu trennen, ist aber nicht möglich, da ihre Fällung ungefähr dieselbe $[\text{H}']$ erfordert. — Die Verff. zur Trennung von Fe u. Mn aus der Lsg. ihrer Sulfate, von Fe u. Zn aus der Lsg. ihrer Chloride u. aus $\text{FeCl}_3 + \text{ZnSO}_4$ -Lsgg., von Fe u. Co aus Lsgg. von $\text{FeCl}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bzw. Lsgg. ihrer Sulfate, von Fe u. Ni aus Lsgg. ihrer Chloride werden im einzelnen

beschrieben. Sie liefern sehr genaue Ergebnisse u. arbeiten ganz zuverlässig bei großer Schnelligkeit. Die von KOLLO (C. 1921. II. 1042) dagegen angegebene Methode der Trennung des Fe von Mn gleichfalls unter Anwendung von Hexamethylentetramin ist unzuverlässig u. seine Angaben über den Mechanismus der Rk. entbehren jeder Begründung. — Bei Fällung von *Ferrihydroxyd* in Glasbechern bildet sich eine Schicht von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ am Boden. Wird diese mit HCl entfernt, so enthält die FeCl_3 -Lsg. Glas- oder Kieselsäureteilchen suspendiert. Augenscheinlich wirkt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf die Bestandteile des Glases ein, wobei möglicherweise die Bldg. eines Eisensilicates beginnt. Beim Gebrauch von Porzellanschalen bei der Fällung fällt diese Schwierigkeit weg. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 99—112. Kalkutta, Univ. Coll. of Science.) BLOCH.

R. Strebinger und W. Zins, *Die Bestimmung des Wismuts als BiOJ*. (Vgl. C. 1928. I. 383.) Analysenvorschrift: Zu 10—20 ccm schwach saurer $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. wird festes KJ zugesetzt, bis die Fl. über dem entstehenden BiJ_3 -Nd. anfängt, infolge Bldg. von KBiJ_4 gelb zu werden. Nun werden 60—80 ccm W. zugefügt, über kleiner Flamme oder auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die Umlagerung von BiJ_3 in BiOJ vollzieht, dann weiter verd. u. bis nahe an den Kp. erhitzt, bis die Lsg. entfärbt ist. Nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange läßt man in die h. Lsg. aus einer Pipette tropfenweise Natriumacetatlsg. (25 g/l) bis zum Neutralpunkt zufließen. Darauf wird der Nd. durch einen Glasfiliertiegel filtriert, bei 105—110° getrocknet u. nach Erkalten im Exsiccator gewogen. Ist die zu untersuchende Bi-Lsg. stark sauer, so wird sie entweder durch Neutralisieren mit verd. Ammoniak oder durch Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure auf dem Wasserbad auf die erforderliche schwache Acidität gebracht. — Auch zu Trennungen läßt sich das BiOJ -Verf. verwenden. An dem Beispiel *Wismut-Blei* ist dies näher erläutert worden. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 417—29. Wien, Techn. Hochsch.) WINKELMANN.

R. Berg, *Neue Wege zur Bestimmung und Trennung der Metalle mit Hilfe von o-Oxychinolin*. VI. Mitt. *Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Wismuts*. (V. vgl. C. 1928. I. 946.) Bi-Ionen lassen sich in tartrathaltiger, schwach essigsaurer Lsg. mit *o-Oxychinolin* als kristallin. Komplexverb. $\text{Bi}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fällen. Die Empfindlichkeit der Rk. ist 1:300000. Die Best. wird folgendermaßen ausgeführt: Nach Zugabe von Weinsäure wird die Bi-Lsg. mit NH_3 oder NaOH neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert u. mit Na- oder NH_4 -Tartrat versetzt. Dann wird bei 60—70° die k. gesätt., alkoh. oder acet. Oxychinolinlsg. — am besten in einem Guß — hinzugefügt u. nach dem Erwärmen bis zum Sieden u. Absetzenlassen des Nd. filtriert u. mit h. W. gewaschen. Der Nd. kann getrocknet u. gewogen oder nach dem Auflösen in weinsäurehaltiger 10%/ig. Salzsäure bromometr. bestimmt werden. Die maßanalyt. Best. ist betreffs Schnelligkeit u. Genauigkeit vorzuziehen. Halogenionen wirken störend. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 177—79. Königsberg i. Pr., Univ.) WINKELMANN.

Johann Ciocchina, *Die Trennung des Wolframs von Silicium und Zinn*. Die Rk.: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, nach welcher *Wolframsäure* durch Kochen mit *Natriumwolframat* als *Natriummetawolframat* in Lsg. geht, ermöglicht die Trennung des *Wolframs* vom *Zinn* u. *Silicium*. *Ferrowolfram* wird zur Analyse in Br_2 aufgelöst (man behandelt 3 mal mit Br_2 3—4 Stdn. lang bei 50°, trocknet den Rückstand 1 Stde. bei 130° u. läßt h., salzsäurehaltiges W. einwirken, erhitzt zum Sieden, filtriert durch ein Schwarzbandfilter u. wäscht mit W. nach; dann füllt man das Filter bis zum Rand mit 20—30%/ig. h. Na-Wolframat; dabei geht die Wolframsäure in Lsg. u. die Kieselsäure bleibt auf dem Filter. Nachgewaschen wird mit W., h. verd. HCl u. h. W.). *Wolframstähle* löst man in einer Mischung von Salpetersäure u. Schwefelsäure, *Wolframminerale* werden mit Na-K-Carbonat aufgeschlossen u. in salzsäurehaltigem W. aufgenommen. Dann wird in beiden Fällen wie beim Ferrowolfram weiterbehandelt. — Die Trennung des *Zinns* vom Wolfram ist im Prinzip genau so wie die Trennung von W u. Si. Die Trennung der Wolframsäure von der Metazinnsäure bewirkt man auf dem Filter, indem man 2—3 mal mit einer sd. Lsg. von Na-Wolframat auszieht. — Das W wird am besten durch Titration der h. verd. Wolframsäurelsg. mit Natronlauge bestimmt. Diese Methode zeichnet sich durch Schnelligkeit aus u. besitzt eine große Genauigkeit. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 429—34.) WINKELMANN.

P. C. Putnam, E. J. Roberts und D. H. Selchow, *Beitrag zur Bestimmung von Mineralien*. Beschreibung der physikal. u. chem. Methoden u. der Hilfsmittel zur Best. von Mineralien. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 15. 89—102. New Haven, Conn., Dep. of Geol.) ENSZLIN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Edward S. Rose, *Die Bestimmung von Zucker, Harnsäure, Harnstoff und Kreatinin in einem Kubikzentimeter Blut*. Die Best. von Zucker, Harnsäure u. Harnstoff in 1 ccm Blut wurden im wesentlichen mit geringen Abänderungen für Harnsäure u. Harnstoff nach der FOLIN-WU-Methode ausgeführt. Die Kreatininbest. wurde folgendermaßen ausgeführt: Als Vergleichslsgg. werden Röhren mit 1, 2 u. 3 ccm verd. Kreatininslg. (1 mg; 250 ccm), die auf gleiches Vol. gebracht werden, gebraucht. 2 ccm der zu prüfenden Fl. werden mit 1 ccm gesätt. Pikrinsäurelsg. u. 1 ccm 5%_{ig}. NaOH versetzt, mit 25 ccm W. verd. u. mit den gleicherweise behandelten Standardlsgg. verglichen. Die nach diesen Methoden gemachten Bestst. wiesen Fehler von 1—6% auf, am fehlerhaftesten war stets die Harnstoffbest. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 41—42. Iowa, E. S. ROSE Lab.)

L. JOSEPHY.

Hans L. Popper und Alfred Selinger, *Über die diagnostische Bedeutung der Diastasebestimmung im Serum*. Es wird darauf hingewiesen, daß die Diastasebest. im Serum wichtige diagnost. Hinweise bei Erkrankungen der Pankreas geben kann. Bei akuter Pankreatitis wurde stets ausgesprochene Diastasevermehrung festgestellt. (Wien. klin. Wechschr. 41. 199—200. Wien, Krankenl. Wieden.)

FRANK.

B. Glassmann, *Über eine neue colorimetrische quantitative Bestimmungsmethode kleinster Wismutmengen im Harn*. Nach Verss. von **A. Posdejew**. Die Wismutrk. von TRESH (Ztschr. analyt. Chem. 1883. 432) läßt sich zur colorimetr. Best. kleiner Bi-Mengen (0,005—0,5 mg) im Harn verwenden. Hg u. Ag stören die Rk. nicht. Zur Ausführung der Best. versetzt man 50 ccm Harn mit 2 g NH₄NO₃, dampft zur Trockne u. verascht. Man versetzt die Asche mit HCl u. verjagt den Überschuß. Die Asche wird mit 5—10 ccm 20%_{ig}. HCl in die Chloride übergeführt, die überschüssige HCl verjagt, das gebildete BiCl₃ durch 10 ccm 10%_{ig}. KJ in KBiJ₄ überführt, dessen Hydrolyse durch vorgängigen Zusatz von 5 ccm Glycerin verhindert u. in der abzentrifugierten klaren Lsg. event. vorhandenes freies J mit $\frac{1}{20}$ -n. Na₂S₂O₃ unter Zusatz von Stärkeindicator reduziert. Die so erhaltene KBiJ₄-Lsg. wird mit einer Standardleg. aus K₂Cr₂O₇ — hergestellt durch Verdünnen von 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. K₂Cr₂O₇-Lsg. mit 110 ccm W. — in einem DUROSQschen App. colorimetr. verglichen. Die Ausführung einer Best. dauert ungefähr 4 Stdn. (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 300—309. Odessa, Privatlabor. von Dr. Glassmann.)

GUGGENHEIM.

W. P. H. van den Driessen Mareeuw, *Pyrophosphas natricus, Spiritus nitri dulcis, Spiritus saponatus, Tinctura strophanthi*. 5 ccm 5%_{ig}. Na₄P₂O₇-Lsg. geben mit 3 Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. Ba(NO₃)₂-Lsg. eine starke Trübung, die in Eg. unl., dagegen in Mineralsäuren l. ist, u. die aus Bariumpyrophosphat besteht. Die Rk. der Pharmakopöe Nederlandica auf Verunreinigung mit Sulfat ist daher nicht brauchbar. — *Spiritus Nitri dulcis* kann monatelang brauchbar erhalten werden, wenn in die Flasche ein Krystall von Kaliumnatriumtartrat gegeben wird, das schließlich zu einem weißen, leicht zu entfernenden Pulver zerfällt. — Der Seifengeh. von *Spiritus saponatus* wird bestimmt, indem man, nach besonderer Best. des freien Alkalis mittels Phenolphthalein, 5 g Lsg. mit 0,1-n. HCl sowie Methylorange, Methylrot oder Alizarinsulfosäure als Indicator unter Schütteln titriert. Von dem so erhaltenen Wert wird dann der für freies Alkali erhaltene Wert abgezogen. — Die *Strophanthustinktur* der Pharm. Nederl. 5 u. die des D. A. B. 6 sind fast in jeder Beziehung voneinander verschieden: Stammpflanze des benutzten Samens (Strophanthus Kombé bzw. gratus), Eigg. des Samens, Menge u. Art des Glykosids u. Farbrk. mit H₂SO₄ (bei besonderer Verd. grün bzw. rot). (Pharmac. Weekbl. 65. 117—20.)

PIEPER.

William Wardlaw and Frederic William Pinkard, Qualitative analysis. New York: Longmans 1928. (173 S.) 12^s. \$ 1.25.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Niels Bendixen und John Godfrey, Yule Delmar Morgan, England, *Apparat zum Mischen von Flüssigkeiten mit festen oder halbfesten Stoffen oder anderen Flüssigkeiten*. Der App. besteht aus einem rohrförmigen, zylindr., kon., halbkreisförmigen Sieb, das einen Rührer umschließt u. sich mit diesem in dem Flüssigkeitsbehälter dreht. (F. P. 631 450 vom 26/3. 1927, ausg. 20/12. 1927. E. Prior. 25/5. 1926.) KAUSCH.

H. Kauwertz, Cöln a. Rh., *Mischen von Flüssigkeiten im Fließen*. Man verwendet hierzu Gefäße mit Auslässen, deren Durchmesser regelbar sind, je nach den Mengen, die gemischt werden sollen. (E. P. 282 503 vom 24/9. 1926, ausg. 19/1. 1928.) KAUSCH.

B. Heller & Co., Chicago, übert. von: **Julius Alsberg**, New York, *Trennen von Flüssigkeiten*, die die gleiche D. aufweisen wie das Kondensat von der trockenen Dest. vegetabil. Stoffe (z. B. Holz), das Rauchbestandteile u. Geruchsstoffe sowie W. usw. enthält. Es findet eine mechan. Trennung der einzelnen Bestandteile statt. (A. P. 1 656 716 vom 31/10. 1925, ausg. 17/1. 1928.) KAUSCH.

R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Einrichtung bei Vakuumtrommelfiltern zur Erhöhung des Vakuums in der Trockenzone und Verhinderung der Ribbildung unter Anwendung eines die Schicht auf der Trockenzone luftdicht überdeckenden Bandes*, dad. gek., daß sich dieses Band in der Trommeldrehung entgegengesetzter Richtung zwangsläufig bewegt u. zweckmäßig entsprechend dem Verh. der zu trocknenden Schicht u. den sich bildenden Rissen in seiner gegenläufigen Bewegung unterschiedlich schnelllaufend einstellbar ist. (D. R. P. 456 337 Kl. 12d vom 25/4. 1925, ausg. 22/2. 1928.) KAUSCH.

D. Hall, J. H. Kay und Hall & Kay, Ltd., Ashton-under-Lyne, *Waschen von Luft und Gasen*. Man leitet die Luft o. dgl. durch das Gehäuse einer horizontalen Filterdrehtrommel. Dabei bleiben die größeren Teilchen der Verunreinigungen in einer Kammer, die die Trommel enthält, die durch einen Schaber gereinigt wird. Dann tritt die Luft in eine weitere Kammer, in der sie durch mittels senkrecht herabfallender zerstäubter Flüssigkeitsströme gewaschen wird, ein. Der Rest des Staubes wird durch Zick-Zackfilter zurückgehalten. (E. P. 282 233 vom 9/2. 1927, ausg. 12/1. 1928.) KAUSCH.

Bruno Müller, Berlin-Neukölln, *Trockenvorrichtung* nach D. R. P. 394 572, 1. dad. gek., daß von dem Abzugsraum mehrere in Abständen hintereinander angeordnete Schornsteine abzweigen. — 2 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 456 033 Kl. 82 a vom 27/10. 1926, ausg. 14/2. 1926. Zus. zu D. R. P. 394 572; C. 1925. I. 742.) KAUSCH.

Martin-Colvin Co., Illinois, übert. von: **Otto V. Martin**, Sand Springs, Oklahoma, *Salz aus Solen und Lösungen* in kontinuierlichem Arbeitsgange. Man führt die Lsg. durch einen Wärmeaustauscher, der mit einer kondensierten Fl. beschickt ist u. erhält die Fl. bei einem Druck von etwa absol. 0°, so daß latente Wärme von dem Kondensat auf die Lsg. übertragen wird. Dann wird die letztere über einer M. von Fl. in Nobel übergeführt, wodurch eine rasche Verdampfung der Fl. bewirkt wird. (A. P. 1 657 633 vom 19/5. 1926, ausg. 31/1. 1928.) KAUSCH.

Léonie Guignard und Claude André Guignard, Melun, Frankreich, *Trockene Destillation von Rückständen*. (Holl. P. 16 710 vom 24/10. 1924, ausg. 15/12. 1927. F. Prior. 9/11. 1923. — C. 1926. I. 1683 [D. R. P. 421 787].) KÜHLING.

Ermin Pokorný, Prag-Vinohrady, *Umlaufverdampfer* mit zwei getrennten Heizsystemen, 1. dad. gek., daß diese Systeme so ineinandergeschoben sind, daß die unteren Rohrmündungen des oberen Systems in die zu verdampfende Fl. eintauchen, so daß der in dem unteren System entwickelte Dampf die Fl. durch das obere System hindurchtreibt. — 2. dad. gek., daß zwischen den beiden Heizsystemen eine ringförmige, senkrechte Zwischenwand so angeordnet ist, daß nur der Dampf, nicht aber die Fl. von dem unteren Heizsystem in das obere übertreten kann. (D. R. P. 456 193 Kl. 12a vom 8/5. 1926, ausg. 17/2. 1928.) KAUSCH.

E. Silvano und V. L. Cerri, Genua, Italien, *Waschen und Extrahieren von feinem und körnigem Material*, das zwischen zwei sich übereinanderlagernden u. mit wulstartig verstärkten u. aufeinander passenden Rändern versehenen Bändern mittels Leitrollen befördert wird. Die Randverstärkungen lassen zwischen den beiden Bändern so viel Raum, daß das Material dazwischen Platz findet u. in den Bändern eingeschlossen über siebartig durchlöchernde Extraktionswalzen geführt wird. Die Walzen sind zur Hälfte mit einem Mantel mit Ablauftrichter umkleidet, damit das Lösungsm., das über die Walze läuft u. zunächst die Bänder u. das Extraktionsgut benetzt, durch den Trichtermantel abfließen kann. Durch Anordnung mehrerer solcher Walzen übereinander ist es möglich, in mehreren Stufen zu arbeiten, derart, daß das Lösungsm. von der oberen Walze durch den Trichter auf die nächste darunterliegende Walze fließt u. daß das am weitesten extrahierte Prod. mit frischem Lösungsm. behandelt wird. (E. P. 282 446 vom 19/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 17/12. 1926.) M. F. MÜLLER.

A. Einstein und **L. Szilard**, Berlin-Wilmersdorf, *Kälteerzeugung*. Man leitet ein oder mehrere Hilfsstoffe (SO₂ oder CO₂) in Gasform in einen Verdampfer, der ein oder mehrere verflüssigte Kältemittel enthält, die bei der Red. des Partialdruckes verdampfen (CH₃Br, Butan). Das Gasmisch wird in eine Kammer geleitet, wo die Hilfsstoffe durch Absorption in einem Lösungsm. abgezogen werden, indem so der gesamte Druck dem Kältemittel zugeführt wird u. letzteres zur Verdichtung bringt. (E. P. 282 428 vom 16/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 16/12. 1926.) KAUSCH.

Gebrüder Bayer, Augsburg, *Schmiermittel für Kompressoren von Kältemaschinen*, das spezif. schwerer ist als das fl. Kältemittel, dad. gek., daß dem als eigentliches Schmiermittel benutzten Ausgangsstoff, z. B. Glycerin, Stoffe zugesetzt sind, die wie z. B. FeCl₃, geeignet sind, die D. von Schmiermittel u. Zusatzstoff im Verhältnis zu demjenigen des Kältemittels hoch zu gestalten u. die Oberflächenspannung zu vermindern. (D. R. P. 456 102 Kl. 17 a vom 26/8. 1926, ausg. 15/2. 1928.) KAUSCH.

British Dyestuffs Corp., Ltd., J. Baddiley und **E. Chapman**, Manchester *Absorptionsstoffe*. Man erhöht die Absorptionsfähigkeit von Baumwollwatte, Löschpapier, Vervielfältigungspapier usw., Kieselgur u. dgl. durch Imprägnation mit einer geringen Menge einer hochmolekularen Sulfonsäure oder deren Salz von aromat., hydroaromat., aliphat.-aromat., polynuclearen KW-stoffen. (E. P. 280 262 vom 15/7. 1926, ausg. 8/12. 1927.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

H. Nathusius, *Bau von elektrischen Öfen zum Härten, Glühen und Emaillieren*. Vf. weist auf die Unterschiede in der grundsätzlichen Bauart von brennstoffgefeuerten Öfen u. elektr. Widerstandsöfen hin. Besonders hervorgehoben wird die Verwendung hochwertigster Baustoffe für die Ofenwände u. die Isolierung der elektr. Öfen. Es wird die Entw. der verschiedenen Heizwiderstände beschrieben u. auf die elektrotechn. Verhältnisse u. auf die genaue Regulierfähigkeit der elektr. Öfen hingewiesen unter Anführung der Vorteile der elektr. Beheizung. (Feuerfest 4. 3—5. Berlin.) SIEBERT.

Gustav Schuchardt, *Aufbereitung und Mischung der Rohstoffe in der Elektrodenfabrik*. (Vgl. C. 1928. I. 559.) Textliche u. bildliche Beschreibung der Arbeitsweise. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 75—80. Berlin.) SPLITTGERBER.

L. F. Curtiss, *Verbesserte Form einer Gasröntgenröhre*. Vf. beschreibt eine Gasröntgenröhre mit luftgekühlter Kathode. (Journ. opt. Soc. America 16. 68—70. Bureau of Standards.) LESZYNSKI.

J. E. Noeggerath, Berlin, *Elektrolyse* von Wasser. Man verwendet eine Zelle, die kon. Elektroden der gleichen Elektrizität u. Mittelelektroden der anderen Polarität u. eine Reihe von bipolaren Zwischenelektroden aufweist. (E. P. 282 688 vom 21/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 21/12. 1926.) KAUSCH.

Luigi Casale, Rom, *Wasserelektrolyse*. (N. P. 42 839 vom 2/8. 1922, ausg. 18/5. 1926. — C. 1924. I. 1081.) KAUSCH.

Franz Gerlach, Drahowitz, Tschechoslowakische Republik, *Elektrolytische Zelle mit Quecksilberkathode für die Chloralkalizersetzung*. (D. R. P. 455 734 Kl. 121 vom 18/4. 1926, ausg. 10/2. 1928. — C. 1927. II. 617.) SCHALL.

Siemens-Reiniger-Verfa (Ges. für Medizinische Technik m. b. H.), Deutschland, *Röntgenröhre*. Die Antikathode trägt eine Hülle aus einem für X-Strahlen undurchdringlichen Stoff, wie Cu; in der Hülle befindet sich eine seitliche Öffnung, die durch ein Fenster aus einem für X-Strahlen durchlässigen, für Elektronen undurchlässigen Stoff, wie Be verschlossen ist. Die Kathode ist von einem Schirm aus einem X-Strahlen zurückhaltenden Stoff, z. B. Fe umgeben, welcher auch den tiefsten Teil der erwähnten Hülle umfaßt. Die Einrichtung verhindert das Aufprallen von Elektronen auf die Glaswände der Röntgenröhre u. die dadurch bedingte Gasentw., welche das Vakuum verschlechtert. (F. P. 630 410 vom 7/3. 1927, ausg. 2/12. 1927. D. Prior. 3/4. 1926.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Entladungsröhren*. Die Röhren besitzen Anoden, welche wenigstens oberflächlich aus Kohle bestehen u. sind mit Ar oder einem seltenen Gas unter 0,5—5 mm Quecksilberdruck gefüllt. Die Einrichtung bezweckt die Verhinderung zerstörender Wrkgg. eines Bombardements positiver Ionen auf die Zuführungsdrähte der Anoden. (E. P. 281 446 vom 23/10. 1926, ausg. 29/12. 1927.) KÜHLING.

L'Électro Matériel, Paul Hinstin und Armand Lehmann, Frankreich, Entladungsröhren. Bei Entladungsröhren wird die heizbare Elektrode durch eine Kapsel erhitzt, welche einen radioakt. Stoff, z. B. ein Salz des Ra, U, Mesothoriums o. dgl. enthält. Die Kapsel bedarf keiner Erhitzung. (F. P. 629 551 vom 6/5. 1926, ausg. 14/11. 1927.) KÜHLING.

General Electric Co., übert. von: **M. O. Valve Co., Ltd. und M. Thompson,** Wembley, England, *Entladungsröhren.* Eine Kathode der Entladungsröhre besteht aus einem Trägermetall, z. B. Pt, welches unter Evakuieren im Dampf eines Erdalkalimetalles, wie Ba, erhitzt wird u. sich dabei mit einer akt. Schicht dieses Metalles oder einer Legierung desselben mit dem Trägermetall überzieht. Bei Verwendung von W als Trägermetall wird in einer Atmosphäre von O₂ von einigen Hundertstel mm Druck erhitzt, wobei sich das Trägermetall nicht oxydiert, sondern mit einer Schicht von einatomigem O überzieht. Auf dieser Schicht wird, wie vorher, Ba niedergeschlagen u. das Verf., gegebenenfalls mehrfach, wiederholt. (E. P. 281 060 vom 15/10. 1926, ausg. 22/12. 1927.) KÜHLING.

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: **A. Just,** Wien, *Kathoden für Entladungsröhren.* Die Kathoden bestehen aus einer Seele aus W, Mo, Ni, Pt oder einer Legierung dieser Metalle, welche mit einer aus mehreren Oxyden bestehenden Schicht überzogen ist. Den Hauptbestandteil dieser Schicht bildet ein Erdalkalimetall-oxyd, die weiteren, in verhältnismäßig sehr geringer Menge vorhandenen Bestandteile sind ein anderes Erdalkalimetall-oxyd, Cr₂O₃, UO₂, das Oxyd einer seltenen Erde, eine Mischung von Lanthanoxyd u. dem Oxyd einer seltenen Erde o. dgl. Auch eine Mischung von fein verteiltem Mo₂O₃ mit 3% der erwähnten Oxyde oder Oxydmischungen kann in bekannter Weise zu Draht verarbeitet u. als Kathode verwendet werden. (E. P. 282 539 vom 10/11. 1926, ausg. 19/1. 1928.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **Charles Frederick Peterson, Scotia (Schenectady), V. St. A., Herstellung von geformten Gegenständen unter Verwendung von Glyptal als Bindemittel, insbesondere von Glimmerkegeln für Kollektoren von elektr. Dynamomaschinen.** — Z. B. werden die Glimmerblättchen schichtenweise mit einem Bindemittel aus einer Glyptal-Acetonlsg. verbunden u. dann die Stücke in einem Ofen bei 110° im Vakuum $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. lang erhitzt, wobei das Aceton sich vollständig verflüchtigt u. das Glyptal sich teilweise polymerisiert. Darauf wird das Prod. bei 160—170° etwa $\frac{3}{4}$ Stde. lang mit ca. 35—70 at hydraul. gepreßt, wobei der Druck zu Anfang mehrere Male unterbrochen wird, um das Entweichen der Gase u. flüchtigen Anteile zwischen den Schichten zu erleichtern. Darauf werden die Stücke unter Druck u. Hitze (250°) geformt, wobei das Harz in einen fast unschmelzbaren Zustand übergeht, aber noch die Fähigkeit besitzt, bei erhöhter Temp. zu erweichen. Diese Eig. ist insbesondere bei der Herst. von Kollektoren von hoher Bedeutung, da die Glimmertteile, die mit anderen Teilen des Kollektors verbunden sind, für den Fall, daß sie 150—175° unter Druck h. werden, nachgeben können, indem das Bindemittel bei dieser Temp. erweicht. Dadurch wird ein Brechen u. Springen der Teile vermieden u. es können die Kollektorbürsten unbedenklich fest angepreßt werden. (E. P. 250 942 vom 13/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. A. Prior. 14/4. 1925.) M. F. MÜLLER.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paris, Herstellung von geformten Gegenständen unter Verwendung von Glyptal als Bindemittel. (F. P. 31 805 vom 13/4. 1926, ausg. 13/6. 1927. A. Prior. 14/4. 1925. Zus. zu F. P. 604 198; C. 1926. II. 1475. — vorst. Ref.) M. F. MÜLLER.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, Elektroden für Entladungsröhren. Die Elektroden bestehen aus engen verschraubbaren Röhren aus Fe, Ni o. dgl., welche mit einem Metall, wie Cs, Ru, Ba, Ca, Th, Ce o. dgl. oder einer Mischung gefüllt sind, welche bei der Arbeitstemp. ein derartiges Metall erzeugt, z. B. einer Mischung von CsCl u. Mg oder Ca. Beim Erhitzen diffundiert das Metall durch die Wände der Elektrode u. bildet auf ihr ein Elektronen aussendendes Häutchen. (F. P. 629 517 vom 21/2. 1927, ausg. 12/11. 1927. A. Prior. 6/3. 1926.) KÜH.

New Metallurgy Ltd., London, übert. von: **Edgar Arthur Ashcroft, Wayne, England, Schützen von Elektroden.** (A. P. 1 653 605 vom 23/2. 1927, ausg. 20/12. 1927. E. Prior. 27/11. 1925. — C. 1927. II. 738 [E. P. 269 749].) KÜHLING.

Rütgerswerke Akt.-Ges., Abteilung Planawerke, Berlin (Erfinder: H. Beer), Kohlelektroden. (Schwed. P. 60 257 vom 17/1. 1924, ausg. 23/2. 1926. D. Prior. 13/2. 1923. — C. 1925. I. 1356.) KAUSCH.

General Electric Co., New York, übert. von: **Antonius de Graaff**, Eindhoven, Holland, *Elektrische Glühlampen*. (A. P. 1 644 712 vom 17/4. 1923, ausg. 11/10. 1927. Holl. Prior. 27/4. 1922. — C. 1925. II. 423 [D. R. P. 411 737].) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Fritz Koreff**, Charlottenburg und **Hans Alterthum**, Halensee, *Hochschmelzende Metalle*. (A. P. 1 650 631 vom 6/1. 1923, ausg. 29/11. 1927. D. Prior. 17/8. 1922. — C. 1925. II. 2288 [D. R. P. 416 700].) KÜ.

General Electric Co., New York, übert. von: **George E. Inman**, East Cleveland, V. St. A., *Vakuumverbessernde Beläge auf Glühfäden o. dgl.* Eine Anzahl von Glühfäden wird innerhalb eines, zweckmäßig nach unten kon. zugespitzten Behälters mit einem Luftstrom behandelt, der eine Mischung des vakuumverbessernden Stoffes (getter) mit flüchtigen Fl. mittels einer Zerstäuberdüse auf die Glühfäden aufsprüht. (A. P. 1 655 466 vom 9/6. 1926, ausg. 10/1. 1928.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., V. St. A., *Einführen chemisch aktiver Metalle in Vakuum- oder gasgefüllte Gefäße*. Um Verschlechterung des Vakuums oder Ggw. von Wasserdampf in den Vakuum- usw. -gefäßen zu vermeiden, werden die chem. akt., vornehmlich Alkalimetalle, in den Gefäßen selbst aus Gemischen von nicht hygroskop., sorgfältig getrockneten u. fein gepulverten Verb. der Metalle, vorzugsweise Chromaten, Bichromaten, Permanganaten oder Halogendoppelsalzen u. gleichfalls fein gepulverten Reduktionsmitteln, wie Fe, Ni, Al oder Mg, erzeugt. Z. B. erhitzt man Gemische von $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. Mischmetall oder UCsF_6 u. Mg. Die Erhitzung erfolgt mittels Induktionsströme. (F. P. 631 006 vom 14/3. 1927, ausg. 13/12. 1927. A. Prior. 20/3. 1926.) KÜ.

Magnavox Co., Oakland, übert. von: **Herbert E. Metcalf**, San Leandro, V. St. A., *Elektrische Vakuumgefäße*. Um Gasreste bzw. während des Gebrauches entwickelte Gase zu absorbieren, wird nicht, wie üblich, ein besonderer „getter“, wie P, Mg o. dgl., in die Gefäße eingeführt bzw. auf den Elektroden aufgebracht, sondern eine oder mehrere Elektroden oder Gitter aus Neusilber gefertigt, die Elektroden usw. zum Glühen erhitzt, u. die Röhre abgeschmolzen. Während des Erhitzens verflüchtigen sich Cu u. Zn, schlagen sich auf den Gefäßwänden nieder u. absorbieren die schädlichen Gasreste u. dgl. (A. P. 1 657 636 vom 23/7. 1924, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

Compagnie Générale d'Électricité, Frankreich, *Sammler*. Die Sammler werden mit in adsorbierenden Stoffen, vorzugsweise Silicagel aufgesaugter konz. H_2SO_4 beschickt. Die Sammler können in diesem Zustand gefahrlos u. ohne freiwillige Entladung zu erleiden versandt werden. Die erforderliche Verdünnung erfolgt am Benutzungsort. (F. P. 628 515 vom 12/1. 1927, ausg. 25/10. 1927. D. Prior. 16/1. 1926.) KÜHLING.

Co. Générale d'Électricité, Frankreich, *Bleisammler*. Die Sammler werden weitgehend entladen, so daß sich ihre akt. M. vollständig oder größtenteils in PbSO_4 verwandelt. In diesem Zustand können die, gegebenenfalls mit einer trockenen, säurefreien M., wie Silicagel, gefüllten Sammler gefahrlos versandt werden. Am Gebrauchsort füllt man sie mit dest. W., gegebenenfalls unter Zusatz einer geringen Menge Salz, wie Na_2SO_4 u. ladet auf. (F. P. 629 346 vom 8/2. 1927, ausg. 8/11. 1927. D. Prior. 29/3. 1926.) KÜHLING.

Co. Générale d'Électricité, Frankreich, *Bleisammlerplatten*. Mit schwammförmigem Pb gefüllte Sammlerplatten werden voll aufgeladen, worauf ihnen mit hoher Entladungsstromstärke, die etwa das Fünffache der normalen Entladungsstromstärke betragen soll, ein kleiner Teil ihrer Ladung entzogen wird. Die Platten werden dann vom Elektrolyten durch Abgießen u. Auswaschen befreit, unter Luftabschluß getrocknet u. können dann lange in trockener u. feuchter Luft aufbewahrt werden, ohne an Ladung zu verlieren. (F. P. 629 347 vom 8/2. 1927, ausg. 8/11. 1927. D. Prior. 17/8. 1926.) KÜHLING.

Arthur Petit, Frankreich, *Sammler*. Die negativen Elektroden der Sammler bestehen aus Metallen, welche l. Chloride (gegebenenfalls auch Sulfate) bilden u. W. nicht zersetzen, z. B. Fe, Ni oder besonders Zn, die positiven Elektroden aus unl. Verb. eines Metalles mit einem Metalloid, wie SO_4 , F, Br oder besonders Cl, welches das Metall der negativen Elektrode löst, z. B. aus PbCl_2 , PbSO_4 , CuCl , HgCl u. AgCl . Als Elektrolyt dient reines W. Zur Herst. des Sammlers füllt man einen zweckmäßig innen verkupferten eisernen Trog mit z. B. Zinkchloridlsg., senkt eine aus Cu bestehende Elektrode ein u. leitet Strom hindurch, wobei sich ein als negative Elektrode des herzustellenden Sammlers dienender Zinkbelag auf dem Trog niederschlägt, während auf der Oberfläche der Kupferelektrode CuCl entsteht. Der Sammler liefert Ströme von 0,8 V. (F. P. 629 921 vom 28/2. 1927, ausg. 19/11. 1927.) KÜHLING.

Luigi Barosso, Italien, *Elektrische Sammler*. Die negativen Platten werden aus einem Stoff hergestellt, welcher durch Ätzalkalilauge u. Hg nicht angegriffen wird, u. mit Zinkamalgam bedeckt, die positive akt. M. besteht aus Ag_2O_3 , CuO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oder dergl., der Elektrolyt aus Alkalilauge. Beim Entladen verläuft die Gleichung $3\text{ZnHg}_x + 6\text{NaOH} + \text{Ag}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 3\text{Hg}_x + 3\text{Zn}(\text{ONa})_2 + 4\text{Ag} + 3\text{H}_2\text{O}$ von links nach rechts, beim Laden in umgekehrter Richtung. Die Arbeitsspannung beträgt 1,83 bis 1,53 Volt. (F. P. 631 126 vom 18/3. 1927, ausg. 15/12. 1927. It. Prior. 19/3. u. 15/5. 1926.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Trockenelement*. Die Depolarisationselektrode wird mit dem in bekannter Weise verfestigten Elektrolyten u. dieser mit Papier, Gewebstoff oder einem ähnlichen porigen Körper umgeben, auf dessen Außenfläche elektrolyt., durch Spritzverf. o. dgl. eine Zinkschicht aufgebracht wird. Das Ganze wird schließlich in eine Kautschuklsg. getaucht. Es wird an Zn gespart u. die Verwendung eines besonderen Behälters aus isolierendem Stoff vermieden. (F. P. 630 228 vom 19/5. 1926, ausg. 25/11. 1927.) KÜH.

Radiotechnique, Paris, *Glühkathoden*. Die Glühkathoden bestehen aus einer Seele aus hochschm. Metall, wie W, welches mit einem Überzug aus isolierendem Stoff, wie MgO , BaO , SrO oder CaO überzogen ist. Auf dem Überzuge ist ein Elektronen aussendendes Metall oder eine Verb. dieser Art angeordnet, entweder in Gestalt eines schneckenförmig gewundenen Drahtes oder eines Ringes, welche entweder mit der Seele oder einer besonderen Leitung verbunden sind. (E. P. 281 262 vom 10/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 26/11. 1926.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Henkel & Cie., Ges., Düsseldorf-Holthausen, *Perverbindungen*. Die bei der Herst. von Persalzen u. verb. verwendeten Reagentien werden durch Silicagel gereinigt, um die Schwermetalle, die katalyt. zersetzend auf die Endprod. einwirken, abzuscheiden. (E. P. 282 302 vom 12/7. 1927, Auszug veröff. 8/2. 1928. Prior. 24/12. 1926.) KAUSCH.

Complex Ores Recoveries Co., Denver, Colorado, übert. von: **Melville Fuller Coolbaugh** und **John Burns Read**, Golden, Colorado, *Entfernung von Schwefel aus solchen enthaltenden Stoffen* mittels mehrstufiger Röstung. (A. P. 1 657 711 vom 4/8. 1922, ausg. 31/1. 1928.) KAUSCH.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Henry F. Merriam**, West Orange, N. J., *Verbrennen von sublimierendem Schwefel*. Man stellt H_2SO_4 her durch den Kontaktprozeß, wobei die Brennergase dem Konvertersystem ohne Kühlung zugeführt werden. Ein Teil der Brennergase wird berieselt, um die konz. Verunreinigungen zu entfernen. (A. P. 1 657 545 vom 6/5. 1926, ausg. 31/1. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Oxydieren von Schwefelwasserstoff* (in Gasen). Die H_2S -haltigen Gase, deren Feuchtigkeit auf etwa 80% der Sättigung und darüber erhalten wird, werden in Ggw. von akt. Kohle, Silicagel o. dgl. oxydiert. (E. P. 282 508 vom 27/9. 1926, ausg. 19/1. 1928.) KAUSCH.

Selden Co., übert. von: **Alphons O. Jaeger** und **Johann A. Bertsch**, St. Louis, *Katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd*. Man leitet SO_2 u. O_2 enthaltende Gase bei erhöhter Temp. über Zeolithe enthaltende Katalysatoren, wobei in den Zeolithen wenigstens ein Säureradikal in nicht austauschbarer Form (V_2O_5 , MoO_3 , UO_3 , CrO_3 , M_2O_7 , M_2O_5 , WO_3) vorhanden ist. (A. P. 1 657 753 vom 6/2. 1926, ausg. 31/1. 1928.) KAUSCH.

Soc. d'Etudes Minières et Industrielles, Frankreich, *Ammoniaksynthese*. Bei dem Verf. des Hauptpatentes, Gemische von N_2 u. H_2 zwecks Gewinnung von NH_3 bei Temp. von 550—600° u. beliebigem Druck über Mischungen von Fe, Mn o. dgl., Nitriden oder Amidverb. des Li u. Al_2O_3 zu leiten, wird das Al_2O_3 durch andere Verb. des Al, wie AlCl_3 , AlBr_3 , AlOCl o. dgl., ein Fluorid eines Alkali- oder Erdalkalimetalles, ein Ferro- oder Ferricyanid der genannten Metalle oder ein Gemisch derartiger Verb. ersetzt. Die Synthese des NH_3 gelingt unter diesen Bedingungen schon bei Temp. von 250° u. ergibt vorzügliche Ausbeuten bei 380—450°. (F. P. 32 056 vom 6/7. 1926, ausg. 9/9. 1927. Zus. zu F. P. 604 532; C. 1926. II. 633.) KÜHLING.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo (Erfinder: **J. W. Cederberg**), *Ammoniaksynthese*. (Schwed. P. 59 902 vom 19/9. 1924, ausg. 24/11. 1925. N. Prior. 28/9. 1923. — C. 1925. I. 747.) KÜHLING.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo (Erfinder: B. F. Halvorsen), *Ammoniak aus blausäurehaltigen Gasen.* (Schwed. P. 60 036 vom 27/1. 1925, ausg. 29/12. 1925. N. Prior. 21/3. 1924. — C. 1926. I. 465.) KÜHLING.

William Arthur Bone, St. Albans, England, *Stickstoffaktivierung.* (N. P. 42 946 vom 15/1. 1924, ausg. 21/6. 1926. — C. 1924. I. 2912.) KAUSCH.

Toranosuke Nishigawa, Japan, *Ammoniumsulfat.* In hohe zylindr. Türme, welche mit schalenförmigen Einsätzen mit gelochtem Boden, einer im oberen Teil angeordneten ventilatorartigen Zerstäubungsvorr. für W. oder verd. wss. Lsgg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. zwischen den Einsätzen angeordneten scheibenförmigen Zerstäubungsvorr. für die aus den Einsätzen fallende Fl. versehen sind, wird am Boden NH_3 , SO_2 u. O_2 oder ein sauerstoffhaltiges Gas geleitet, welches das zunächst entstehende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oxydiert. (F. P. 630 426 vom 7/3. 1927, ausg. 2/12. 1927.) KÜHLING.

Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Aktive Kohle.* (N. P. 43 015 vom 11/4. 1923, ausg. 2/8. 1926. — C. 1925. II. 84 [E. P. 230293].) KAUSCH.

Richard Lorenz, Frankfurt a. M., und **Heinrich Heinz**, Flörsheim a. M., *Herstellung kolloider Metallsalze*, dad. gek., daß man eine oder mehrere der zur Herst. des kolloiden Metallsalzes erforderlichen Komponenten bereits in kolloidem Zustande verwendet u. die andere kristalloide oder kolloide Komponente (oder Komponenten) nur in dem Maße zusetzt, wie die Umsetzung in das herzustellende kolloide Metallsalz in den kolloiden Teilchen der ersten Komponente vor sich geht, worauf die erhaltenen Lsgg. z. B. durch Eindampfen zur Trockne in feste, reversible Kolloide übergeführt werden können. (D. R. P. 456 188 Kl. 12n vom 30/7. 1924, ausg. 17/2. 1928.) KAUSCH.

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Löderberg b. Staßfurt (Erfinder: F. Crotogino), *Kochsalz aus Steinsalz.* (Schwed. P. 60 258 vom 21/6. 1924, ausg. 23/2. 1926. — C. 1926. I. 1874.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Zersetzung lithiumhaltiger Silicatgesteine* mittels neutraler Alkalisalze. — *Lepidolith* mit einem Li-Geh. von 1,44% oder ein anderes Li-Mineral wird in einem Drehrohr-ofen mit K_2SO_4 bei 880—920° oder mit KCl bei 720—750° behandelt. (F. P. 632 225 vom 6/4. 1927, ausg. 5/1. 1928.) SCHALL.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: H. Specketer), *Eisenfreie Tonerde.* (Schwed. P. 60 427 vom 11/9. 1925, ausg. 23/3. 1926. D. Prior. 13/10. 1924. — C. 1926. I. 1269 [E. P. 241184].) KAUSCH.

Norsk Hydroelektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo, übert. von: **Birger Fjeld**, **Halvorsen**, Oslo und **Hans Joachim Falck**, **Nottodden** und **Øystein Ravner**, Oslo, *Tonerde aus Aluminiumnitrat.* (A. P. 1 652 119 vom 28/5. 1924, ausg. 6/12. 1927. N. Prior. 12/6. 1923. — C. 1925. I. 1785.) KAUSCH.

Rhodesia Broken Hill Development Co. Ltd., England, *Reinigung von Zinksulfatlösungen.* Die mittels Zinkstaub u. l. Arsen- u. Kupferverbb. bei hohen Temp. von Ni zu befreienden neutralen oder schwach sauren Lsgg. von ZnSO_4 dürfen weder während dieser Behandlung noch beim Filtern der Nickelndd. mit organ. Stoffen, wie Leinwand, Holz, Steinkohlenteer o. dgl. in Berührung kommen bzw. l. organ. Bestandteile enthalten u. sollen vorzugsweise in Gefäßen oder mit Rührvorr. behandelt werden, deren von den Zinksulfatlsgg. berührten Oberflächen aus Pb bestehen. (F. P. 629 791 vom 11/9. 1926, ausg. 17/11. 1927.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: Jan Hendrick de Boer), Eindhoven, *Trennung von Hafnium und Zirkonium.* (Oe. P. 108 132 vom 6/9. 1926, ausg. 25/11. 1927. Holl. Prior. 28/10. 1925. — C. 1927. II. 158.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Erfinder: D. Coster und G. von Hevesy), *Trennen von Hafnium und Zirkonium.* (Schwed. P. 60 426 vom 7/7. 1924, ausg. 23/3. 1926. Dän. Prior. 30/7. 1923. — C. 1925. I. 1898.) KAUSCH.

Mathieson Alkali Works, Manhattan, N. Y., übert. von: **Frank Samuel Low**, **Niagara Falls**, N. Y., *Chromverbindungen.* (Aust. P. 3279/1926 vom 13/8. 1926, ausg. 13/1. 1927. — C. 1927. II. 1069.) KAUSCH.

Rhodesia Broken Hill Development Co., Ltd., England, *Abscheidung von Vanadium aus es enthaltenden Lösungen.* In Verunreinigungen (außer Fe u. Zn) enthaltenden Lsgg. wird das V gegebenenfalls in den vierwertigen Zustand übergeführt, die Verunreinigungen gefällt u. das Filtrat, gegebenenfalls nach Zusatz von Eisen- u., wenn erwünscht, Zinksalz mittels MnO_2 o. dgl. u. der erforderlichen Menge Säure oxydiert, um das gesamte V in den 5-wertigen Zustand zu bringen. Hierauf neutralisiert

man mittels ZnO, CaO, CaCO₃, Zinkstaub o. dgl. bei etwa 50°, wobei das V ganz oder annähernd vollständig als Eisenvanadat oder als Gemisch von Eisen- u. Zinkvanadat ausfällt. (F. P. 629 790 vom 11/9. 1926, ausg. 17/11. 1927.) KÜHLING.

Permutit Co., New York, übert. von: Arthur C. Spencer, Washington, *Umwandlung des Glaukonits*. Man erhitzt Glaukonit auf 600°, behandelt ihn dann mit W. u. Alkali, setzt ihn unter Druck der Einw. von Dampf aus, entfernt das überschüssige Alkali. (A. P. 1 657 700 vom 26/2. 1923, ausg. 31/1. 1928.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

F. Singer, Berlin-Charlottenburg, *Doppelsilicate* nach Art der natürlichen Plagioclasverbb. Man läßt die Oxyde, Carbonate, Sulfate, Silicate oder Aluminate von Mg, Ca, Ba, Sr, Zn u. Fe'' oder Mischungen dieser mit Al₂O₃ u. SiO₂ bei unter dem F. des Gemisches liegenden Tempp. (wenigstens 50° unter dem F.) aufeinander zur Einw. kommen. (E. P. 282 402 vom 14/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 17/12. 1926.) KAUSCH.

Lampen- und Metallwaren-Fabriken R. Ditmar Gebrüder Brüner A.-G., Wien, *Befestigen dünner spiegelnder Metallüberzüge auf Flächen aus elastischem Stoff*. (D. R. P. 454 057 Kl. 75 c vom 12/9. 1926, ausg. 24/12. 1927. — C. 1927. II. 970 [Schwz. P. 119 280].) FRANZ.

Vitrolite Co., Parkersburg, übert. von: Arthur Howe Carpenter, La Grange, und Philip C. Huntley, Riverside, V. St. A., *Verzieren von Glasplatten*. Die noch h. u. plast. Glasplatten werden mit gegebenenfalls gefärbter Glaswolle oder Glasfäden in bildlichen o. dgl. Formen belegt u. diese eingewalzt. (A. P. 1 658 015 vom 10/12. 1925, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

Corning Glass Works (Erfinder: Harison Porter Hood), Corning, V. St. A., *Gläser*. (Aust. P. 2941/1926 vom 23/7. 1926, ausg. 9/12. 1926. — C. 1927. I. 1724.) KÜ.

Y. Brancart, Ronquières, Belgien, *Verbundglas*. Auf eine platt gewalzte Schicht Tafelglas wird eine zweite, noch nicht ganz erhärtete Schicht eines Glases von gleicher oder verschiedener Farbe so aufgewalzt, daß die Schichten zwar fest verbunden werden, ihre Glasmassen sich aber nicht vermischen. (E. P. 282 637 vom 12/11. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 21/12. 1926.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: Edward R. Berry, Malden, und Philip K. Devers, Lynn, V. St. A., *Quarzröhren*. Die Enden von Stäben aus möglichst blasenfreiem Quarz werden durch einen Kranz von Brennerflammen bis zum Erweichen erhitzt u. verdickt u. innerhalb eines zylindr. Behälters über einen hohlen Dorn gezogen, durch welchen gleichzeitig Proßluft zugeführt wird. (A. P. 1 645 086 vom 20/9. 1923, ausg. 11/10. 1927.) KÜHLING.

Charles Dean Hyten, Benton, V. St. A., *Keramisches Verfahren*. Verschiedene Anteile von Ton werden mit W. zum dünnen Brei angerührt, die einzelnen Teile mit verschiedenen, mit W. vernahlenen Farbstoffen u. das Schrumpfen beim Brennen regelnden Stoffen versetzt, die Teile in zweckentsprechender Weise gemischt, geformt u. gebrannt. (A. P. 1 657 997 vom 24/7. 1924, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

F. Singer, Berlin, *Keramische Erzeugnisse* von geringem Ausdehnungskoeffizienten. Fester Steatit oder andere Verbb. des Mg oder der alkal. Erden werden mit Verbb. des Al gemischt u. die Mischungen bis zur Bldg. von 3 Phasen erhitzt, von denen die eine ein Glas vom Brechungsindex 1,53—1,55 darstellt, während die beiden anderen kristallin. Erzeugnisse vom Typus des Sillimanits (einschließlich Mullit) einerseits, dem des Forsterit u. Eustatit andererseits darstellen. (E. P. 282 403 vom 14/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 17/12. 1926.) KÜHLING.

F. Singer, Berlin, *Keramische Massen*. Zwecks Verhinderung des Alterns, d. h. Verglasens keram. Erzeugnisse werden den, z. B. aus Kaolin, Quarz u. Feldspat, Ton, Steatit u. Al(OH)₃, Kaolin u. Magnesit bestehenden Grundmassen Oxyde, Carbonate, Silicate oder Aluminate des Ce, Zr, Cr, Mn, W, V oder P zugefügt. Die Zusätze vermehren die Anzahl von Kristallisationskernen. (E. P. 282 404 vom 14/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 18/12. 1926.) KÜHLING.

Vitrefax Co., V. St. A., *Herstellung keramischer Erzeugnisse*. Zum Brennen verwendet man Mischungen von Ton u. synthet. Mullit, einem Aluminiumsilicat, welches etwa 72% Al₂O₃ u. 28% SiO₂ enthält. Diesen synthet. Mullit gewinnt man durch Verschmelzen von Sillimanit, Andalusit oder, besonders, Cyanit mit der berechneten Menge von reinem Al₂O₃ oder Stoffen, welche sehr reich sind an Al₂O₃. Die Menge von

als Flußmittel dienenden Beimengungen soll weniger als 1% betragen. Für gewisse Zwecke sind Zusätze erforderlich, welche K_2O u. P_2O_5 enthalten. (F. P. 630 037 vom 28/2. 1927, ausg. 22/11. 1927. A. Prior. 21/12. 1926.) KÜHLING.

American Encaustic Tiling Co., Ltd., V. St. A., Keramische Erzeugnisse. Mischungen, welche etwa 27% MgO , 8% Al_2O_3 , 61% SiO_2 u. 4% CaO enthalten u. zweckmäßig durch Vermischen von 85 Teilen Talkum, 15 Teilen Ton mit einem Geh. von etwa 40% Al_2O_3 u. 40% SiO_2 , sowie einer beliebigen Verb. des Ca , wie $CaSO_4$, $CaCl_2$, CaO in entsprechender Menge erhalten werden können, werden bei 1200—1230° gebrannt u. mit Asphalt, Paraffin o. dgl. getränkt. Die Erzeugnisse lassen sich leicht bearbeiten u. zeichnen sich durch hohe dielekt. Eigg. aus. (F. P. 630 137 vom 3/3. 1927, ausg. 23/11. 1927.) KÜHLING.

George B. Hinton, Mexiko, Porige Zementmassen. Zement wird mit 30—60% W . u. etwa 0,2% eines schaumzeugenden Öls oder einer Ölmischung, z. B. Terpentinöl, Trikresylphosphat, Ölsäure, harzsaures Natrium oder Mischungen von Terpentinöl u. Petroleum oder Steinkohlenteeröl innig gemischt u. die Mischungen in der aus der Praxis des Schaumschwimmverf. bekannten Weise mit einem Luftstrom behandelt. Es bilden sich beständige schaumartige, aus Zement u. Luft bestehende Massen, welche zu porigen Gebilden erhärten. (A. P. 1 657 716 vom 19/9. 1927, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

Dr. A. Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie, München, Portlandzement. Bei der Herst. von C_2H_2 aus CaC_2 erhaltener u. getrockneter Kalkschlamm wird mit Ton oder anderen SiO_2 u. Al_2O_3 enthaltenden Stoffen gemischt u. die Mischungen zu Portlandzement verarbeitet. (E. P. 282 458 vom 20/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 20/12. 1926.) KÜHLING.

Elwin Clarence Eckel, V. St. A., Schmelzzement. Kalkstein u. Bauxit werden in gepulvertem Zustand gemischt oder zugleich gemischt u. gepulvert, wobei die Ausgangsstoffe in solchen Mengen zu verwenden sind, daß die M. nach dem Austreiben des W . u. des CO_2 die folgende Zus. besitzt: $5 Ca \cdot 3 Al_2O_3 + CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Fe_2O_3$. Die Mischung wird im Drehofen in oxydierender Atmosphäre geschmolzen, rasch abgekühlt u. fein gepulvert. (F. P. 630 229 vom 27/3. 1926, ausg. 25/11. 1927.) KÜHLING.

Louis Marius Beylier, Algier, Zement aus sandreichen Kalksteinen. Die Kalksteine werden durch Brennen von der vorhandenen CO_2 befreit, mit der zum Löschen des entstandenen CaO erforderlichen Menge W behandelt, u. $Ca(OH)_2$ u. Sand durch Windsichtung getrennt. Das $Ca(OH)_2$ wird zur Herst. von Zement, der zurückbleibende Sand zur Herst. von Silicatziegeln verwendet. (F. P. 630 856 vom 29/12. 1926, ausg. 10/12. 1927.) KÜHLING.

Soc. an. des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil, Viviers, Frankreich (Erfinder: E. P. de Lafarge), Schmelzzement. (Schwed. P. 60 052 vom 23/10. 1923, ausg. 29/12. 1925. — C. 1924. II. 2080.) KÜHLING.

N. V. Glasfabriek „Leerdam“, v/h Jeekel, Mijnsen & Co., Leerdam, Holland (Erfinder: P. M. Coehius), Kunststeine. (Schwed. P. 59 612 vom 10/7. 1923, ausg. 29/9. 1925. Holl. Prior. 4/8. 1922. — C. 1924. I. 93.) KÜHLING.

Jean Ehre, Frankreich, Herstellung eines Bindemittels. 84% Hochofenschlacke, 10% Infusiererde, 4% CaO u. 2% Koks werden fein gemahlen u. gemischt. Die (gebrannte? d. Ref.) Mischung dient zur Ausführung von Betonarbeiten, zur Herst. von Ziegeln, Röhren u. dgl. (F. P. 630 352 vom 29/4. 1926, ausg. 1/12. 1927.) KÜHLING.

C. O. Gossler, Hamburg, Isolierstoffe. Glaswolle wird zu Bündeln vereinigt, in denen die einzelnen Fäden parallel liegen u. mehrere solcher Bündel so übereinandergelegt, daß die Faserrichtungen der einzelnen Bündel sich kreuzen. Die Bündel werden vollständig oder nur oberflächlich mit Bindemitteln, wie Wasserglas, Gelatine oder Kautschuklg. getränkt. Die Gesamtmasse kann auf Röhren aufgewickelt u. mit Gewebstoffen umwickelt werden. (E. P. 281 490 vom 4/1. 1927, ausg. 29/12. 1927.) KÜHLING.

William W. Odell, Minneapolis, V. St. A., Wärmeisoliermittel. Mit Ätzalkali, Alkalicarbonat o. dgl. behandelte, abgepreßte u. fein verteilte Torf wird mit Zement oder, besser, Ton u. W . gemischt, oder es werden Mischungen von fein verteiltem Torf, Ton o. dgl., Alkali u. W . innig gemischt, die Mischungen geformt u. gebrannt, wobei der Torf verbrennt oder verkohlt, u. porige, die Wärme schlecht leitende Erzeugnisse erhalten werden. (A. P. 1 657 582 vom 23/4. 1925, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

Andrey Chatelain, Greenwich, V. St. A., Geformte Massen. Zement u. ein Füllmittel, vorzugsweise Sand, werden mit, zweckmäßig glycerinhaltigem W . zum Brei angerührt, in Formen mit glatten Wänden gegossen u. ein oder mehrere Oberflächen der Erzeugnisse mit einer glycerinhaltigen Alkalisilicatlg. behandelt. Der Erhärtungs-

vorgang der Massen wird durch die Behandlung mit der Alkalisilicatlg. stark beschleunigt. (A. P. 1 657 956 vom 22/5. 1926, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

Urbain Chandeysson, Frankreich, *Geformte Massen*. CaCO₃, bzw. kalk- oder kieselsäurereicher Ton werden fein gepulvert, mit etwa 4% gepulvertem Alkalicarbonat u. W. vermischt u. die Mischung mit Sand zu Mörtel oder mit Holzmehl zu Holzersatz verarbeitet. (F. P. 631 149 vom 19/3. 1927, ausg. 15/12. 1927.) KÜHLING.

V.-C. Kyriacou, Aperçu de la fabrication de superciment. Paris: Ch. Béanger 1928. (50 S.) Br.: 10 fr.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

William H. Waggaman, *Die Düngemittelindustrie hält Schritt mit der Entwicklung der chemischen Technik*. Die amerikan. Fortschritte werden gezeigt. (Chem. metallurg. Engin. 35. 28—29. Baltimore [Md.], G. OBER & Sons Co.) WILKE.

Ladislau Erdély, *Das Rhenaniaphosphat und seine Verwendung in Ungarn*. Rhenaniaphosphat hat sich in zahlreichen Feld- u. Vegetationsvers. dem Superphosphat ebenbürtig gezeigt. Sein Vorzug ist die Säurefreiheit. Es wird für Ungarn bestens empfohlen. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 3. 66—68. Budapest.) GRIMME.

Hans Glathe, *Die Heißvergärung des Stallmistes nach H. Krantz*. Aus den eingehenden Verss. betreffend Werbung, Lagerung, Verlauf der Gärung, Gärverluste u. Wrkg. auf dem Acker geht hervor, daß die Heißvergärung nach KRANTZ eine wesentliche Einschränkung der Verluste während der Lagerung als auch bessere Ausnutzung der im Mist enthaltenen Nährstoffe, vor allem des N, ermöglicht. Das Verf. ist ein beachtenswerter Erfolg in der Stallmistpflege. Als weitere Vorzüge kommen in Betracht die geringe Möglichkeit der Übertragung von Krankheitsregern im Stalle selbst u. die weitgehende Abtötung des Erregers von Maul- u. Klauenseuche, sowie aller nicht sporenbildender, pathogenen Bakterien durch die mehrtägige Einw. von Temp. zwischen 50 u. 60°. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 107 [1927]. 65—129. Leipzig.) GRIMME.

F. C. Stewart, *Versuche mit Baumwollsaatmehl*. Baumwollsaatmehl eignet sich als Dünger zu Champignonzuchten in Gaben zu 60 lbs. zu 100 Kubikfuß unfermentierten Dung oder 0,6—0,8 lbs. je Kubikfuß Kompost. (Bull. New York State agricult. Exper. Stat. 1927. Bl. Nr. 546. 3—38. Geneva [N. Y.]) GRIMME.

Frederick C. Johnson, *Kanadische Untersuchungen über Düngemittel*. Bericht über Düngungsverss. zu Kartoffeln mit verschiedenen Mischdüngern u. einzelnen N-Düngern. (Amer. Fertilizer 68. Nr. 2. 64—68.) GRIMME.

Gisevius und Klitsch, *Ein Beitrag zur Düngung unserer Wiesen mit mineralischem Stickstoff*. Die Verss. der Vf. führen zu folgenden allgemeinen Richtlinien einer richtigen Wiesendüngung: Reine K₂O-P₂O₅-Düngung auf allen nur zweischürig genutzten Wiesenflächen mit n. Verhältnis von Gräsern zu Kleearten; N-Düngung in Verb. mit ausreichender K₂O-P₂O₅- u. event. CaO-Düngung auf einseitigen Grasbeständen, besonders aber auf allen Flächen mit mehrmaliger Nutzung. N-Düngung wirkt aber nur befriedigend auf strukturell günstigem garem Boden, deshalb Kompost- u. Stallmist-zufuhr. Von den N-Düngern ist (NH₄)₂SO₄ der geeignetste Wiesendünger, daneben Harnstoff. In trockenen Jahren bedingt auch Nitrate. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 7. 1—15. Gießen.) GRIMME.

J. B. Orr, F. C. Kelly und G. L. Stuart, *Die Wirkung von Joddüngung auf den Jodgehalt von Pflanzen*. In allen Verss. wurde durch Düngung mit J der J-Geh. der Pflanzen erhöht, u. zwar im Verhältnis zur Menge des angewendeten J. Das abweichende Ergebnis von WRANGELL (C. 1927. I. 1327) ist vielleicht durch Bindung des zugeführten Düngungs-J in einer von den Pflanzen nicht aufnehmbaren, in W. unl. Form seitens des Bodens zu erklären, was besonders bei Ton- u. Moorböden möglich zu sein scheint. (Journ. agricult. Science 18. 159—61. Aberdeen, The ROWETT Research Inst.) GD.

Th. von Fellenberg, *Über das Verhalten saurer und alkalischer Böden im Joddüngungsversuch*. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 326—38. — C. 1927. II. 2096.) GD.

H. Kappen, *Leitsätze für die Untersuchung und die Düngung der sauren Mineralböden*. Betreffs der Unters. saurer Böden stellt Vf. folgende Leitsätze auf: 1. Best. des p_H-Wertes in der Bodenaufschlammung. — 2. Bemessung der anzuwendenden CaO-Menge bei Anbau wenig säureempfindlicher Pflanzen auf Grund der Austauschacidität. — 3. Bei Anbau säureempfindlicher Pflanzen Best. des nötigen CaO auf Grund der hydrolyt. Acidität. —

4. Best. der absol. Neutralisation nach KAPPEN-HILKOWITZ ermöglicht es, durch Feststellung des Sättigungsgrades des Bodens den Einblick in seinen Aciditätszustand zu vertiefen. — Bei der CaO-Düngung ist eine Beseitigung von Säureschäden nur dann zu erwarten, wenn ein genügend feingemahlener CaO eine gleichmäßige Verteilung durch die ganze Ackerkrume erfährt. Eine Abhängigkeit der CaO-Umsetzung von der Härte der Kalkformen bei gleicher Mahlfeinheit verwischt sich in 4 Monaten. Für schnelle Bodenneutralisation empfehlen sich weicherdeige Formen, vor allem Branntkalk oder gelöschter CaO. CaCO₃ erleidet im lufttrockenen Boden kaum eine Zers., bei 25% der vollen Wasserkapazität ist die Zers. sehr bedeutend, Erhöhung der Temp. begünstigt sehr. Bei ausreichender CaO-Düngung erleidet die Auswahl der anderen Düngemittel keine Beschränkung, sonst hat man sehr zwischen physiologisch sauren u. alkal. Düngern zu unterscheiden. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 7. 16—29. Bonn-Poppelsdorf.) GRIMME.

S. Gericke, *Die Verteilung von Phosphorsäure und Kali im Boden*. Die Schlämmanalyse nach ATTERBERG hängt in ihren Ergebnissen stark von der Vorbereitung der Bodenproben ab, wie durch eine Reihe von Verss. gezeigt wird. Insbesondere die Vorbereitung nach HISSINK (Kochen mit verd. HCl) gibt ganz abweichende Resultate. — Die Sohlämmanalyse zeigt, daß die Phosphorsäure in der Hauptsache in der Mehlsandfraktion (Teilchengröße 0,02—0,2 mm), das Kali dagegen vorwiegend in den beiden ersten Fraktionen (Teilchen kleiner als 0,002—0,02 mm) vorhanden ist. Mittels NH₄Cl-Lsg. wurde ferner gefunden, daß das Kali zumeist *adsorptiv* gebunden ist. Aus Kulturverss. geht die Wichtigkeit der physikal. Bodenbeschaffenheit für die Düngerwrkg. hervor: schwere Böden brauchen größere Gaben, halten diese infolge ihres Tonreichtums aber auch besser fest. (Ztschr. angew. Chem. 41. 52—56. Oldenburg, Landwirtschaft. Versuchsanst.) HELLER.

Wladyslaw Olszyński, *Oxydation des Schwefels im Boden*. Es werden quantitative Angaben über die selbständig erfolgende Oxydation des Schwefels in verschiedenen Böden gemacht. Zusatz von CaCO₃ begünstigt, von Torf beeinträchtigt die Oxydation. Impfung mit Thiobacillus thiooxydans steigert die Oxydation des Schwefels nur bei saurer Rk. Zusatz von MnSO₄ u. kolloidalem Eisen steigert die chem. Oxydation, vermindert die biochem. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 18 [1927]. 231—78. Warschau, Landw. Hochsch.) † WAJZER.

J. Görbing, *Über die Verwertung von Zellstoffablaugen zu Düngezwecken*. Es werden zahlreiche Verss. über die Verwendung von Zellstoffablaugen für Düngezwecke beschrieben, die die günstige Wrkg., die BOKORNY bei seinen Düngungsverss. mit Zellstoffablauge erhielt, nicht bestätigen. (Papierfabrikant 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 573—75. 633—38. 653—58. 671—73.) BRAUNS.

S. Winogradsky, *Studien über die Mikrobiologie des Bodens*. III. *Über die Absorptionskraft von Böden*. Vf. untersuchte in Kulturen von *Azotobacter*, wie die Aufnahme von N durch den Boden mit seiner Bakterienflora zusammenhängt u. beschreibt eine Methode, die die quantitative Unters. gestatten soll. Es wird um so mehr N aufgenommen, je weniger der Boden oder die Kultur enthält. (Ann. Inst. Pasteur 42. 36—62.) HELLMERS.

Fred W. Morse, *Verhältnis zwischen Wasser und Kali bei der Pflanzenproduktion*. Verss. mit Hirse u. Sojabohnen ergaben, daß das Bodenkali in der Regel schwer l. ist u. daß seine Ausnutzung direkt abhängig ist vom Wasserhaushalt des Bodens. Künstliche K₂O-Zufuhr macht Hirse bei der K₂O-Aufnahme vom W. unabhängig, so daß sich diese bestens zur Best. des Bodenkalis eignet. (Journ. agricult. Res. 35 [1927]. 939—46.) GRIMME.

J. C. Russel und Wm. G. Mc Ruer, *Das Verhältnis von organischer Substanz und Stickstoffgehalt zu Zusammenhang und Art bei jungfräulichen Weideböden*. Der N-Gehalt von Böden wird vor allem durch das Gefüge u. die Regendichte beeinflusst. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Gehalt an organ. Substanz. Vff. bringen zum Beleg zahlreiche Bodenanalysen. (Soil Science 24 [1927]. 421—52.) GRIMME.

Fred N. Briggs, *Schälen von Gerste mit Schwefelsäure zur Bewirkung einer Infektion mit Gerstenbrand*. Geschälte Gerste läßt sich leichter infizieren als ungeschälte. Verss. ergaben, daß das mühsame Schälen mit der Hand bedeutend erleichtert wird durch kurze Vorbehandlung mit konz. oder verd. H₂SO₄. Genaue Angaben über Konz. u. Behandlungsdauer lassen sich noch nicht machen. (Journ. agricult. Res. 35 [1927]. 907—14.) GRIMME.

Marja Fiedziuszko, *Einfluß verschiedener Desinfektionsflüssigkeiten auf die Keimung des Korns*. Unter den patentierten Desinfektionsmitteln schädigen *Tillantin C*, *Segetan* u. *Hohenheimer Beize* die Keimung von Weizen. Die Keimung wird in gewissem Maße begünstigt durch *Formaldehyd*, *Tillantin B* u. besonders durch *Upsulun*. (Roczniki. Nauk Rolniczych I Leśnych 18 [1927]. 279—99. Posen, Univ.) WAJZER.

W. Straib, *Versuche mit Düngemitteln zur Steinbrandbekämpfung des Weizens*. Verss. mit Kalkstickstoff, Superphosphat u. Kalkstaub ergaben zwar gewisse Wrkgg., doch kommen diese Düngemittel für deutsche Verhältnisse als Trockenbeizmittel nicht in Frage. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 3. 110—14.) GRIMME.

H. C. Young und Robert Williams, *Pentathionsäure, der fungizide Faktor des Schwefels*. Pentathionsäure ist, wie FREUNDLICH u. SCHOLZ (C. 1923. III. 984) gezeigt haben, ein Peptisationsmittel für Schwefel. Vff. finden, daß die meisten Formen des elementaren S S₅O₆'' adsorbiert enthalten. Die gewöhnlichen Partikeln von Schwefelblume sind hydrophob teils deswegen, weil die H₂S₅O₆-Menge zu klein ist, um beobachtbare Hydratation zu bewirken, wenn Pentathionsäure jedoch an amorphen S adsorbiert wird, tritt vollständige Hydratation ein. Reine H₂S₅O₆ wird durch konz. NH₄OH zers.; aber das an S-Teilchen adsorbierte S₅O₆-Ion wird durch NH₄OH nicht vollständig zersetzt. Vff. haben Verss. ausgeführt, die zeigen, daß die giftige Wrkg. des S von der *Pentathionsäure* herrührt. Diese wird bei Ggw. von O₂ u. Feuchtigkeit leicht gebildet: S + O₂ → SO₂; SO₂ + H₂O ⇌ H₂SO₃; H₂SO₃ + S ⇌ H₂S₂O₃; 5 H₂S₂O₃ → 2 H₂S₅O₆ + 3 H₂O. (Science 67. 19—20.) E. JOSEPHY.

L. Kalandadze, *Über die Biologie des Museumkäfers Anthrenus verbasci L. und seine Bekämpfung*. Der Museumkäfer schadet nur im Larvenstadium, der Käfer selbst nimmt keine Nahrung auf. Bei Zimmertemp. u. n. Ernährung ist die Generation einjährig, die Käfer erscheinen im März u. April. Eine Woche nach der Kopula werden die Eier abgelegt. Die Larven schlüpfen Mai-Juni u. beginnen sofort zu fressen. Vorbeugungsmittel Naphthalin u. Globol, Bekämpfungsmittel vor allem CS₂ u. HCN. In Ausnahmefällen ist Vernichtung durch Dampf oder Befuchtung möglich, da die Eier W. nicht vertragen. (Ztschr. angew. Entomolog. 13 [1927]. 301—11. München.) GRI.

Karl Müller, *Beiträge zur Kenntnis des Kornkäfers Calandra granaria L.* Eingehende morpholog. u. biolog. Beschreibung der verschiedenen Entwicklungsstadien. Als Vorbeugungsmittel kommt vor allem Anstrich der Lagerräume mit Kalkmilch + Anilin (1 Eimer Kalkmilch + 1 l Anilinöl) in Frage. Bekämpfung durch HCN, Chlorpikrin, Terafin 21 von BAYER & Co., vielleicht auch CS₂ + Eg. (Ztschr. angew. Entomolog. 13 [1927]. 313—74. Darmstadt.) GRIMME.

Kurt Manteuffel, *Die Bestimmung der Kalkbedürftigkeit*. Zusammenfassender Bericht aus dem Schrifttum über Leitpflanzen zur Feststellung von Kalkmangel u. beginnendem Kalkmangel. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 3. 68—69. Berlin.) GRIMME.

Wießmann, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Nährstoffgehaltes der Böden durch den Gefäßversuch*. (Ernährung d. Pflanze 24. 30. Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 10. 206—8. — C. 1927. I. 2126. Rostock.) GRIMME.

Colin Falconer Flint, *Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und Kohlendioxyds in kleinen Mengen Bodenlösungen*. Zur Analyse von Bodenlsgg., die etwa 3000 Teile Nitrate u. 800 Teile Chloride auf 1 Million Teile enthalten, wurde das Verf. der bei der Stahlanalyse angewandten nassen Verbrennung herangezogen, das Verbrennungsofenrohr wird mit einem 6-Zoll-Zylinder red. Kupfergaze u. entweder Kupferoxyd u. einer Spirale aus Silbergaze oder einer 8-Zoll-Schicht von Bleichromat beschickt. Der Gesamtapp. besteht aus Natronkalkturm, drei Kaliapp., weiter dem Verbrennungskolben mit Rückflußkühler, welchem der Hahntrichter aufgeschmolzen ist, dem an den Rückflußkühler angeschmolzenen Verbrennungsrohr, das im DENNSTEDT-Ofen erhitzt wird, einer Schwefelsäureflasche, einem U-Rohr mit Glasstopfen, gefüllt mit Bimsstein-Schwefelsäure u. Absorptions- mit Auffangröhren, die mit Sofnolit oder Natronkalk gefüllt u. mit CaCl₂ — alles gut gesiebt — bedeckt sind. Mittels Quetschhahn vor dem Bimssteinrohr wird der Strom auf vier Blasen in der Sekunde gehalten. — Man kocht 50 ccm W., 15 ccm gesätt. reiner Chromsäurelsg. u. 120 ccm H₂SO₄ 10 Min. gelinde im Kolben bei offenem Trichterhahn, erhitzt dann die Chromatschicht zur Rotglut unter Durchleiten von Luft (20 Minuten), läßt den Kolben abkühlen, schließt den Quetschhahn, bringt die Kupferspirale ein u. erhitzt — anfangs sehr vorsichtig — über schwach leuchtender Flamme, bringt die Absorptionsapp. an, die Bodenlsg. unter

Vermeidung von Luftzutritt ins System, setzt den Luftstrom an u. erhitzt den Kolben $1\frac{1}{2}$ Stdn. über kleiner Flamme. Danach schließt man das Bimssteinrohr, öffnet den Trichter u. entfernt u. wägt die Absorptionsapp. — Die gleiche Vorr. ohne das Verbrennungsrohr kann auch zur Best. der CO_2 verwendet werden. Um beim Kochen Stoßen zu vermeiden, wird im Kolben H_2 entwickelt durch Rk. von Al, welches in Drahtform oben angebracht u. dann hinabgestoßen wird, mit sehr verd. HCl . (Journ. chem. Soc., London 1927. 2975—77. London, Royal Coll. of Science.) · BLOCH.

Roman Borkowski, *Untersuchungen über die Humifizierung von Torfformationen. I. Beitrag zur Methodik der Bestimmung der Humussäuren*. Die Technik der Vorbereitung des Bodens zur colorimetr. Best. der Humussäuren wird krit. durchgesprochen. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 18 [1927]. 210—30. Lemberg, Polytechn.) WAJZER.

—, *Technische Vorschriften für die Prüfung von Saatgut*. Die Beschlüsse der 47. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Vers.-Stationen im Deutschen Reich vom 18/9. 1926 u. der 48. Hauptversammlung vom 22/9. 1927 mit Gültigkeit vom 1/1. 1928 ab. Im Hauptteil Probenahmevorschrift u. Gang der Unters. (Reinheit, Keimfähigkeit, Triebkraft, 1000 Korn- u. Volumgewicht, Kornsortierung Best. der Mehligkeit u. Spelzengehalt, Echtheit u. Sortenreinheit, Herkunft, Gesundheitszustand, Wassergehalt), Berichterstattung u. Bewertung (Latitüden, Wertausgleich in Streitfällen), Schiedsprüfungen, Saatenverzeichnis. Im Anhang deutsche Normen für den Handel mit Zuckerrübensamen, Futterrunkelsamen, Entschädigungsregeln u. Normen für den Waldsamenhandel, Unters. von Kartoffeln hinsichtlich Gesundheitszustand u. Bewertung als Pflanz- u. Speisekartoffeln, Brandsporennachweis nach APPEL. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 107 [1927]. 1—64.) GRIMME.

International Agricultural Corp., New York, übert. von: **James A. Barr**, Mountpleasant, V. St. A., *Brikettieren phosphathaltiger Mischungen*. Zwecks späterer Verarbeitung zu P oder P_2O_5 werden Mischungen von gepulvertem Rohphosphat, Kohle, Koks o. dgl. u. SiO_2 unter hohem Druck zu Briketts gepreßt u. diese auf Rotglut erhitzt. Die Erzeugnisse sind gegen mechan. Beanspruchung u. Witterungseinflüsse beständig. (A. P. 1 655 981 vom 9/4. 1924, ausg. 10/1. 1928.) KÜHLING.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie, übert. von: **Joseph Breslauer** und **Charles Goudet**, Genf, *Düngemittel*. (A. P. 1 652 753 vom 12/5. 1923, ausg. 13/12. 1927. Schwz. Prior. 15/5. 1922. — C. 1923. IV. 647.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leopold Hecht**, Ludwigshafen a. Rh.), *Düngemittel*. (Aust. P. 4011/1926 vom 28/9. 1926, ausg. 22/4. 1927. — C. 1927. I. 793.) KÜHLING.

Rhenania Kunheim Verein Chemischer Fabriken, Akt.-Ges., Berlin, *Düngemittel*. (Schwz. P. 122 940 vom 25/5. 1925, ausg. 17/10. 1927. D. Prior. 23/6. 1924. Zus. zu Schwz. P. 120815; C. 1927. II. 3103. — C. 1926. I. 1023 [E. P. 235 860].) KÜH.

Soc. an. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Frankreich, *Düngemittel*. Durch Verbrennen von P frisch bereitete Dämpfe von P_2O_5 werden mit, gegebenenfalls überschüssigem, gasförmigem NH_3 behandelt. Die Erzeugnisse gehen im Boden unter Hydrolyse in Ammoniumphosphat über. (F. P. 630 226 vom 18/5. 1926, ausg. 25/11. 1927.) KÜHLING.

F. G. Liljenroth, Stockholm, *Lösliche Phosphate*. Rohphosphat wird mit einer Menge H_2SO_4 , welche zur völligen Umwandlung des Phosphats in $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ oder H_2PO_4 nicht ausreicht, behandelt, die Lsg. mit einer dem in der Lsg. befindlichen Ca äquivalenten Menge Alkalisulfat oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzt, filtriert, das Filtrat, vorzugsweise mit NH_3 , neutralisiert u. abgedampft. Das gefällte CaSO_4 wird mittels NH_3 u. CO_2 in CaCO_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verwandelt. (E. P. 282 619 vom 20/4. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 23/12. 1926.) KÜHLING.

Michigan Sugar Co., übert. von: **Karl R. Lindfors**, Saginaw, V. St. A., *Düngemittel*. Torf wird erhitzt, bis er nur noch 20% W. enthält u. eine Temp. von 80—90° angenommen hat. In diesem Zustand wird er in eine ebenso h. kaliumhaltige Lsg., z. B. Schlempe eingetragen, nach Sättigung mit dieser Lsg. abgepreßt, ausgebreitet u. 24—48 Stdn. sich selbst überlassen. Dem Erzeugnis wird zickmäßig Phosphat zugesetzt. (A. P. 1 657 128 vom 12/2. 1926, ausg. 24/1. 1928.) KÜHLING.

Oliver Cromwell Roberts, Brisbane, Commonwealth, Australien, *Behandeln von Eisenarsenat*. Scorodit oder FeAsO_4 wird geröstet mit verd. oder konz. H_2SO_4 behandelt erhitzt u. das gel. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zum Auskrystallisieren gebracht. Das $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wird durch Glühen in Fe_2O_3 übergeführt. Die resultierende Lsg. enthält As_2O_3 u. H_2SO_4 u. wird

als *Unkrautvertilgungsmittel* verwendet. (Aust. P. 3833/1926 vom 15/9. 1926, ausg. 27/10. 1927.) KAUSCH.

Hart & Co. Proprietary Ltd. (Erfinder: Frank Lewin Crouch Hart), Melbourne, Victoria, Australien, *Herstellung von insekticiden und fungiciden Mitteln*. Feingepulvertes As_2O_3 wird mit Glycerin auf mindestens 80° bis zur Lsg. erhitzt u. die Lsg. unter Zusatz von Emulgierungsmitteln, wie A., Ä., PAe. oder wss. Seifenlsgg., mit Steinkohlenteerdestillaten, wie Bzl., Neutralölen oder Kreosot, vermischt. — Zum Gebrauch wird das Mittel mit W. verd. Um Vieh gegen die Stiche von *Schmeißfliegen*, *Zecken* oder *Läusen* zu schützen, wäscht man es mit verd., 0,2—0,4% As_2O_3 enthaltenden Lsgg. Das Haar oder die Wolle der Tiere wird hierdurch nicht geschädigt. Zur *Holzkonservierung* dienen bis auf einen Geh. von 2,5% As_2O_3 verd. Emulsionen. Zur *Unkrautvertilgung* benutzt man das Mittel entweder unverd. oder gibt soviel W. zu, daß es höchstens 1% As_2O_3 enthält u. verwendet es als Spritzbrühe. Will man *wilde Kaninchen* oder andere *Nager* abtöten, so imprägniert man *Weizen* mit ca. 5—15% As_2O_3 enthaltenden wss. Emulsionen. (Aust. P. 5201/1926 vom 14/12. 1926, ausg. 24/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Stewart Joseph Lloyd und Absalom Mason Kennedy, Montgomery, Alabama, *Insektenvertreibende Mittel*. (N. P. 43 404 vom 25/9. 1924, ausg. 22/11. 1926. — C. 1925. I. 1119.) KAUSCH.

Johannes Lingler, Offenbach a. M., *Insektenvertilgungsmittel*. (Oe. P. 108 420 vom 4/6. 1923, ausg. 27/12. 1927. — C. 1925. I. 280 [A. P. 1 502 190].) SCHOTTL.

Taumac Corp., übert. von: Theodor Zuschlag, New York, *Bodenuntersuchung*. Eine Antenne wird in ein Bohrloch eingeführt, mit Hochfrequenzstrom beladen, die Frequenz des Stromes geändert u. mittels Widerstandsmessungen auf die Beschaffenheit des Bodens geschlossen. (A. P. 1 652 227 vom 7/12. 1926, ausg. 13/12. 1927.) KÜH.

[russ.] Zentralinstitut für experimentellen Tabakbau Krasnodar. Arbeiten d. chemischen Abteilung des Instituts für Bodenkunde. Krasnodar 1927. (47 S.)

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Tom. Barth, V. M. Goldschmidts Krystallochemie und ihre Bedeutung für die technische Stoffkunde. Es werden die Grundlagen der chem. Krystallographie nach GOLDSCHMIDT erläutert, besonders auf das Verhältnis Anionradius:Kationradius in der kristallisierten Verb. hingewiesen u. die Bedeutung dieser Erkenntnisse für die moderne Metallkunde dargelegt. (Metall-Wirtschaft 7. 173—77. Berlin-Charlottenburg.) LÜDER.

E. G. Leonardon und Sherwin F. Kelly, *Erzlagereforschung mittels Potentialmethoden*. Nach einer theoret. Einleitung werden einzelne erfolgreiche Beispiele besprochen. (Engin. Mining Journ. 125. 46—49. 163—66. New York, Schlumberger Electrical Prospecting methods.) WILKE.

Charles E. Locke, *Erzaufbereitung*. Augenblicklicher Stand der amerikan. Aufbereitung. (Engin. Mining Journ. 125. 116—18. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Technology.) WILKE.

L. S. Harner, *Die neuesten Verbesserungen bei dem Golden Cycle Cyanidwerk*. Die seit der letzten Veröffentlichung über dieses Werk (Transactions Amer. Inst. Mining Engineers, September 1918) gemachten Fortschritte in der Aufbereitung des Erzes werden ausführlich beschrieben. Besondere Schwierigkeiten verursachen die Erze mit hohem S-Geh., da ein beträchtlicher Erzanteil jetzt mit 8—25% S verarbeitet werden muß. (Engin. Mining Journ. 125. 158—61. Colorado Springs [Colo.], Golden Cycle Mining & Reduction Co.) WILKE.

V. Haßreidter, *Bildung komplexer Silicate beim Blenderöstprozeß*. Bei der Berechnung des „nutzbaren“ u. „schädlichen“ S wird von der nicht richtigen Annahme ausgegangen, daß die vorhandenen Oxyde vollständig in Sulfate übergeführt werden u. als solche in der Röstblende verbleiben. Diese für den Zinkhüttenmann schon ungünstige Auswirkung dieser Berechnungsweise erleidet noch eine weitere Verschärfung dadurch, daß die in der Rchblende vorhandenen, durch HCl nur schwer zersetzbaren Silicate von CaO, MgO usw. in Ggw. von Pb bei der Temp. des Röstofens zu komplexen Pb-, Ca-, Mg-Silicaten verwandelt werden. Diese Silicate werden von HCl in viel höherem Grade aufgeschlossen als dies bei der ursprünglichen natürlichen Gangart der Fall war. Infolgedessen werden auch Anteile von CaO u. MgO in den Säureaufschluß der gerösteten Blende übergehen. Es wird vorgeschlagen,

stets einen Röstvers. im Laboratorium bei 850—900° entscheidend sein zu lassen. (Metall u. Erz 25. 53—55. Frankfurt a. M.)

WILKE.

B. Bogitch, *Über einige Vervollkommnungen im elektrischen Schmelzen armer Erze.* Die Verhüttung von Cu-, Ni-, Co-Erzen mit 3—5% Metall bietet unter den gegenwärtigen Betriebsverhältnissen noch Schwierigkeiten. Namentlich läßt sich die Red., die begrenzt werden muß, nicht auf den beabsichtigten Grad einstellen, ferner ist das Metall in den üblichen Schachtöfen wenig fl. Vom elektr. Lichtbogenofen ist zu sagen, daß der übliche Ofen mit Spannungen unter 100 V u. mit Elektroden von großen Querschnitten einige Nachteile besitzt. Zu empfehlen ist ein elektr. Einphasenofen mit vertikalem Bogen u. leitendem Herd, dessen Herd u. Gewölbe mit Chromitsteinen ausgekleidet sind. Die Spannung ist über 100 V, für gewisse Erze auch bis 180 V. Durch Verwendung eines Ofens mit so hoher Spannung können auch die Elektrodenabmessungen geringer gewählt werden (15 cm Durchmesser), während gleichzeitig ein hoher Wrkg.-Grad gesichert wird ($\cos \varphi > 0,90$). In einem 1000-kW-Ofen wurden für die Behandlung von 1 t Erz bei einer Legierungserzeugung von 70—100 kg 1000—1250 kWh verbraucht; der Elektrodenabbrand betrug 8 bis 15 kg. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 863—65.)

KALPERS.

Ivar Bohm, *Über die Reduktion des Siliciums, Mangans und Phosphors im Hochofenprozesse.* Die Angaben Wüsts (C. 1926. II. 2484), daß Si, Mn u. P bei Temp., bei denen das Fe noch in fester Form vorliegt, gebildet werden, u. daß also das vom reduzierten Erze abschm. u. das abgestochene Fe gleiche Zus. aufweisen, kann Vf. nicht vollständig bestätigen. An einem Versuchshochofen ausgeführte Unterss. ergaben, daß ein Teil des Si u. Mn vom Fe vor dessen Schmelzung aufgenommen wird, während ein anderer Teil von dem Punkt an, wo das Roheisen schm., bis zu dem Niveau, an dem sich die Schlacken- u. Fe-Tropfen scheiden, mit dem fl. Roheisen sich verbindet. — Ferner werden die im Gestell verlaufenden Rkk. studiert. Im Anfang, in der Mitte u. am Schluß eines Abstiches wurden 3 Roheisenproben unter gleichzeitiger Best. der Temp. von Schlacke u. Roheisen entnommen. Die Temp. des Roheisens stieg allmählich während des Abstiches um ca. 50—80°. Der C- u. Si-Gehalt nahm regelmäßig gegen Ende zu; ein Abstich enthielt in der 1. Hälfte 0,57% Si u. 4,15% C, gegen Ende 0,72% Si u. 4,31% C. Diese Steigerung des Si-Gehaltes beruht darauf, daß das Si aus der Schlacke durch die Holzkohle reduziert wird, die das Schlackenbad durchdringt. Nach einem Abstich liegen Fe- u. Schlackenschicht in größerer Entfernung von den Formen, so daß die Rk.-Oberfläche zwischen Fe u. Schlacke niedrigere Temp. besitzt. Je mehr Fe sich im Gestell ansammelt, um so mehr nähert sich die Rk.-Oberfläche der h. Verbrennungszone, wodurch die Si-Red. gesteigert wird. Auch im Roheisen findet eine gewisse Kohlung durch die die Schlacke durchdringende Kohle statt. — Daß das Roheisen schon vor seiner Vereinigung im Gestellboden Si u. Mn aufnimmt, geht auch daraus hervor, daß man mit derselben Beschildung durch verschiedene Verteilung der Erze Roheisen mit variierendem Si- u. Mn-Gehalt erzielen kann. (Teknisk Tidsskr. 58. Bergsvetenskap. 9—11.)

W. WOLFF.

J. Seigle, *Die Erwärmung, die Trocknung und die Sauerstoffzugabe des Windes für die Hochöfen.* Zuerst wird die Winderhitzung behandelt u. dabei folgende Punkte berührt: allgemeine Form des COWPERSchen Winderhitzers, Weg des erhitzenen u. des erhitzten Mittels, Zahl der Winderhitzer je Ofen, Art der Kanäle u. der Steine, Temp. des Verbrennungsgases u. die möglichen Abänderungen des Ganges eines COWPERSchen Winderhitzers. Zum Schluß wird die Sicherheit, die die Rechnungen in die vorangegangenen Betrachtungen hineinbringen können, gezeigt. (Technique des Mines.)

WILKE.

C. Schwarz, *Beiträge zur Frage der Wärmetönungen metallurgischer Reaktionen.* Nach dem neuesten Schrifttum wird eine Zusammenstellung einiger für den SIEMENS-MARTIN-Betrieb wichtiger Wärmetönungen tabellar. wiedergegeben. (Arch. Eisenhüttenwesen 1. 525—26. Hamborn-Bruckhausen.)

WILKE.

E. Springorum, *Über Betriebserfahrungen und Betriebsergebnisse mit dem Schürmannofen.* Vf. beschreibt den Aufbau u. die Einrichtung einer SCHÜRMANNOfenanlage u. gibt an Hand von Kurventafeln u. Schlibbildern Betriebserfahrungen bekannt. (Gießerei-Ztg. 25. 105—13. Berlin.)

LÜDER.

—, *Hydrometallurgie.* Zusammenstellung des amerikanischen Schifftums. (Engin. Mining Journ. 125. 119—21.)

WILKE.

Albert Portevin, *Die aktuellen Richtungen bei der Herstellung von Eisenprodukten.* Nach einer kurzen Besprechung der Faktoren, die die Qualität beeinflussen: Verff. u. Bedingungen der Herst., die chem. Zus. des Metalls u. die Wärmebehandlung, werden im besonderen besprochen: Stähle für metall. Konstruktion u. Schienen, feinere Stähle für Werkzeuge u. Konstruktion (korrosions- u. wärmebeständig), Präzisionsmetallurgie u. Spezialstähle sowie Gußeisen. (Science et Ind. 11. Nr. 167. 29—31. Ecole Centrale des Arts et Manufactures.) WILKE.

Kotarô Honda und Sansaku Miura, *Die Bestimmung des heterogenen Gebietes im System Eisen-Nickel.* Das heterogene Gebiet im System Eisen-Nickel wurde durch dilatometr. Messungen bestimmt. Die erwartete Erniedrigung der A_3 -Umwandlung wurde durch die Verss. bestätigt. Weiterhin wird die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konz. erörtert u. der Zusammenhang mit den Texturveränderungen beleuchtet. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 745—53. Sendai [Japan].) LÜDER.

Hans Pinsl, *Studien über die elektrische Leitfähigkeit des Gußeisens.* Um den Einfluß einer Reihe von Begleitelementen des Fe auf die elektr. Leitfähigkeit festzustellen, hat Vf. eine größere Anzahl von Leitfähigkeitsmessungen an Graugußproben vorgenommen. Jedes Prozent Si steigert den Widerstand um 12 bis 14 Mikro-Ohm/ccm; jedes % C um 10—20 Mikro-Ohm/ccm. Je feiner die Graphitausscheidung, desto geringer wird der Widerstand. Gebundener C steigert den Widerstand, je mehr sich der Perlit der sorbit. Ausbildung nähert. P erhöht den Widerstand bei Grauguß nicht so stark wie bei Stahl. Ein direkter Einfluß von Mn u. S auf die Leitfähigkeit wurde nicht festgestellt. (Gießerei-Ztg. 25. 73—83. Amberg.) LÜDER.

Kotarô Honda, *Die Theorie der Stahlhärtung.* Auf Grund von Verss., die ausgeführt wurden, um den Vorgang der Stahlhärtung zu klären, kommt Vf. zu der Ansicht, daß sich bei der A_1 -Umwandlung der Austenit zunächst in α -Martensit, dann in β -Martensit u. dann erst in Perlit verwandelt. Das Raumgitter des Austenits ist raumzentriert-tetragonal mit dem Achsenverhältnis $\sqrt{2}$, das des α -Martensits raumzentriert-tetragonal mit dem Achsenverhältnis 1,04, das des β -Martensits raumzentriert-kub., das des Perlits ebenso, jedoch mit kleinerem Parameter. Der Zusammenhang zwischen den bei den Verss. aufgetretenen Härterissen u. Spannungen wird beschrieben u. mit der Theorie in Einklang gebracht, so daß keine Widersprüche bestehen bleiben. Der Arbeit sind Abbildungen u. Zahlentafeln beigelegt. (Arch. Eisenhüttenwesen 1. 527—33. Sendai [Japan].) LÜDER.

Léon Guillet, *Über die Nitrierhärtung der Sonderstähle.* Die Cr-Al-Stähle sind für die Krupppkrankheit wenig empfänglich, Ni-Cr-Al-Stähle dagegen sehr. Die Cr-Al-Mo-Stähle mit geringem Ni-Geh. lassen einen Einfluß nicht erkennen, während die Ni-Cr-Al-Mo-Stähle etwas empfänglich für die Krupppkrankheit bleiben, dabei aber noch befriedigende Eigg. beibehalten. Der Aufenthalt während 90 Stdn. bei 500° hatte die Härte der untersuchten Stahlproben nicht vermindert. Die chem. Zus. der verschiedenen Stähle, ihre Härte u. Kerbzähigkeiten werden angegeben. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 818—21.) KALPERS.

Marcus A. Grossmann und C. C. Snyder, *Härtung durch Anlassen kalt bearbeiteter Stücke.* Kalt bearbeiteter Stahl wird allmählich härter, wenn er bis zu Temp. unter 315° erwärmt wird, u. wird beim Überschreiten dieser Temp. allmählich wieder weicher. Vf. nehmen nun an, daß diese Erscheinung ihre Ursache in der dünnen amorphen Metallschicht hat, die durch die Kaltbearbeitung zwischen den Gleitstücken hervorgerufen wird. Anlassen bei tiefen Temp. verursacht nun Härtung, die auf diese Schicht zurückgeht, sicherlich durch Wachsen, was eine Deformation erschwert. Nur diese tieferen Temp. veranlassen die verschiedenen dünnen Schichten die Krystalle zur wirksamen Größe wachsen zu lassen, höhere Temp. lassen dann das Krystallwachstum zu groß werden, so daß Weichheit eintritt. Beim Wiedererhitzen von abgeschreckten Stählen wird der Bruchigkeitsbereich in der Nähe von 315° dadurch hervorgerufen, daß harter transformierter Austenit in einer Grundmasse von getemperten Martensit vorhanden ist. Diese harten Regionen lassen eine Deformation der weicheren Grundmasse nicht zu. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 201—20. 281. Central Alloy Steel Corp., Canton [Ohio].) WILKE.

Edward G. Herbert, „Überhärtung“ von wärmebehandeltem Stahl. Es wird eine „Wolkenbruch“ benannte Erfindung beschrieben. Durch Fallenlassen von Kugeln auf die Oberfläche von durch Wärmebehandlung gehärtetem Stahl entsteht eine dünne

Schicht von durch das Fallen der Kugeln noch stärker gehärteter Oberfläche. Wird die Fallgeschwindigkeit dieser Kugeln allmählich erhöht u. der Fall kontinuierlich durchgeführt, so kann man eine sehr harte Oberflächenschicht erlangen, die allmählich weicher nach innen wird. Da keine plötzliche Härteänderung stattfindet, so neigt diese harte Schicht auch nicht zum Ablättern. Außer dem Hervorbringen dieser Überhärte, kann man das Prinzip dieser Arbeitsweise auch zur Feststellung von weichen Stellen in größeren Eisenstücken benutzen. Wird die Anfangsgeschwindigkeit der Kugeln so zur Härte des Probestückes eingestellt, daß die Oberfläche nicht mechan. verändert wird, so werden die etwaigen weichen Stellen trotzdem noch aufgeraut. Man kann also eine größere Anzahl gehärteter Stahlstücke dem kontinuierlichen Kugelfall von richtigem Druck aussetzen u. leicht anschließend zu weiche Stellen entdecken. Dieses neue Prüfverf. nennt Vf. „Wolkenbruch-Härteunters.“ (Iron Age 121. 332—33. EDWARD G. HERBERT, Ltd., Levenshulme, Manchester, England.) WILKE.

Frank L. Wright, *Hochtemperatur-Abschreck-Behandlung auf kaltarbeitende Kugelmatrizen aus Kohlenstoff-Werkzeugstahl angewandt*. Die Lebensdauer dieser Matrizen konnte durch Erhöhung der Abschrecktemp. von 805 auf 880° verdoppelt werden. Bei dieser hohen Abschrecktemp. erweisen sich kleine Spuren von Elementen, wie Cr u. W, nicht günstig, da Ermüdungsbrüche auftreten. Auch erwiesen sich Werkzeugstähle, die nach dem MC-QUAID-EHU-Kohlungsvers. als strukturell ann. gelten mußten, für den vorliegenden Zweck als gutes Material u. waren dem n. Material gegenüber zumindest gleichwertig. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 282—96. Philadelphia, Atlas Ball Co.) WILKE.

E. J. Edwards, *Stähle für Lokomotivschmiedestücke*. Um Ingots mit Seigerung u. Lunkerbildg. von der Verarbeitung auszuschließen, werden chem. Analysen von verschiedenen Stellen gemacht u. beim Abschneiden der Köpfe wird in der Mitte nicht ganz durchgeschnitten, da gleich am Ingot diese Stelle gebrochen wird, um eine maßgebende Bruchstelle zu bekommen. Außerdem werden die Schmiedebarren mittels Makroätzung untersucht. Vf. glaubt, daß die Makroätzung der einzige Weg sei, um Wärmebrüche zu entdecken, die beim Gießen, Wiedererwärmen u. beim Schmieden entstanden sind. Der C-Gehalt im Innern darf sich nicht mehr als 15% vom Durchschnitt entfernen. Es folgt dann eine Beschreibung der Wärmebehandlung u. der Schlußunters. des Schmiedestückes. (Iron Age 121. 255—58. American Locomotive Co., Schenectady [N. Y.]) WILKE.

V. O. Homerberg und **I. N. Zavarine**, *Physikalische Eigenschaften verschiedener Chrom-Aluminium- und Chrom-Nickel-Aluminiumstähle*. Die Affinität des Al zum N beim NH₃-Härteverf. hat die Herst. neuer Spezialstähle, die Al zusammen mit Cr oder mit Cr u. Ni enthalten, bewirkt. Vf. untersuchten die physikal. Eiggg. folgender drei Stähle: 1. 0,09% C, 0,76% Mn, 0,28% Si, 1,01% Al, 1,47% Cr, 0,022% S u. 0,015% P. 2. 0,44% C, 0,50% Mn, 0,34% Si, 0,84% Al, 1,61% Cr, 0,020% S u. 0,014% P. 3. 0,33% C, 0,68% Mn, 0,21% Si, 1,30% Al, 1,58% Cr, 1,39% Ni, 0,014% S u. 0,017% P. Die Unterss. zeigen, daß die Stähle den Legierungsstählen, wie sie im Automobilbau benutzt werden, gleichen. Sie sind also nicht nur zur N-Härtung allein geeignet u. können als eine wertvolle Bereicherung der hochwertigen Legierungsstähle betrachtet werden. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 297—304. Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge [Massachusetts].) WILKE.

Fritz Braun, *Die Herstellung blanker Stahlprofile unter besonderer Berücksichtigung der Dampfturbinenschaukeln*. (Stahl u. Eisen 48. 97—101, Berlin.) LÜDER.

F. T. Sisco, *Die Konstitution von Stahl und Gußeisen*. II. Abschnitt. II. Mitt. (I. vgl. C. 1928. I. 248.) Die Anlaßoperation wird verfolgt u. dabei 3 Stufen unterschieden: das Erwärmen des Materials auf die Anlaßtemp., das Halten des Stahles auf dieser Temp. u. das Abkühlen. Die verschiedenen Strukturänderungen werden besprochen. Die in diesem Abschnitt besprochene Wärmebehandlung besteht in einem Erhitzen über den krit. Bereich. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 305 bis 317. Dayton [Ohio], Air Corps, War Dep., Wright Field.) WILKE.

J. B. Mudge und **F. E. Cooney**, *Qualitätsbestimmung von wärmebehandeltem Schnelldrehstahl mittels der Fräsmaschine*. Durch genaue Festlegung aller Abmessungen wurden die Variablen möglichst konstant gehalten. Folgende Schlußfolgerungen lassen sich aus den Verss. ziehen: Schneiden desselben Stahles, die nach derselben Methode gehärtet sind, ergeben Werte innerhalb Grenzen, die für Untersuchungszwecke genügend dicht beieinander liegen. Es konnten keine gegossenen Stücke gefunden werden, die mit Schnelldrehstählen geeigneter Behandlung vergleichbare Resultate

gaben. Auch Schneiden, die durch patentierte oder Salzbadverff. gehärtet waren, gaben keine vergleichbaren Resultate mit nach der offenen Feuermethode gehärteten Schnelldrehstählen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 221—39. Chicago, Western Electric Co.)

WILKE.

W. M. Corse, *Ein Rückblick über Metalle*. Die letzten 25 Jahre der Nichtteisenmetallurgie. (Metal Ind. [New York] 26. 14—17.)

WILKE.

W. R. Ingalls, *Pyrometallurgie-Zink*. Tendenzen der amerikanischen Werke u. Verbesserungen im Jahre 1927. (Engin. Mining Journ. 125. 124.)

WILKE.

Stephen S. Tuthill, *Die Zinknomenklatur*. Ein weiterer Beitrag unter Berücksichtigung der amerikanischen Nomenklatur. (Metal Ind. [London] 32. 112. American Zinc Inst., Inc., New York [N. Y.].)

WILKE.

P. Schwerber, *Die Verarbeitung von Blei zu Folien, Kapseln und Tuben*. Es wird die Herst. von Pb-Kapseln u. -Tuben beschrieben: Das Pb wird gegossen, gewalzt, u. zwar in endlosen Folienbändern, durch Aufwalzen von Sn verzinkt u. maschinell zu Kapseln u. Tuben verformt. (Metall-Wirtschaft 7. 197—98. Frankfurt a. M.) LÜDER.

H. Schneiderhöhn, *Geochemie des Bleis und die Bleierzlagerstätten der Welt*. Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Arten von Pb-Erzlagerstätten der Welt. Der überwiegende Teil ist magmat. Art, so daß die Pb-Produktion von 1913 zu 98% aus solchen Lagerstätten stammte. (Metall-Wirtschaft 7. 191—96. Freiburg i. Br.)

LÜDER.

E. H. Robie, *Pyrometallurgie-Blei und Kupfer*. Die im Jahre 1927 erfolgten Verbesserungen, Fortschritte, neu errichtete Fabriken usw. werden besprochen. (Engin. Mining Journ. 125. 122—23.)

WILKE.

F. A. Westbrook, *Das Ziehen von Kupferdraht*. Beschreibung des Werkes der Habirshaw Wire and Cable Corp. in Yonkers, N. Y., mit Fabriksbildern. (Metal Ind. [New York] 26. 1—3.)

WILKE.

Henry S. Mackay, *Die neue elektrolytische Kupferfabrik der Mount Elliott Co.* Die Einrichtung u. Arbeitsweise dieser in Australien gelegenen Fabrik wird beschrieben. (Engin. Mining Journ. 125. 52—53. Los Angeles [Calif.].)

WILKE.

Franz Kroll, *Kupferland Katanga*. Die Hüttenerze haben etwa folgende Zus.: 28—78% SiO₂, 4—16% Fe₂O₃, 4—13% Al₂O₃, 2—19% MgO, 0,3—1,5% MnO, bis 5% CaO, Spuren As₂O₃, 0,3—1% S, 1—4,5% CO₂, 2,5—9% gebundenes W., 0—9% CoO, 0,5—1% H₂SO₄, 0,1% PbO, kein NiO u. 3—25% CuO. Das Vorkommen, der Abbau, die Aufbereitung (Zerkleinerungsanlage u. Naßaufbereitung) usw. werden kurz wiedergegeben. (Metall u. Erz 25. 49—53. Brüssel.)

WILKE.

—, *Eine neue Anwendung des Nickels*. Es wird auf die Verwendung des Ni im Gußeisen hingewiesen, eine Neuerung, die sich in den Ver. Staaten durchsetzt. (Science et Ind. 11. Nr. 167. 59—60.)

WILKE.

—, *Kupfer-Nickel-Röhren*. Ein Besuch der Kingston-Werke von Messrs. Allen Everitt and Sons, Ltd., bei Smethwick in der Nähe von Birmingham, die Kupfer-Nickelkondensatorröhren herstellen, wird beschrieben. Die 80:20 Cu-Ni-Legierung des Werkes „AESuper Nickel“ hat sich für Kondensatorröhren hervorragend bewährt, neuerdings wird noch eine Ni-reichere Legierung (70:30) verarbeitet u. hat sich auf Schiffen eingeführt. An Hand von Abb. wird die Herst. dieser Röhren beschrieben. (Metal Ind. [London] 32. 131—34.)

WILKE.

W. T. Griffiths, *Einige interessante Eigenschaften von Nickellegierungen*. Eine zusammenfassende Darst. des Bekannten. (Chem. Age 18. 98—99. Mond Nickel Co.) W.

C. Grard und J. Viley, *Über die Wärmeleitfähigkeit der Leichtlegierungen*. Untersucht wurde Al mit 12% Cu u. Al mit 13% Si in gegossenem Zustande, Mg mit 4% Cu gegossen u. geschmiedet, Mg mit 4% Cu u. 2% Al u. Mg mit 2% Cu u. 4% Al geschmiedet. Für Kolben von Flugzeugmotoren findet heute die Al-Legierung mit 12% Cu vorwiegende Verwendung. Aus den Verss. geht hervor, daß die geschmiedete Mg-Legierung mit 4% Cu höhere mechan. u. therm. Werte besitzt als die genannte Al-Legierung u. daß sie die günstigen Werte aber nur durch die Schmiedearbeit erreicht. Die untersuchten ternären Legierungen eignen sich für Stücke, die in einer weniger ausgedehnten Wärmezone arbeiten, wie z. B. für Gehäuse. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 856—58.)

KALPERS.

Robert J. Anderson, *Kolben aus Aluminiumlegierungen für Ölfeuerungsmaschinen*. Gußeisen u. Al-Legierungen werden als Kolbenmaterial für Ölfeuerungsmaschinen verglichen u. die wesentlichen Anforderungen, die an solche Kolben gestellt werden, besprochen. Die Prüfung des Materials hat sich auf die üblichen Eigg. zu erstrecken;

endgültig ausschlaggebend ist jedoch erst die Leistung im prakt. Gebrauch. Al-Kolben sind denen aus Gußeisen entschieden vorzuziehen. (Metall-Wirtschaft 7. 167—73. Fairmont [U. S. A.] LÜDER.

F. Wintermeyer, *Der heutige Stand der Werkstoffprüfung durch Röntgenstrahlen*. Die Unters. der Werkstoffe durch Röntgenstrahlen ist in mancher Beziehung der Unters. auf mechan. Wege überlegen. Wegen ihrer kostspieligen Arbeitsweise kommt jedoch dieses Arbeitsverf. nur bei Stücken von besonderem Wert oder besonderer Bedeutung in Frage. Vf. behandelt die wissenschaftlichen Grundlagen der Röntgenstrahlenunters., ihre prakt. Ausgestaltung u. die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten für die Unters. von Kesselblechen, Gußstücken, Schweißnähten. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 95—97.) KALPERS.

Albert Roux, *Untersuchung der Schweißungen durch magnetische Spektre*. Zweck der Unters. war, den Einfluß von Innenfehlern einer Stahlmasse auf das magnet. Spektrum festzustellen. Ist die Schweißung fehlerfrei, so ist das Spektrum das gleiche wie auf einer Stahlplatte von konstanter Dicke: Die Linien der Feilspäne der Vers.-Anordnung sind fortlaufend. Unterbrechungen im Metallinnern dagegen werden mit Hilfe des magnet. Spektrums durch eine Anhäufung der Feilspäne zum Ausdruck gebracht. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 859—61.) KALPERS.

P. Ludwik, *Die Bedeutung räumlicher Spannungszustände für die Werkstoffprüfung*. Für den Druck- u. Zugvers., sowie für Wärme-, Guß-, Schwind- u. Reckspannungen wird gezeigt, daß auftretende Erscheinungen oft erst verständlich werden, wenn die Beanspruchung räumlich aufgefaßt wird. Zug- u. Drehungsvers. mit Messing u. Tombak sprechen dafür, daß die Fließgefahr durch die Gestaltänderungsenergie bestimmt wird. Die oft hohe Kerbsprödigkeit von Stoffen, die im Zugvers. große Dehnbarkeit zeigen, ist auf das Auftreten einer dreiachsigen Zugbeanspruchung an der Kerbstelle u. auf den Einfluß der Formänderungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Die bei oftmals wechselnder Beanspruchung durch Kerben verursachte Brüchigkeit wird dadurch hervorgerufen, daß die Wechselbeanspruchung bei Überschreitung der Ermüdungsgrenze eine allmähliche Gitterlockerung im Kerbengrunde bewirkt. (Arch. Eisenhüttenwesen 1. 537—42. Wien.) WILKE.

Harry S. George, *Beleuchtung für die metallographische Mikroskopie*. Vf. diskutiert die Vorteile kon. Beleuchtung für die metallograph. Mikroskopie u. beschreibt eine geeignete Beleuchtungsvorr. (Journ. opt. Soc. America 15 [1927]. 295—304. Union Carbide and Carbon Res. Lab.) LESZYNSKI.

Kotarô Honda und **Kinnoskô Takahasi**, *Die quantitative Messung der Schneidwirkung von Messern*. Vff. konstruierten eine Prüfmaschine, um die Schärfe von Messern u. Schwertern quantitativ zu messen. Unter den verschiedenen C-Stählen gab ein solcher mit 1,30% C die besten Werte. Ein Geh. von 1% Cr oder W oder 0,5% Mo setzt sowohl die Schärfe als auch die Lebensdauer der Messer herauf. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 755—73. Sendai [Japan].) LÜDER.

Franz Roll, *Beitrag zur Streuung der Biegeprobe als Gußeisenprüfungsart*. Um die Streuungen bei der Biegeprobe von Gußeisen zu erklären, führte Vf. eine Reihe von Vers. aus, die sich auf Prüfung des Gefüges, der Härte u. auf die Klanganalyse der betreffenden Proben erstreckten. (Gießerei-Ztg. 25. 114—19. Mannheim.) LÜ.

A. Pomp, *Das Verhalten von Stahl gegenüber Dauerbelastungen bei erhöhten Temperaturen*. Um das Verh. von Stahl gegen Dauerbelastungen zu prüfen, wurde bei verschiedenen Belastungsstufen die Dehnung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Für die Praxis eignet sich diese Prüfung wegen der Länge der benötigten Zeit nicht. Vf. hat jedoch festgestellt, daß ein Material für eine bestimmte Belastung genügende Dauerstandfestigkeit besitzt, wenn die Dehnungsgeschwindigkeit in der 3. bis 6. Stde. nach Aufbringen der Belastung nicht mehr als 0,001% beträgt. Die Vers. wurden auch auf höhere Temp. ausgedehnt. (Chem. Fabrik 1928. 53—54. Düsseldorf.) LÜ.

Erich Siebel, *Technische Stauchprobleme*. (Vgl. C. 1927. II. 325.) Es ist möglich, qualitative Aufschlüsse über die Beanspruchungsverhältnisse bei den techn. Stauchverf. durch die Unters. des Beanspruchungszustandes bei rein elast. Formänderung u. durch Beobachtung der Fließerscheinungen zu gewinnen. Es werden dann n. Stauchung, Stauchung nach dem Kegelstauchverf., Reckschmieden, Walzen u. Querstauchung von Rundmaterial besprochen. (Arch. Eisenhüttenwesen 1. 543—48. Düsseldorf.) WILKE.

M. Schied, *Ausschuß bei dünnwandigem Messingguß, dessen Ursachen und Beseitigung*. Vf. erläutert an Hand von prakt. Erfahrungen, welche Ursachen u. Fehler — schlechtes Formmaterial, unsachgemäße Formherst. u. mangelhafte Gieß-

platten — bei dünnwandigem Messingnaßguß Ausschluß hervorrufen. (Gießerei-Ztg. 25. 87—89. Flensburg.) LÜDER.

W. Hoffmann, *Auftragsschweißung (Schmelzschweißung)*. Die elektr. Auftragschweißung von Fe u. Stahl wird beschrieben. Von besonderer Wichtigkeit ist die Beschaffenheit des Zusatzmaterials. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 215—18. Düsseldorf.) LÜDER.

R. R. Clarke, *Die Grundlagen der Messinggießpraxis*. 13. u. 14. Mitt. (12. vgl. C. 1928. I. 577.) Es werden behandelt: richtiges Stampfen der Gießformen, die Formgase u. ihr Ursprung u. das Bindevermögen des Sandes. (Metal Ind. [New York] 25 [1927]. 455—56. 493—94; Metal Ind. [London] 31 [1927]. 582—83. 32. 157—59.) WILKE.

Thomas F. Russell, *Die allgemeine Lage des Spritzgusses*. Nach einer Definition des Wortes Spritzguß u. einer kurzen geschichtlichen Einleitung werden die Abmessungen der Formen u. die zum Spritzguß zu benutzenden Legierungen besprochen, so die Legierung mit Sn u. Pb als Grundmetall, mit Zn, Mg, Al, Cu u. Fe als hauptsächlichsten Bestandteil. Zum Schluß wird auf die Vorteile dieses Verf., besonders den Fortfall der Bearbeitungskosten, hingewiesen. (Metal Ind. [London] 32. 5—7. 109—11.) WILKE.

John B. C. Kershaw, *Die Wiedergewinnung und Nutzbarmachung der Nichteisenabfälle in der Hütte und Gießerei*. Die verschiedensten Abfälle von Al, Messing, Sn (Tetrachloridverf., elektrolyt. Wiedergewinnung u. Gewinnung aus Schlackenhaldden), Zn u. die verbrauchten Beizen werden besprochen. (Metal Ind. [London] 32. 87—88. 137—39.) WILKE.

W. Pfanhauser, *Das Bosseverfahren beim Verchromen*. (Metal Ind. [New York] 26. 28—29. — C. 1927. II. 1510.) WILKE.

Richard Schneidewind, *Patente über Verchromen. Ein Auszug aus den veröffentlichten Patenten, die von der elektrolytischen Verchromung handeln*. (Metal Ind. [London] 32. 89—92. 140. — C. 1928. I. 969.) WILKE.

—, *Metallemaillierung mit Hilfe automatisch kontrollierter Fördermittel*. Eine Beschreibung der Einrichtung des neuen Werkes der Louisville Enameled Products Co., Louisville [Ky.] an Hand verschiedener Abb. (Iron Age 121. 264—67.) WILKE.

William Blum, *Fortschritt im Elektroplattieren*. Die letzten 25 Jahre werden besprochen. (Metal Ind. [New York] 26. 25—27. Bureau of Standards.) WILKE.

Otto Haehnel, *Bleikabelkorrosionen*. Vf. beschreibt die verschiedenen Arten von Korrosion, wie sie an Pb-Kabeln auftreten, u. ihre Ursachen, nämlich: das Brüchigwerden infolge von Erschütterungen, die chem. Korrosion durch Einw. von O₂ u. Feuchtigkeit (vom Vf. Selbstkorrosion genannt), u. die elektrolyt. Wrkg. durch vagabundierende Ströme. (Metall-Wirtschaft 7. 196—97. Berlin-Charlottenburg.) LÜ.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Deutschland, *Behandlung von Erzen*. Erze werden, zweckmäßig in einer drehbaren Dwight-Lloyd-Vorr., welche eine Anzahl getrennter Heizkammern u. darunter angeordneter Luft- oder Sauerstoffzuführungskammern, sowie eine geringere Anzahl in der Mitte des Ofens angeordneter Kammern enthält, welche die vorher erwähnten Luft- bzw. Sauerstoffzuführungskammern versorgen, geröstet. Die Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr wird in der Art genau geregelt, daß zunächst nur die zur Verbrennung des vorhandenen Schwefels oder Kohle u. zum schnellen Sintern u. Verflüchtigen leicht verdampfbarer Stoffe nötige Luft bzw. O₂ zugeführt wird. Nach vollständiger Verbrennung usw. wird die Luftzufuhr zwecks rascher Abkühlung vorübergehend verstärkt, dann vermindert u. schließlich ganz abgestellt. Die zur Abkühlung verwendete Luft wird den in der Verbrennungszone befindlichen Erzen zugeführt. (F. P. 629 817 vom 4/2. 1927, ausg. 17/11. 1927. D. Prior. 27/3. 1926.) KÜHLING.

Barnett L. George, Salt Lake City, V. St. A., *Schaumerzeugungsmittel für das Schaumschwimmverfahren*. Wasserhaltige oder mit geringen Wassermengen versetzte Teeröle werden zwecks Bindung vorhandener Säuren in der Hitze mit Ätzalkali u. gleichzeitig oder anschließend mit Schwefel behandelt. Zweckmäßig erhitzt man die Öle in einem Kolben mit aufgesetztem Kühler auf etwas mehr als 100°, wobei das vorhandene W. dest., im Kühler verdichtet wird u. unterhalb des Kühlers angeordnetes festes Ätzalkali allmählich löst, worauf Schwefel zugefügt u. über den F. des letzteren erhitzt wird. (A. P. 1 647 793 vom 8/3. 1924, ausg. 1/11. 1927.) KÜHLING.

Ridsdale Ellis, Oak Park, V. St. A., *Schaumschwimmverfahren*. Kupfer, besonders in Form von Carbonat oder Sulfid, enthaltende Erze werden in üblicher Weise mittels Säure oder saurer Salze ausgelaugt, vom Ungel. getrennt, die Lsg. mit schwamm-

förmigem Fe behandelt u. das in Lsg. gegangene Fe mittels bas. Stoffe, besonders Ca(OH)₂ gefällt. Die Erzeugnisse werden nach Zusatz eines festen oder fl. oder unter Durchleiten eines gasförmigen Oxydationsmittels dem Schaumschwimmverf. unterworfen, wobei das Cu in größerer Menge übergeht als bei Abwesenheit oxydierender Agenzien. (A. P. 1 657 666 vom 29/7. 1925, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

Hampus Gustaf Emrik Cornelius, Stockholm, *Metalle und Legierungen*. (Schwz. P. 122 116 vom 17/11. 1925, ausg. 1/9. 1927. Schwed. Prior. 19/11. 1924. — C. 1926. I. 3572 [E. P. 243 353].) KÜHLING.

Paul Gredt, Luxemburg, *Brikettieren von angereicherten Eisenerzen*. Die zerkleinerten Konzentrate werden mit Koks- oder Kohlenstaub oder -pulver u. einer Mischung von reduziertem u. gemahlenem Konzentrat u. einem Oxydationsmittel, einem Salz oder einer salzbildenden Verb., wie HCl, gemischt u. gepreßt. (F. P. 630 926 vom 15/3. 1927, ausg. 12/12. 1927. Luxemburg. Prior. 16/2. 1927.) KÜHLING.

H. J. van Royen, Hoerde, *Reines Eisen*. Geschmolzenes Fe wird im Konverter oder offenen Herd in üblicher Weise gereinigt, gegebenenfalls mit einer frischen Schlacke bedeckt, verblasen, bis der Kohlenstoff nach Möglichkeit entfernt ist, u. dann mit einem reduzierenden, nicht kohlendendem Gas oder Gasgemisch behandelt, welches bei seiner Oxydation keine Volumenveränderung erfährt, z. B. mit einer Mischung von CO, CO₂ u. N₂ in geeigneten Mengenverhältnissen oder einer Mischung von SO₂ u. N₂. Das erzeugte reine Fe dient zur Herst. von Stahl oder Stahlegierungen u. kann mittels durch das Metallbad geleiteter geeigneter Gase oder Dämpfe, z. B. von Grenzkohlenwasserstoffen, gekühlt werden. (E. PP. 282 365 u. 282 366 [Zus.-Pat.] vom 26/11. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 14/12. u. 15/12. 1926.) KÜHLING.

Victor Demmer, Deutschland, *Nacherhitzen von Metallen*, besonders Eisen u. Stahl. Die nachzuerhitzenden Metalle werden in dünnes Eisenblech eingeschlossen, welches bis auf ein enges, dem Austritt von Luft dienendes Rohr luftdicht verschlossen ist. Dieses Rohr wird nach beendeter Nacherhitzung zugeschmolzen. Oxydation während des Abkühlens wird vermieden. (F. P. 630 978 vom 14/3. 1927, ausg. 12/12. 1927. D. Prior. 31/3. 1926.) KÜHLING.

Yoshiatsu Kamishima, China, *Legierungen*, bestehend aus Fe als Hauptbestandteil, 1—12% Ni, 7—20% Cr u. 1—6% Si. Die Legierungen sind rostbeständig, besitzen hohen elektr. Widerstand u. lassen sich leicht verarbeiten. (F. P. 629 697 vom 23/2. 1927, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

A. L. Feild, New York, *Rostfreies Eisen*. Einem Eisenbad wird kohlenstoffreiches Ferrochrom zugesetzt u. der Gehalt an C vermindert durch Einw. von Eisenerz oder, vorzugsweise, Walzenzunder. Dabei geht Cr in die Schlacke über. Der größere Teil dieses Cr wird in das Bad zurückgeführt durch anschließende Behandlung der Schlacke mit einem kohlenstoffreichen Reduktionsmittel, wie Ferrosilicium, u. einem bas. Stoff, wie CaO. Das Bad wird schließlich durch Zusatz von Fe oder kohlenstoffarmem Ferrochrom auf einen Gehalt von 12—18% Cr u. 0,07—0,17% C gebracht. (E. P. 282 387 vom 10/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 18/12. 1926.) KÜHLING.

National Malleable & Steel Castings Co., Cleveland, übert. von: **H. A. Schwartz**, Cleveland Heights, V. St. A., *Schmiedbares Gußeisen*. Das gegossene Metall wird, wenn es noch eine oberhalb des krit. Punktes liegende Temp. besitzt oder auf eine solche Temp. wieder erhitzt worden ist, mit einer Geschwindigkeit von mindestens 5° je Sek. auf gewöhnliche Temp. oder eine Temp. von etwa 200—300° abgekühlt. Hierauf wird auf eine Temp. oberhalb des krit. Punktes, z. B. auf 900° erhitzt, bei dieser Temp. bis zur Zers. des Zementits erhalten, dann auf eine etwas unterhalb des krit. Punktes liegende Temp. abgekühlt, etwa 30 Stdn. auf dieser Temp. erhalten u. dann in beliebiger Weise auf gewöhnliche Temp. abgekühlt. (E. P. 282 671 vom 16/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 23/12. 1926.) KÜHLING.

Granular Iron Co., Michigan, V. St. A., übert. von: **Joseph Kent Smith**, Worksp., England, *Stahlerstellung*. (A. P. 1 651 638 vom 10/1. 1925, ausg. 6/12. 1927. — C. 1926. I. 3100. 3101 [E. PP. 245 715/6].) KÜHLING.

Remy-Stahlwerke Stahlschmidt & Co. G. m. b. H., Deutschland, *Edelstähle*. Die Stähle enthalten Ta, gegebenenfalls neben Metallen der Chromgruppe. Der Geh. an Ta schwankt zwischen 0,5 u. 50%. Die Legierungen besitzen große Härte u. Festigkeit, widerstehen Säuren u. Feuer u. bilden gegebenenfalls Magnete von großer Permanenz. (F. P. 629 931 vom 28/2. 1927, ausg. 19/11. 1927.) KÜHLING.

Granular Iron Co., V. St. A., *Edelstähle*. Zur Herst. der Stähle, z. B. Chromnickel-, Chromvanadin- usw. -stähle, dient Fe, welches aus seinen Erzen in fester Form

dadurch gewonnen worden ist, daß die Erze in beliebigen metallurg. Öfen unter Luftabschluß auf die zur Red. erforderliche Temp. erhitzt, mit dem Reduktionsmittel versetzt u. unter Zufuhr von nur so viel Luft, als zur Erzeugung der nötigen Hitze gebraucht wird, geglüht u. die Erzeugnisse unter Luftabschluß abgekühlt werden. (F. P. 630 379 vom 31/12. 1926, ausg. 1/12. 1927. A. Prior. 2/1. 1926.) KÜHLING.

Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri Norsk Industri-Hypotekbank, Oslo (Erfinder: **O. Ravner**), *Verdichten von Zinkdämpfen*. (Schwed. P. 59 945 vom 11/3. 1921, ausg. 1/12. 1925. N. Prior. 13/3. 1920. — C. 1922. II. 697.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Ges., Akt.-Ges., Deutschland, *Brikettieren feinkörniger Zinnerze*. Zwecks Erleichterung des Ausschmelzens von Sn aus feinkörnigen Zinnerzen werden diese unter Mitverwendung von etwa 10% SnO₂ u. gegebenenfalls passenden Mengen von Ca(OH)₂ oder Zellstoffablauge zu Briketts gepreßt. (F. P. 629 916 vom 28/2. 1927, ausg. 19/11. 1927. D. Prior. 9/8. 1926.) KÜHLING.

Joseph Vercurysse, François Pomiankowski und Eugène Marnette, Belgien, *Kupferlegierungen*. Cu wird mit anderen Metallen bei hohen Temp. u. Ggw. von Metallsalzen oder anorgan. Säuren (D. Ref.) verschmolzen. Die Erzeugnisse sollen säurefest u. leicht verarbeitbar sein. (F. P. 629 924 vom 28/2. 1927, ausg. 19/11. 1927. Bg. Prior. 5/3. 1926.) KÜHLING.

Lohmann Metall G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **H. Lohmann**), *Harte Werkzeuge*. (Schwed. P. 60 037 vom 31/3. 1921, ausg. 29/12. 1925. D. Prior. 7/12. 1918. — C. 1921. II. 899 [E. P. 157 769].) KÜHLING.

American Magnesium Corp., übert. von: **Harold H. Osborne**, Niagara Falls, V. St. A., *Schmelzen von Magnesium*. Auf die Oberfläche des zweckmäßig in ziemlich dicht schließenden Gefäßen zu schmelzenden Mg wird eine Schicht Glycerin gebreitet u. das bei gelegentlichem Öffnen des Gefäßes verdampfte Glycerin ersetzt. Durch die Maßnahme wird die Bldg. von MgO bzw. Mg₃N₂ beim Schmelzen des Metalles verhindert. (A. P. 1 657 693 vom 27/10. 1922, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

National Metal and Chemical Bank Ltd., London, *Aufschließen von Titanerzen mit Oleum*. (Aust. P. 4224/1926 vom 12/10. 1927, ausg. 3/11. 1927.) KAUSCH.

J. W. Mellor, Stoke-on-Trent, *Platinggewinnung*. Fein verteiltes platinführendes Erz wird mit geschmolzenem, gegebenenfalls geringe Mengen eines Alkali- oder Erdalkalimetalls enthaltendem Pb verrührt oder in das geschmolzene Pb usw. mittels oxydfreier Gase eingeblasen. Gangart u. andere ungelöste Anteile sammeln sich an der Oberfläche des Bades u. werden abgeschöpft o. dgl. Aus der platinhaltigen Schmelze wird Pt durch Abstreifen des Pb gewonnen. (E. P. 282 543 vom 18/11. 1926, ausg. 19/1. 1928.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Walter Friedrich**, Niederschöneweide, *Legierungen*. (A. P. 1 645 098 vom 12/4. 1924, ausg. 11/10. 1927. D. Prior. 14/6. 1923. — C. 1925. I. 770 [D. R. P. 405 148].) KÜHLING.

Electro Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Michael G. Corson**, Jackson Heights, V. St. A., *Säurebeständige Legierungen*. Die Legierungen bestehen aus 35—55% Mn, Cu u. gegebenenfalls geringen Mengen von Sn, Zn, Ni, Fe u. C, sie werden zweckmäßig bei Temp. oberhalb 750° geglüht u. abgeschreckt. (A. P. 1 657 957 vom 13/4. 1926, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

Hugo Lohmann, Berlin-Johannisthal, *Harte Metalllegierungen*. (A. P. 1 652 027 vom 26/8. 1921, ausg. 6/12. 1927. D. Prior. 7/12. 1918. — C. 1921. II. 899 [E. P. 157 769].) KÜHLING.

Western Electric Co. Inc., V. St. A., *Magnetische Legierungen*. Die Legierungen bestehen aus 5—80% Co, 10—81% Ni, 10—45% Fe u. gegebenenfalls geringen Mengen Cr, Mn o. dgl. Sie werden einer Hitzebehandlung unterworfen, bei welcher sie, je nach ihrer Zus. auf Temp. zwischen 725 u. 1100° erhitzt, einige Zeit auf diesen Temp. erhalten u. dann mit verschiedener, ebenfalls von der Zus. der Legierungen abhängiger Geschwindigkeit abgekühlt werden. Die Erzeugnisse besitzen außerordentlich konstante Permeabilität bei hoher Anfangspermeabilität u. sehr geringer Hysterisis. (F. P. 630 695 vom 4/8. 1926, ausg. 7/12. 1927. A. Prior. 5/8. 1925.) KÜHLING.

Eugen Piwowarsky und Paul Oberhoffer, Deutschland, *Legierungen*. (F. P. 631 014 vom 17/3. 1927, ausg. 13/12. 1927. D. Prior. 18/3. 1926. — C. 1927. II. 499.) KÜHLING.

Whitehead Brothers Co., New York, übert. von: **Henry B. Hanley**, Rochester, V. St. A., *Künstlicher Formsand*. Etwa 90% Sand werden mit etwa 5% Bentonit u. zweckmäßig etwa 5% Ton gemischt. Die Erzeugnisse sind formbeständig, wider-

stehen den hohen Temp. der gegossenen Metalle u. gewähren Gasen u. Dämpfen freien Durchtritt. (A. P. 1 657 573 vom 1/7. 1924, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

W. E. Watkins, New York, *Metallüberzüge auf Metallen*. Das Grundmetall wird mit der Mischung des fein verteilten Überzugsmetalls oder einer reduzierbaren Verb. dieses Metalls mit einem Red.-Mittel bedeckt u. das Ganze durch einen geeigneten Ofen geführt, wobei sich eine festhaftende Schicht des Überzugsmetalls auf dem Träger u. über dem Überzug eine aus dem Oxyd des Trägermetalls bestehende Schicht bildet, welche gegebenenfalls entfernt wird. Z. B. bringt man eine Mischung von Kupferpulver u. Asphalt auf ein Eisenblech durch Zerstäuben auf, erhitzt u. entfernt die über dem entstandenen Kupferüberzug gebildete Schicht von Fe₂O₃ durch Beizen. (E. P. 232 624 vom 5/7. 1927. Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 24/12. 1926.) KÜHLING.

International General Electric Co., Inc., New York (Erfinder: **W. E. Ruder**), *Oberflächenbehandlung von Metallen*. (Schwed. P. 59 846 vom 18/5. 1920, ausg. 10/11. 1925. A. Prior. 10/7. 1918. — C. 1923. IV. 22.) KÜHLING.

International General Electric Co. Inc., New York (Erfinder: **C. Dantsigen**), *Oberflächenbehandlung von Metallen*. (Schwed. P. 59 847 vom 30/10. 1920, ausg. 10/11. 1925. A. Prior. 1/11. 1919. — C. 1922. IV. 496.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Elektrolytische Erzeugung von Metallbelägen*. Es werden schmelzfl. Elektrolyte verwendet, deren F. wenigstens 100° unter dem F. des Trägermetalls liegt, z. B. Borate, Sulfate, Bisulfate, Silicate, Cyanide von Alkalien o. dgl., in denen gegebenenfalls eine geeignete Verb. des niederzuschlagenden Metalls, z. B. Cr₂O₃ oder Ni₂O₃, oder zwecks Erzeugung legierter Beläge, mehrere solcher Verbb. gel. werden. Durch Steigerung der Stromdichte kann man auch B, Si o. dgl. aus den Flußmitteln niederschlagen, durch öfteres Ändern der Stromdichte oder Stromrichtung sehr feinkörnige Beläge erzielen. Als Anoden oder Hilfsanoden können Barren der Belagsmetalle verwendet werden. (F. P. 631 193 vom 21/3. 1927, ausg. 15/12. 1927. D. Prior. 1/4., 16/8., 31/8. 1926 u. 14/1. 1927.) KÜ.

[russ.] **Kongreß der Chemischen Industrie Moskau**, Die autogene Bearbeitung der Metalle in der U. d. S. S. R. Moskau, Leningrad: „Promisdat“ 1927. (197 S.) Rbl. 3.—.

[russ.] **Technische Hochschule Moskau**, Diskussion des Schmelzdiagramms der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Unt. d. Red. v. A. Simin. Liefg. 1. Der Abkühlungsprozeß. Moskau: Selbstverlag 1927. (32 S.) Rbl. 0,60.

IX. Organische Präparate.

M. Jacqué und L. Jacqué, *Phosgen*. Ausführlicher Bericht über die Fabrikation des Phosgens mit Abbildungen u. Diagrammen. (Chim. et Ind. 19. 24—38.) LB.

E. A. Mauersberger, *Die Theobrominfabrikation*. Überblick über die Methoden der Theobrominextraktion, der Alkoholmethoden, der Wassermethoden, sowie über die Herst. u. Verwendung des Reintheobromins. (Chem.-Ztg. 52. 89—90. Amsterdam.) SIE.

Albert Verley, Frankreich, *Allgemeine Methode zur Einführung von Alkylradikalen in den aromatischen Kern*, dad. gek., daß man auf den arom. Kern eine Alkylschwefelsäure nach Hinzufügung von Schwefelsäuremonohydrat einwirken läßt, die weder W. noch Pyroschwefelsäure enthält. Die Alkylschwefelsäure wird im Entstehungszustande angewandt, indem man den arom. Körper u. den Alkohol in Ggw. einer Mischung von Schwefelsäuremonohydrat u. Alkalipyrosulfat schüttelt. — Z. B. werden 100 kg eines schwefelsauren Gemisches mit 25% Natriumpyrosulfat, 5 kg Isopropylalkohol, 25 kg Toluol bei 60° eine Stde. geschüttelt. Das Rk.-Prod. wird mit W. behandelt, die obere Schicht dekantiert, gewaschen u. fraktioniert. Man erhält Toluol u. reines Paracymol. — 100 kg 25% ig. Pyrosulfatgemisch, 4,5 kg Methylalkohol u. 5 kg Benzoesäure werden 3—4 Stdn. bei 70° geschüttelt. Man erhält Metatoluylsäure neben dem Methyl ester dieser Säure. (F. P. 632 124 vom 31/3. 1927, ausg. 4/1. 1928.) ULLRICH.

Selden Co., Delaware, V. St. A., *Regenerierung von Katalysatoren*, die bei der katalyt. Oxydation organ. Verbb. bei 200—550° mit Halogenen, Halogenverbb., Säuren u. Säureanhydriden, Ozon oder H₂O₂ unwirksam geworden sind, durch Behandlung mit Gasen, wie SO₂, SO₃, Cl₂, Stickoxyde, Phosgen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. evtl. bei Ggw. von O₂-haltigen Gasen. — 100 Teile Kieselgurkatalysator mit

10 Teilen *Ag-Vanadat* u. 24 Teilen K_2SO_4 , die zur katalyt. Oxydation von *Naphthalin* zu *Phthalsäureanhydrid* bei 340—420° verwendet wurden, werden regeneriert durch Zusatz von SO_2 zu dem *Naphthalin-Luftgemisch* bei der Oxydation oder durch Behandlung der Katalysatormasse zunächst mit Luft u. dann mit SO_2 -haltiger Luft bei 350—500° evtl. unter Zusatz von W.-Dampf oder nach dem Überleiten von Luft durch Behandlung mit SO_2 unterhalb 300° u. darauffolgend mit Luft bei 350—500°. In diesem Beispiel kann SO_2 ersetzt werden durch HNO_3 -Dämpfe oder stickoxydhaltige Gase in Ggw. oder Abwesenheit von Luft oder W.-Dampf bei gewöhnlicher Temp. oder Temp. bis 500°. (E. P. 280 712 vom 26/11. 1926, ausg. 15/12. 1927.) M. F. M.

Compagnie de Produits Chimique et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Hydrierungskatalysatoren*, bestehend aus einem Gemisch von Na- u. K-Metall, wie NaK u. NaK_2 , die wirksamer sind als jedes Metall für sich. — 1000 Teile *Rohnaphthalin* mit einem Katalysator aus 70 Teilen Kieselgur, 27 Teilen Na u. 93 Teilen K bei 15 at u. 230° 2 Stdn. hydriert gehen zu 95% in *Tetrahydro-naphthalin* über. (F. P. 609 786 vom 28/4. 1925, ausg. 24/8. 1926.) M. F. MÜLLER.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Claude S. Hudson**, Trenton, New Jersey, *Gewinnung von geruchlosem Isopropylalkohol*. Der rohe Isopropylalkohol wird mit $CaCl_2$ u. Entfärbungskohle, hierauf mit konz. HCl versetzt u. so lange kräftig verrührt, bis der Brechreiz bewirkende Geruch verschwunden ist. Dann gibt man etwas $SnCl_2$ hinzu, läßt das $CaCl_2$ absitzen, dekantiert den Alkohol ab, erhitzt ihn bis nahe zum Kp., gibt $Ca(OH)_2$ zu, erhitzt weiter u. dest. schließlich den reinen *Isopropylalkohol* ab. (A. P. 1 657 505 vom 28/6. 1921, ausg. 31/1. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

K. E. Stärblom, Lidingö, Schweden, *Herstellung von Diäthyläther*. Äthylalkohol wird in Dampfform bei Temp., die unterhalb denjenigen für die Bldg. von C_2H_4 liegen, über Al-Silicatkatalysatoren, wie Kaolin, geleitet. — Man erhält in der Hauptsache reinen Ä., der sich durch Abkühlen, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Kompression, vom nebenher entstandenen C_2H_4 trennen läßt. (Schwed. P. 60 916 vom 11/6. 1924, ausg. 8/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

General Motors Corp., Detroit, Michigan, übert. von: **George Calingaert**, Cambridge, *Herstellung von Bleialkylverbindungen*. Zu einer Bleinatriumverb. ($PbNa_2$), mit etwa 18% Na-Geh., wird ein Halogenalkyl u. mindestens 33% der theoret. Menge W. zugesetzt. Das Na kann durch andere Metalle, die in geeigneter Weise H_2 entwickeln, ersetzt werden. Die Bleialkylverb. wird durch Dest. gewonnen. (A. P. 1 622 233 vom 17/1. 1924, ausg. 22/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Butyraldehyd* durch Red. von *Crotonaldehyd* mit H_2 in Ggw. eines Ni-Katalysators unter einem nicht 30 at übersteigenden Druck u. einer unter 100° liegenden Temp. Die Red. wird unterbrochen, bevor die Bldg. von Butylalkohol eintreten kann. — Das Rk.-Prod. enthält 74% *Butyraldehyd* u. 12% *Crotonaldehyd*; der Rest ist W. u. höhersiedende Prodd. (E. P. 271 103 vom 13/5. 1927, Auszug veröff. 6/7. 1927. D. Prior. 15/5. 1926.) ULLRICH.

Hermann Suida, Mödling (Österreich), *Herstellung konzentrierter Essigsäure aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem rohem Holzzessig* durch Extraktion mit einem hochsd. Extraktionsm. (vgl. E. P. 230447; C. 1927. II. 501). Das in dem W. enthaltene Extraktionsmittel, z. B. bei Verwendung von Steinkohlenteerkesolen sind 2 $\frac{1}{2}$ % im W. enthalten, wird durch ein niedrigsd. Lösungsm., insbesondere Cl-haltige KW-stoffe, wie Trichloräthylen, $CHCl_3$, CCl_4 , $C_2H_2Cl_2$, in der 1—4-fachen Wassermenge zugesetzt, extrahiert u. durch Dest. getrennt. (E. P. 255 043 vom 21/6. 1926, ausg. 8/9. 1926. Oe. Prior. 13/7. 1925.) M. F. MÜLLER.

Hermann Suida, Mödling (Österreich), *Herstellung konzentrierter Essigsäure aus verdünnter Essigsäure*, die in Dampfform in einer Rieselkolonne durch ein Gemisch eines hochsd. Extraktionsmittels, wie *Steinkohlenteerkesol*, u. eines niedrigsd. Lösungsm., wie *Trichloräthylen*, extrahiert wird. Die mit den Wasserdämpfen abziehenden Dämpfe des niedrigsd. Lösungsm. u. eines Teiles des hochsd. Extraktionsmittels werden durch eine Fraktionskolonne geleitet, wo die Reste des Extraktionsmittels u. ein Teil des W. u. des Lösungsm. kondensiert werden. Das Gemisch aus Lösungsm. u. Extraktionsmittel wird in einem Scheidetrichter von dem W. getrennt u. fließt in die Rieselkolonne zurück. Das W. gelangt in eine k. Waschkolonne u. wird dort durch das aus der zweiten Kolonne übergegangene u. darauf kondensierte niedrigsd. Lösungsm. von den letzten Resten des Extraktionsmittels befreit. Das W. läuft nunmehr fort, während das am

Boden angesammelte Lösungsm. in den Sammelbehälter zurückgepumpt wird. Das in der Verdampfblase befindliche Gemisch von konz. Essigsäure u. hochsd. Extraktionsmittel wird durch Dest. getrennt. (E. P. 255 047 vom 24/6. 1926, Auszug veröff. 8/9. 1926. Oe. Prior. 13/7. 1925. F. P. 618 954 vom 1/7. 1926, ausg. 24/3. 1927. Oe. Prior. 13/7. 1925.)

M. F. MÜLLER.

Hermann Suida, Mödling (Österreich), *Herstellung konzentrierter Essigsäure aus verdünnter Essigsäure*, die in Dampfform in einer beheizten Kolonne mit einem höher sd. Extraktionsmittel, wie *Kreosotöl*, *Kresole* etc., vom W. getrennt wird, das als Dampf zugleich mit etwas Extraktionsöl übergeht. Aus dem wss. Kondensat scheidet sich das Extraktionsmittel z. T. aus. Die im W. gel. Mengen werden durch hochsd. Lösungsm., z. B. *fette Öle*, wie *Olivenöl*, *Sesamöl*, *Rüböl*, *höhere Fettsäuren*, *Olein*, *Ölsäure*, *Mineral- oder Anthracenöle*, in einem Waschturm extrahiert. Das in dem Lösungsmittel enthaltene Extraktionsmittel, sowie die in dem Extraktionsmittel enthaltene konz. Essigsäure werden durch Dest. getrennt. (F. P. 594 961 vom 11/3. 1925, ausg. 24/9. 1925. A. P. 1 624 812 vom 9/2. 1926, ausg. 12/4. 1927. Oe. Prior. 21/2. 1925.)

M. F. MÜLLER.

Verein für Chemische Industrie A.-G., Deutschland, *Gewinnung hochkonzentrierter Essigsäure* aus den Lsgg., die bei der Acetylcelluloseherst. erhalten werden, durch Dest. unter ansteigendem Vakuum bei 90—100° unter teilweiser Ausnutzung der bei der Acetylierung notwendigen hohen Temp. der Lsg. — 500 g einer essigsauren *Celluloseacetatlg.* mit 16% Celluloseacetatgeh. in acetonl. Form wird unter Vakuum bei 90—100° dest. Infolge Abkühlung der Lsg. wird das Vakuum langsam gesteigert, so daß die Dest. lebhaft weiter geht. Wenn die M. 50° erreicht hat, sind ca. 88 g Essigsäure von 92% übergegangen; sie wird darauf wieder auf 90—100° angeheizt, u. der Dest.-Prozeß wird wiederholt. Dabei werden weitere 85 g Essigsäure von 93% erhalten. Aus dem Dest.-Rückstand wird die Acetylcellulose in üblicher Weise gefällt u. ein einwandfreies Prod. erhalten. Die Acetylcellulose kann auch im acetonunl. Stadium verwendet u. abgetrennt werden. (F. P. 631 386 vom 25/3. 1927, ausg. 19/12. 1927. D. Prior. 1/4. 1926.)

M. F. MÜLLER.

Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Herstellung von Chlorsulfosäureacetylchlorid*. 2 Teile 100%ig. H₂SO₄ u. 3 Teile *Trichloräthylen* werden 20 bis 25 Stdn. auf 80—88° am Rückflußkühler erhitzt u. geben dabei SO₃H-CHCl-COCl, das mit W. verseift wird zu *Chlorsulfosäure*, SO₃H-CHCl-COOH. (F. P. 602 395 vom 25/11. 1924, ausg. 17/3. 1926.)

M. F. MÜLLER.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Heym E. Buc**, Roselle (New Jersey), *Herstellung von Estern* aus Säure u. Alkoholen, insbes. *sekundären Alkoholen*, in Ggw. von H₂SO₄ u. eines KW-stoffs als Lösungsm., insbes. *Petroleum-KW-stoffen*. — 25 Teile *sek. Butylalkohol*, 20 Teile *Eisessig*, 1—5 Teile konz. H₂SO₄ u. 53 Teile *Petroleumdestillat* (Kp. oberhalb 300°) werden bei 50—60° unter zeitweisem Umrühren verestert. Dabei wird *Essigsäure-sek.-butylester* erhalten, der von dem Lösungsm. durch Dest. leicht zu trennen ist. In gleicher Weise wird der *Essigsäuremethylpropylcarbinolester* hergestellt. (A. P. 1 651 666 vom 22/12. 1922, ausg. 6/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Darstellung von Äthylidendiacetat*. (D. R. P. 455 583 Kl. 12 o vom 22/11. 1925, ausg. 6/2. 1928. F. Prior. 18/9. 1925. Zus. zu D. R. P. 453 021; C. 1928. I. 583. — C. 1926. II. 1689 [E. P. 252 640].)

SCHOTTLÄNDER.

Christian Van Loon, Dordrecht (Holland), *Umesterung von Triglyceriden untereinander oder mit anderen Estern* in Ggw. von Katalysatoren, wie *aromat.* oder *aliphat.-aromat. Sulfonsäuren*, *Metalle* oder *Metallverbb.* des Cd, Pb, Sn oder Zn, *Alkali-* oder *Erdalkalimetallverbb.* für sich oder gemischt in feinsten Verteilung als Staub oder in Lsg. oder auf einem Träger niedergeschlagen. Dabei wird unter vermindertem Druck oder in Ggw. eines indifferenten Gases gearbeitet. — *Kakaobutter* wird 2 Stdn. lang nach Zusatz von 0,9% *Na-Athylat* auf 200° unter vermindertem Druck erhitzt. Der F. steigt dabei von 31,3° auf 39,7°, Erstarrungspunkt von 27,3° fällt auf 23,2°. — 25 Teile *Tristearin* u. 75 Teile *Sofabohnenöl* werden mit 0,5 Teilen *Zinnhydroxyd* (2 SnO·H₂O) in einer H₂-Atmosphäre 1 Stde. lang bei 225° gerührt. Das Endprod. hat die VZ. 245 (berechnet für Stearinsäureäthylester 180 u. für Laurinsäureäthylester 246). (F. P. 598 039 vom 3/4. 1925, ausg. 4/12. 1925. E. Prior. 30/12. 1924. E. P. 249 916 vom 30/12. 1924, ausg. 29/4. 1926.)

M. F. MÜLLER.

Bhopal Produce Trust Ltd. und William Adolf Fraymouth, Bhopal, Zentral-Indien, Gewinnung von oxalsauren Salzen aus pflanzlichen Stoffen, insbesondere aus der Rinde von *Terminalia arjuna* oder anderen Bäumen, aus *Opuntia* u. anderen Pflanzen. Die getrockneten Prodd. werden zerquetscht oder gemahlen u. mit W. verrührt. Die Oxalsäure wird aus der wss. Lsg. nach dem Abtrennen der groben Verunreinigungen durch Erdalkalihydroxyde oder -Salze, soweit sie nicht als *Ca-Oxalat* vorliegt, ausgefällt u. durch Überleiten über Rinnen, riffelartige oder raue Oberflächen von den Verunreinigungen, die fortgespült werden, getrennt oder nach dem Schaumschwimverf. abgetrennt (vgl. D. R. PP. 417 730 u. 439 465; C. 1926. I. 228 u. 1927. I. 1365). (E. P. 226 287 vom 20/9. 1923, ausg. 15/1. 1925. E. P. 227 925 vom 25/10. 1923, ausg. 19/2. 1925. E. P. 228 994 vom 14/11. 1923, ausg. 12/3. 1925. E. P. 231 211 vom 25/10. 1923, ausg. 23/4. 1925.) M. F. MÜLLER.

Bhopal Produce Trust Ltd. und William Adolf Fraymouth, Bhopal, Zentral-Indien, Gewinnung von Salzen organischer Säuren aus pflanzlichen Stoffen, wie *Tamarinde*, *Opuntiapflanzen*, *Traubentrester* etc. Die Prodd. werden gemahlen, mit W. verrührt u. die Säuren durch Erdalkalihydroxyde oder -Salze ausgefällt u. nach dem Schaumschwimverf. abgetrennt. Es werden erhalten die Erdalkalisalze der *Weinsäure*, *Citronensäure*, *Oxalsäure* etc. (E. P. 227 924 vom 25/10. 1923, ausg. 19/2. 1925.) M. F. MÜLLER.

Société de Stéarinerie et Savonnerie de Lyon, übers. von: Paul Berthon, Lyon, Frankreich, Herstellung von in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslichen Stärkeestern der höheren Fettsäuren. (A. P. 1651 366 vom 6/3. 1923, ausg. 6/12. 1927. F. Prior. 21/12. 1922. — C. 1924. I. 1591.) FRANZ.

A. R. Frank und N. Caro, übers. von: Stickstoffwerke Ges., Berlin, *Blausäure*. CO u. NH₃ enthaltende Gasmischungen, z. B. diese Stoffe enthaltende Industriegase, werden bei Temp. von 700—800° u. gewöhnlichem oder erhöhtem Druck über Oxyde der Erdalkalien oder des Mg, diese Oxyde in der Hitze bildende Verbb. oder über die Cyanamide der genannten Metalle geleitet, welche auch aus den Oxyden zunächst entstehen. Ggw. von Metallen oder Metallverbb., welche katalyt. den Zerfall von NH₃ oder CNH begünstigen, ist zu vermeiden bzw. ihrem Einfluß mittels gasförmiger oder fester Schwefelverbb. oder von W. zu begegnen. (E. P. 282 379 vom 5/12. 1927. Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 17/12. 1926.) KÜHLING.

Felice Bensa, Italien, *Cyanide und Ammoniak*. Zur synthet. Herst. von Cyaniden der Alkalien oder Erdalkalien wird fein gepulverte, aschefreie Kohle mit Alkali- bzw. Erdalkaliverbb., vorzugsweise Oxyden oder Carbonaten, u. gegebenenfalls Oxyden anderer Metalle, wie Fe, Ti, Ni oder Co, gemischt, die Mischungen unter Mitverwendung von Bindemitteln zu kleinen Gebilden, vorzugsweise Hohlzylindern, geformt u. im Stickstoffstrom bei 900—1000° (Alkalien) bzw. 1050—1200° (Erdalkalien) erhitzt. Zwecks Gewinnung von NH₃ werden die Erzeugnisse mit überhitztem Wasserdruckpf behandelt. (F. P. 628 616 vom 15/8. 1926, ausg. 26/10. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schwefelkohlenstoff*. Man ordnet einen Überhitzer für S-Dämpfe in dem die Retorte enthaltenden Ofenraum an. (E. P. 282 049 vom 3/12. 1927, Auszug veröff. 8/2. 1928. Prior. 13/12. 1926. Zus. zu E. P. 237 716; C. 1925. II. 2570 [LEGELER].) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Meiser, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Gewinnung von Harnstoff in kristallisierter Nadelform*, darin bestehend, daß man w. konz. Harnstofflsg. mit weniger als 90% Harnstoffgeh. in Tropfenform zerteilt u. in Luft oder anderen Gasen langsam abkühlen läßt. — Z. B. läßt man in einen 20 m hohen Turm oben eine 70%ig. Harnstofflsg. einlaufen u. zerteilt sie durch eine bekannte Vorr., wie Brausen, Düsen oder rotierende Scheiben, in nicht zu feine Tropfen. Gleichzeitig wird von unten nach oben ein Luft- oder Gasstrom durchgesaugt oder -geblasen u. dieser Strom so geregelt, daß das Ende der Abkühlung der herabfallenden Tropfen erst in der untersten Zone erreicht wird. Gegebenenfalls führt man zu diesem Zweck in der oberen Hälfte angewärmte Luft ein u. erst am unteren Ende des Turmes k. Luft. Um die Teilchen länger schwebend zu halten u. dadurch die Krystallisationszeit zu verlängern, ist es zweckmäßig, der Luft durch tangential Einführung eine kreisende Bewegung zu geben. Bei Benutzung einer niedrigen Kammer an Stelle des hohen Turmes wird die Harnstofflsg. horizontal oder in geeignetem Winkel nach oben so eingespritzt, daß eine möglichst lange Flugbahn entsteht. Die Luftzuführung kann hier leicht durch Einblasen oder durch natürlichen Zug mit Jalousien an der Seite oder unten geregelt werden. Zur Trennung der Krystall-

nadeln von anhaftender Mutterlauge wird der am Boden der Vorr. mehr oder minder dicke angesammelte Brei durch Schnecke, Räumler einer Filtervorr., Schleuder oder Saugtrommel zugeführt. Wurden sehr konz. Harnstofflsgg. benutzt, so kann die feuchte Krystallmasse zur Entfernung der Reste W. unmittelbar in eine Trockenvorr. gebracht werden. Das Verf. ermöglicht eine erhebliche Arbeitersparnis u. vermeidet Rückzerr. zu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. (D. R. P. 455 587 Kl. 12 o vom 20/2. 1926, ausg. 6/2. 1928. E. P. 266 378 vom 19/2. 1927, Auszug veröff. 21/4. 1927. D. Prior. 19/2. 1926. F. P. 628 378 vom 2/2. 1927, ausg. 22/10. 1927. D. Prior. 19/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Herbert Schotte**, Berlin-Wilmersdorf), *Darstellung von Diacylthioharnstoff-S-alkyläthern.* (D. R. P. 456 098 Kl. 12o vom 17/7. 1925, ausg. 16/2. 1928. — C. 1927. II. 1084 [E. P. 255 466].) SCHOTTL.

Grasselli Chemical Co., Cleveland (Ohio), übert. von: **Emil Kline**, Hudson (New York), *Herstellung von substituierten Guanidinen aus Thiocarbaniliden* durch Entschwefelung mit wasserl. Schwormetallsalzen, wie $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 , $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb}$, FeSO_4 , CuCl_2 usw., in Ggw. von NH_3 oder Aminen, wie *Anilin*, *Toluidin* oder *Xylidin*. — 228 Teile *Thiocarbanilid*, 800 Teile 60%ig. Spiritus u. 157,2 Teile 28—29%ig. NH_3 werden auf 45° erwärmt u. 380 Teile fein gepulvertes $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ unter Rühren innerhalb 1½ Stdn. bei 45° zugegeben u. die M. wird darauf 1½ Stdn. bei 70—75° gehalten. Das Prod. wird filtriert u. der Nd. zunächst mit 60%ig. A. bei 50—60° ausgewaschen u. mit kaltem W. nachgewaschen. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wird darauf unter Rühren 1—2 Stdn. im Sieden gehalten; dabei geht das Diphenylguanidinnitrat in Lsg. u. das *Diphenylguanidin* wird daraus durch Natronlauge ausgefällt, filtriert, ausgewaschen u. bei 60° getrocknet. Das erhaltene PbS wird zu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ regeneriert u. mit dem wiedergewonnenen A. für die nächste Charge verwendet. (A. P. 1 648 184 vom 6/10. 1924, ausg. 8/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von substituierten Guanidinen.* Zu dem vorst. Ref. nach A. P. 1 648 184 ist nachzutragen, daß sich Thiocarbanilid für die Darst. von anderen Diarylguanidinen durch andere disubstituierte Thioharnstoffe ersetzen läßt. Arbeitet man bei der Entschwefelung der Diarylthioharnstoffe mit den erwähnten Metallsalzen in Ggw. von entsprechenden primären Aminen, wie *Anilin*, *Toluidin* usw., an Stelle des NH_3 , so lassen sich *Triarylguanidine* gewinnen. (D. R. P. 455 586 Kl. 12o vom 5/2. 1925, ausg. 6/2. 1926. A. Prior. 6/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Edward Bradford Maxted und **Basil Elmley Coke**, Wolverhampton, *Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Aromat. KW-stoffe mit Seitenketten, Halogen oder Nitrogruppen werden in Dampfform mit einem sauerstoffhaltigen Gase, wie Luft etc., bei 280—300° über einen *Metallvanadat-Katalysator*, z. B. Sn-, Bi-, Co-, Pb-Vanadat geleitet. *o*-Chlortoluol geht über in *o*-Chlorbenzoesäure, *p*-Nitrotoluol in *p*-Nitrobenzoesäure, *Nitronaphthalin* in *Nitrophthalsäure*, *Nitroanthracen* in *Nitroanthracinon*. (E. P. 237 688 vom 2/6. 1924, ausg. 21/8. 1925.) M. F. MÜLLER.

Edward Bradford Maxted und **Basil Elmsley Coke**, Wolverhampton, *Oxydation von Alkoholen und Aldehyden* in Dampfform durch Überleiten mit einem sauerstoffhaltigen Gase über einen auf 280—300° erhitzten *Metallvanadat-Katalysator*, z. B. Sn-, Bi-, Co-, Pb-Vanadat. Dabei werden Aldehyde resp. Säuren erhalten. *Äthylalkohol* mit Luft übergeleitet, geht in *Essigsäure*, *Benzylalkohol* oder *Benzaldehyd* in *Benzoessäure* über. Phenole erleiden dabei Zersetzung. (E. P. 238 033 vom 4/6. 1924, ausg. 28/8. 1925.) M. F. MÜLLER.

Johannes Pflieger, Frankfurt a. M. und **August Albert**, München, *Darstellung von Derivaten organischer Arsenverbindungen.* (A. P. 1 653 227 vom 10/6. 1925, ausg. 20/12. 1927. D. Prior. 19/6. 1923. — C. 1927. I. 180 [E. P. 235 864, Schwz. P. 115 872 u. F. P. 30 621 (MARGULIES)].) SCHOTTLÄNDER.

Dow Chemical Co., übert. von: **Edwin O. Barstow**, Midland (Michigan), *Herstellung von Benzoessäure* aus in der Seitenkette substituierten Bzl.-Deriv., wie *Benzylchlorid*, durch Behandlung mit Cl_2 -haltigen Oxydationsmitteln, wie Chlorkalk, Alkalihypochlorit usw., in wss. Lsg. in Ggw. oder Abwesenheit von Kalk bei 90—95° unter Rühren einige Min. lang. Das erhaltene *Ca*-Benzoat wird auf *Benzoessäure* weiter verarbeitet. (A. P. 1 463 190 vom 11/3. 1920, ausg. 31/7. 1923.) M. F. MÜLLER.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres, Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, *Kontinuierliche Herstellung von Estern aus aliphatischen und aromatischen Säuren und Alkoholen*, die ununterbrochen in äquimolekularen Mengen dem Rk.-Gefäß zugeführt werden. Die Rk.-Temp. wird so geregelt, daß der gebildete Ester u. das Rk.-W. fort-

während durch eine Rektifizierkolonne abdestillieren. Bei der Herst. von niedrig sd. Estern, wie *Ameisensäureäthylester*, geht das W. nicht mit dem Ester über, sondern es wird durch zeitweiliges Rektifizieren eines Teiles der Rk.-M. entfernt, während bei höher sd. Estern, wie *Benzoesäurebenzylester* ein indifferentes Lösungsm., wie *Toluol*, zu der Rk.-M. zugesetzt wird, wodurch das W. mit dem Lösungsm. bei verhältnismäßig tiefer Temp. übergeht, z. B. mit Toluol bei 83,5°. Der in der Rk.-M. bleibende höher sd. Ester wird durch zeitweiliges Vakuumrektifikation eines Teiles der Rk.-M. gewonnen. (F. P. 594 580 vom 24/5. 1924, ausg. 15/9. 1925, E. P. 234 458 vom 9/4. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. F. Prior. 24/5. 1924.) M. F. MÜLLER.

Barrett Co., New Jersey, übert. von: **Augustus E. Craver**, Cliffside (New Jersey), *Herstellung von Phthalsäureanhydrid* durch Überleiten von *Naphthalindämpfen* mit einem O₂-haltigen Gase über einen Katalysator bei 450°. Als Katalysator dienen Metalloxyde, u. zwar die Oxyde des V u. eines Metalls der 5. u. 6. Gruppe oder der 6. Gruppe allein des period. Systems, insbes. des V u. Mo oder W, z. B. ist das Gemisch der Oxyde des V u. Mo im Verhältnis 65:35 Gew.-Teilen als Katalysator gut geeignet. (A. P. 1489741 vom 14/2. 1922, ausg. 8/4. 1924.) M. F. Mü.

Selden Co., Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Verfahren zur Durchführung exothermer chemischer Reaktionen*. Zu dem Ref. nach A. P. 1614185 u. F. P. 620253; C. 1927. II. 2108 [SELDEN Co., CANON u. ANDREWS] ist nachzutragen, daß das Verf. vorteilhaft auch bei der Herst. von *Phthalsäureanhydrid* durch Oxydation von *Naphthalin* mit Luft oder O₂, in Ggw. von V-Oxyd als Katalysator, Anwendung finden kann. (E. P. 282 559 vom 10/1. 1927, ausg. 19/1. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck (Erfinder: **W. Eichholz** und **O. Dalmer**), Darmstadt, *Herstellung einer in Öl löslichen Wismutverbindung*. (Schwed. P. 60 235 vom 10/11. 1924, ausg. 16/2. 1926. D. Prior. 13/12. 1923. — C. 1926. I. 2841.) SCHOTTLÄNDER.

Soc. d'Études pour le Camphre de Synthèse, Frankreich, *Herstellung von Pinenchlorhydrat*. Auf die Oberfläche von *Terpentinöl* wird trockenes HCl-Gas geleitet. Das kristallisierte *Pinenchlorhydrat* sinkt zu Boden. (F. P. 621 398 vom 13/1. 1926, ausg. 10/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

Wilhelm Anton Gawalowski und **Leo Samuel Sacharow**, V. St. A., *Herstellung von Pinenchlorhydrat und synthetischem Campher* aus *Pinen*, Kp. 155—162°, durch Behandlung mit HCl bei 0 bis —20° u. durch Oxydation des *Pinenchlorhydrats* mit Oxyden oder Peroxyden von Schwermetallen, z. B. Pb, Mn, Ni, Co, Zn oder Sn, insbesondere FeO₂ u. FeO₃, Eisensäure, in Ggw. von NaHCO₃, Na₂CO₃, Ca(OH)₂ oder CH₃-COOH bei 170—180° u. 15 at Druck zu *Campher*. (F. P. 597 063 vom 17/4. 1925, ausg. 12/11. 1925.) M. F. MÜLLER.

Soc. d'Études pour le Camphre de Synthèse, Frankreich (Seine), *Herstellung von Campher aus Pinenchlorhydrat* durch Behandlung mit Alkali, insbesondere Kalkmilch oder Na₂CO₃ u. CaO u. Oxydation des entstandenen *Camphens* mit Luft. Der *Campher* wird durch mehrstd. Erhitzen mit NaOH oder W. auf 150° Cl₂-frei gemacht u. hat einen F. 170—175°. Ausbeute 80% auf Camphen berechnet. (F. P. 621 399 vom 13/1. 1926, ausg. 10/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

Ange Adida, Frankreich (Seine), *Herstellung von Campher aus Terpentinöl* durch Einw. überschüssiger *Pikrinsäure* in Ggw. eines Lösungsm., wie Benzol, 1/2 Stde. lang auf 120°. — 300 g *d-α-Pinen*, 60 g *Pikrinsäure* u. 90 g *Benzol* werden 1/2 Stde. auf 120° erhitzt; nach dem Abkühlen u. 4 Stdn. Stehen werden 44 g kryst. *Pikrinsäurebornylester* abgetrennt u. aus der Mutterlauge kryst. nach dem Abdest. des Benzols im Vakuum weitere 43 g *Pikrat* u. nach weiterem Eindampfen der Mutterlauge werden noch 5 g *Pikrat* erhalten. Bei Anwendung von 100 g *Pikrinsäure* werden 73 g *Pikrat* u. durch 2. u. 3. Krystallisation weitere 72 g u. 8 g *Pikrat* erhalten. Durch Verseifung des *Pikrats* mit *Natronlauge* wird *Borneol* gewonnen, das bei der Oxydation in *Campher* übergeht. Die 2. u. 3. Krystallisation liefern neben *Borneol* noch *Fenchol*. (F. P. 606 748 vom 20/11. 1925, ausg. 18/6. 1926.) M. F. MÜLLER.

Léon Darrasse, **Étienne Darrasse** und **Lucien Dupont**, Frankreich (Seine), *Herstellung von Campher aus Terpentinöl in Gegenwart eines flüssigen Katalysators*, wie Benzol, Toluol etc., die in größerer Menge zugesetzt werden. — 3—4 Teile *Terpentinöl*, 1 Teil *Oxalsäure* u. 8 Teile eines Benzol-Toluolgemisches werden 6—8 Stdn. auf 110° erhitzt. Aufarbeitung wie im Hauptpatent. Ausbeute 70%. (F. P. 31 386 vom 12/6. 1925, ausg. 28/1. 1927. Zus. zu F. P. 528 445; C. 1922. IV. 248 [E. P. 164357].) M. F. Mü.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Daimler** und **Gerhard Balle**, Höchst a. M.), *Darstellung von höher molekularen Sulfonsäuren*.

(D. R. P. 455 588 Kl. 12 o vom 3/4. 1925, ausg. 6/2. 1928. — C. 1927. II. 2118 [F. P. 613 777].) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., übert. von: **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Herstellung von sauren und neutralen Salzen aromatischer Diazoniumverbindungen mit Naphthalin-1,5-disulfonsäure*. Man setzt entweder die Lsgg. mineralaurer Salze von Diazoniumverb. aus arom. substituierten, jedoch nicht sulfonierten Aminen mit Metallsalzen der Naphthalin-1,5-disulfonsäure um oder läßt auf eine schwach mineralisaure Lsg. der bzgl. Diazoniumverb. die freie Naphthalin-disulfonsäure einwirken. — Man erhält so Verb. der Zus.: $C_{10}H_6(SO_3 \cdot D)^2 \cdot (SO_3 \cdot D)^5$ bzw. $C_{10}H_6 \cdot (SO_3 \cdot D)^2 \cdot (SO_3 \cdot H)^5$ [wobei D einen Aryldiazoniumrest bedeutet]. Sie finden in der Färberei u. Druckerei Verwendung. (Hierzu vgl. auch das Teilref. nach E. P. 246 181; C. 1926. II. 652.) Die sauren Aryldiazoniumsalze der Naphthalin-1,5-disulfonsäure unterscheiden sich häufig von den neutralen Salzen in der Farbe. So ist z. B. das saure Naphthalindisulfonat des 3-Nitro-4-diazo-1-methylbenzols rein grün, das entsprechende neutrale Salz gelb gefärbt. Einige der sauren Salze sind gegen W. derart beständig, daß sie aus ihm bei 70° unverändert umkrystallisiert werden können, andere dagegen werden schon in verd. wss. Lsg. in neutrale Salze u. freie Naphthalin-1,5-disulfonsäure zerlegt. Die sauren Salze sind im allgemeinen mehr oder weniger stark gefärbte krystallin. Pulver, die in wss. Lsg. so stark gegen Kongorot reagieren, daß sich die freie Sulfogruppe mit n. NaOH-Lsg. bei Ggw. von Kongorot als Indicator scharf titrieren läßt. Auch lassen sie sich mit höheren Ausbeuten gewinnen als die neutralen Salze. Unmittelbar in der Färberei verwendbare neutrale Lsgg. erhält man beim Lösen der sauren Salze u. der berechneten Menge MgO, ZnO, Ca(OH)₂, Alkalicarbonat oder -dicarbonat in W. Durch Zusatz geeigneter, die Aufärbungen, Löslichkeit u. Haltbarkeit günstig beeinflussender Stoffe, wie Al₂(SO₄)₃, Alaun, arylsulfonsaurer Metallsalze, können sowohl die neutralen als auch die sauren Salze auf einen handelsüblichen Diazogeh. eingestellt werden. Folgende Beispiele sind angegeben: Eine konz. wss. Lsg. des o-Chlorbenzoldiazoniumchlorids wird mit naphthalin-1,5-disulfonsaurem Na, Mol.-Gew. 332, bis zur völligen Umsetzung verrührt, dann filtriert u. das neutrale Naphthalin-1,5-disulfonat, weißes, sich bräunendes, gut haltbares, ll. Pulver bei mäßiger Temp. getrocknet. — Versetzt man die konz. wss. Lsg. des o-Chlorbenzoldiazoniumchlorids mit einer konz. Lsg. von Naphthalin-1,5-disulfonsäure, Mol.-Gew. 288, so erhält man das saure Naphthalin-1,5-disulfonat, $C_{10}H_6(SO_3 \cdot H)^2 \cdot (SO_3 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot Cl)^5$, rötliches, in wss. Lsg. sauer reagierendes Pulver. — Neutrales Naphthalin-1,5-disulfonat des 5-Nitro-2-diazo-1-methoxybenzols gelbes Pulver, — saures Salz goldgelbes Pulver, — saures Naphthalin-1,5-disulfonat des 1-Methoxy-2-diazobenzols fast weißes, in wss. Lsg. sauer reagierendes Pulver, — neutrales Salz u. saures Salz des 1-Phenoxy-2-diazobenzols bräunliche Pulver, — neutrales Naphthalin-1,5-disulfonat des 4-Diazo-4'-amino-3,3'-dimethoxydiphenyls graubraunes Pulver. (E. P. 269 212 vom 19/1. 1926, Auszug veröff. 9/6. 1927. D. Prior. 19/1. 1925. F. P. 614 921 vom 15/1. 1926, ausg. 27/12. 1926. D. Prior. 19/1. 1925. Schwz. P. 121 789 vom 18/1. 1926, ausg. 16/7. 1927. D. Prior. 19/1. 1925 u. Schwz. PP. 123 642, 123 646, 123 648 [Zus.-Patt.] vom 18/1. 1926, ausg. 1/12. 1927. D. Prior. 19/1. 1925. 123 653, 123 654, 123 656, 123 658, 123 667, 123 670 [Zus.-Patt.] vom 18/1. bzw. 19/1. 1926, ausg. 16/12. 1927. D. Prior. 19/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von sauren und neutralen Salzen aromatischer Diazoniumverbindungen mit Naphthalin-1,5-disulfonsäure*. Nach dem Verf. des Hauptpatents lassen sich auch andere, im Kern durch Nitrogruppen substituierte arom. Diazoniumverb. in neutrale u. saure Salze der Naphthalin-1,5-disulfonsäure überführen: Neutrales Naphthalin-1,5-disulfonat des 2-Nitro-1-diazobenzols gelbes Pulver, — neutrales Salz des 3-Nitro-1-diazobenzols bräunliches, saures Salz, gelbliches Pulver, — neutrales Salz des 4-Nitro-1-diazobenzols gelbes Pulver, — neutrales Salz des 4-Nitro-2-diazo-1-methylbenzols weißes, saures Salz bräunliches Pulver, — neutrales Salz des 5-Nitro-2-diazo-1-methylbenzols gelbbraunes Pulver, — neutrales u. saures Salz des 3-Nitro-4-diazo-1-methoxybenzols fast weiße Pulver, — neutrales Salz des 4-Nitro-2-diazo-1-methoxybenzols gelbbraunes, saures Salz bräunliches Pulver, — saures Salz des 2,4-Dinitro-1-diazobenzols rotorangefarbenes Pulver. (Schwz. PP. 123 640, 123 643, 123 645 vom 18/1. 1926, ausg. 1/12. 1927. D. Prior. 19/1. 1925. 123 651, 123 659, 123 660, 123 665, 123 666, 123 668, 123 669, 123 675, 123 676 vom 18/1. bzw. 19/1. 1926, ausg. 16/12. 1927. D. Prior. 19/1. 1925. Zuss. zu Schwz. P. 121 789; vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von sauren und neutralen Salzen aromatischer Diazoniumverbindungen mit Naphthalin-1,5-disulfonsäure*. Ebenso wie aus o-Chlordiazobenzol erhält man nach dem Verf. des Hauptpatents aus anderen Chlor- oder auch Chlornitrosstitutionsprodd. arom. Diazoverbb. beständige, gut l. neutrale u. saure Salze der Naphthalin-1,5-disulfonsäure: *neutrales u. saures Naphthalindisulfonat des 3-Chlor-1-diazobenzols* weiße, am Licht u. beim Lagern sich bräunende Pulver, — *neutrales u. saures Salz des 4-Chlor-1-diazobenzols* zeigen analoge Eig., wie die Salze der isomeren Verb., — ebenso die *neutralen u. sauren Salze des 6-Chlor-2-diazo-1-methylbenzols*, des *5-Chlor-2-diazo-1-methylbenzols* u. des *4-Chlor-2-diazo-1-methylbenzols*, — *neutrales Salz des 4-Chlor-2-diazo-1-methoxybenzols* weißes, *saures Salz* blaßgelbes Pulver, — *neutrales u. saures Salz des 4-Chlor-2-diazo-1-phenoxybenzols* bräunliche Pulver, — *neutrales Salz des 2,5-Dichlor-1-diazobenzols* fast weißes, *saures Salz* blaßgelbes Pulver, — *neutrales u. saures Salz des 4-Chlor-2-nitro-1-diazobenzols* gelbe Pulver. (Schwz. PP. 123 638, 123 639, 123 641, 123 644, 123 647, 123 649, 123 652, 123 661, 123 662 vom 18/1. bzw. 19/1. 1926, ausg. 1/12. 1927. D. Prior. 19/1. 1925, 123 650, 123 655, 123 657, 123 663, 123 664, 123 671, 123 672, 123 673 123 674 vom 18/1. bzw. 19/1. 1926, ausg. 16/12. 1927. D. Prior. 19/1. 1925. Zuss. zu Schwz. P. 121 789; vorvorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., und **Karl Friedrich Schmidt**, Heidelberg, *Darstellung von organischen Stickstoffverbindungen*. Zu dem Ref. nach A. P. 1637661; C. 1928. I. 1229 ist nachzutragen: Läßt man zu in benzol. N₃H gel. Cyclopentanon unter Rühren ZnCl₂ zutropfen, fällt nach Beendigung der N₂-Abspaltung Zn mit Na₂CO₃-Lsg. u. extrahiert mit Chlf., so erhält man *Tetramethylentetrazol* (Tetrahydrobenzotetrazol) nebenst. Zus., krystallin. Pulver, F. 138°, Kp._c 168—170° ohne Zers., l. in den üblichen organ. Lösungsm., in W. mit neutraler Rk. l. (D. R. P. 455 535 Kl. 12o vom 15/4. 1925, ausg. 6/2. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Darstellung einer Diäthylbarbitursäureverbindung*. (D. R. P. 455 874 Kl. 12p vom 27/1. 1920, ausg. 13/2. 1928. — C. 1921. II. 1039 [E. P. 158558]. 1922. II. 838 [Schwz. P. 91247].)

SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, *Neue Farbstoffe und Verfahren*. (Vgl. C. 1928. I. 416.) Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel bringt im *Direktatechin 3G* einen neuen substantiven Farbstoff, der auch für Seide geeignet ist, auf Halbseide färbt er die Seide stärker als die Wolle. *Rosanthrenbrillantrot BR* derselben Firma dient zum Färben von Baumwolle, es wird mit β-Naphthol entwickelt u. kann auch für Viscoseseide u. Seide verwendet werden. *Neolanorange G pat.* derselben Firma färbt lose u. gekämmte Wolle, Wollstück u. -garn. Baumwolle, Viscoseseide u. Acetatseide bleiben ungefärbt. Unbeschwerte u. beschwerte Seide werden ebenfalls gefärbt, auch zum Drucken auf Wolle u. Seide ist der Farbstoff geeignet. — *Indocarbon SN pat.* der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. ist lagerbeständig, verträgt heißes Dämpfen, ist schwefel- u. überfärbt. *Indocarbon CL* dient zur Herst. indanthreerchter Färbungen. — Die *Setacyldirektfarben* von J. R. GEIGY dienen zum Färben von Acetatseiden, sie geben reib-, wasch- u. lichtechte Färbungen u. in gemischten Geweben Zwei- u. Mehrfarbeneffekte. — *Elwetol* der Firma Fabrik Chemischer Produkte vorm. SANDOZ in Basel dient als Netzmittel beim Mercerisieren. Die *Artisildirektfarben* derselben Firma färben Acetatseide. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 6. 73—79.)

SÜVERN.

Wahl, *Die neuesten Fortschritte in der Färberei von Textilien*. Die Vorbehandlung mit Netzmitteln, die Verwendung von Katanol, von Immungarn, das Färben mit echten Farbstoffen u. Neuerungen im Färben von Baumwolle, Wolle, Seide, Kunstseide, gemischten Fasern, von Pelzen u. das Mottensichermachen sind beschrieben. (Science et Ind. 11 [1927]. Nr. 165. 69—72.)

SÜVERN.

Pierre Cuveley, *Die rationellen Verfahren zum Bleichen, Färben und Appretieren von Unterkleidern*. Nach Angaben über das Verh. der Baumwolle gegenüber den in der Veredlung verwendeten Chemikalien wird das Abkochen u. Färben besonders von Strumpfwaren u. Rundwirkwaren eingehend behandelt. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 5. 435—49. 569—73. 1101—05. 1235—41. 1357—61. 6. 53—57.)

SÜVERN.

H. Lagache, *Vom Glänzendmachen von Tuchen mit der hydraulischen Presse*. Verschiedene Preßvorf. u. die dazu dienenden Einrichtungen, besonders elektr. beheizte Pressen, sind beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 6. 15—37.) SÜVERN.

—, *Bleifarben*. Es wird eine Übersicht über die verschiedenen Bleifarben gegeben, die in Deutschland etwa 10%₀ des gesamten Farbenverbrauchs ausmachen. Die einzelnen Farben sind: Bleiweiß $PbCO_3$, Bleialuminat, Chromgelb $PbCrO_4$, Bleiglätte PbO , Pb_3O_4 u. „Subox“, ein Suboxyd des Pb. (Metall-Wirtschaft 7. 198—99. Berlin.) LÜDER.

E. Klumpp, *Pigment und Bindemittel*. (Vgl. C. 1928. I. 976 u. 1927. II. 1203.) Bei der Herst. einer Paste aus Pigment u. Bindemittel wird der weitaus größte Teil des letzteren für die Ausfüllung der Zwischenräume verbraucht. Ferner ist erfahrungsgemäß die Flockenbildg. eine normale Begleiterscheinung der Adsorption. Diese Tatsachen sprechen für einen direkten, einfachen Zusammenhang zwischen Bindemittelbedarf u. Adsorption. Die mkr. Unters. von Pasten aus Bleiweiß-Leinöl u. Zinkweiß-Paraffinöl bestätigte die Vorstellungen von der Lagerung der Pigmentteilchen. Die Erhöhung des Bindemittelbedarfs kann auch noch andere Ursachen haben. (Farben-Ztg. 33. 1044—45.) BARZ.

W. van Willen-Scholten, *Einheitliche Begriffsbestimmungen für „Anstrichstoffe“*. In der Lack- u. Farbenbranche ist eine klare, einheitliche Bezeichnung der Rohstoffe, Halb- u. Fertigfabrikate sehr erwünscht. In großen Zügen wird eine Übersicht über das hinsichtlich seiner einzelnen Begriffe zu normende Gebiet gegeben. (Farben-Ztg. 33. 1042—43.) BARZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ehrhart Franz**, Frankfurt a. M.), *Herstellung farbiger Musterungen auf Faserstoffen, Papier oder plastischen Massen*, dad. gek., daß eine mit farberzeugenden Verbindungen gleichmäßig oder ungleichmäßig vorbehandelte Ware mit Wärme in Verb. mit Feuchtigkeit lediglich an einzelnen Stellen behandelt wird. — Als farberzeugende Verb. kommen in Betracht Gemische von 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden mit Nitrosaminen, bei denen durch feuchte Wärme die Bldg. des Azofarbstoffes eintritt, oder die wasserlöslichen Salze der Schwefelsäureester der Leukoverb. der Küpenfarbstoffe, die zusammen mit vanadinsaurem Ammonium u. chloresurem Na auf die Faser gebracht werden, durch die feuchte Wärme findet Aufspaltung des Esters u. Oxydation zum Küpenfarbstoff statt. Man bringt die genannten Verb. einzeln oder in Mischung auf, quetscht ab u. läßt das Gewebe über einen heißen mit Ausbuchtungen versehenen Zylinder laufen; die Farbstoffbildung findet nur an den aufliegenden Stellen statt, während das übrige Gewebe weiß bleibt, es wird gespült u. getrocknet. (D. R. P. 455 808 Kl. 8 n vom 31/1. 1926, ausg. 10/2. 1928.) GUTRECHT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Bruno Gutbrecht**, Höchst a. M.-Sindlingen und **Wilhelm Brons**, Höchst a. M.), *Durchfärben von Garnen oder Geweben pflanzlichen Ursprungs mit Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 455 995 Kl. 8 m vom 15/6. 1924, ausg. 15/2. 1928. — C. 1927. I. 1372 [F. P. 604 448].) FRANZ.

Standfast Dyers and Printers Ltd., **James Ivor Morgan Jones** und **William Kilby**, Lancaster, England, *Färbeverfahren*. Man tränkt die Faser mit einer Lsg. eines Salzes, eines Esters der Leukoverb. von Küpenfarbstoffen, wie sie in den E. PP. 186 057, 202 630, 202 632, 231 889, 245 587, 247 787, 248 802, 251 491, 258 626, 260 638, 260 647, 261 139 u. 263 898 beschrieben sind, dämpft ohne vorheriges Trocknen u. geht dann in das Entwicklungsbad. Man kann dem Klotzbade ein beim Dämpfen nicht wirksames Oxydationsmittel, $NaNO_2$, schwache Alkalien, Monopoleiseife u. Emulgierungs- oder Dispersionsmittel zusetzen; man kann die Faser auch vor dem Klotzen mit den Emulgierungsmitteln behandeln. Man klotzt ein Baumwollgewebe mit einer Lsg. von $NaNO_2$, Tragantverdickung, einem l. Öl u. Soledonjadegrün oder Indigosolrosa HR oder Indigosol 04B, dämpft ohne vorheriges Trocknen u. entwickelt die Färbung durch verd. H_2SO_4 . Man kann das Oxydationsmittel auch dem Säurebade zusetzen. (E. P. 280 983 vom 28/6. 1926, ausg. 22/12. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entwicklersalze*. **Holl P.** 17 360 vom 13/8. 1925, ausg. 15/12. 1927. **D. Priorr.** 15/8. 1924, 27/12. 1924, 28/4. 1925, 11/4. 1925, 12/2. 1925. — **C. 1926.** II. 651 [D. R. P. 426 033]. **C. 1926.** II. 2228 [D. R. P. 433 150]. **1927.** I. 185 [D. R. P. 430 621]. 1221 [D. R. P. 438 743].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf Kunstfäden aus Celluloseestern oder -äthern*. Man bringt Diaminazofarbstoffe von der Formel $H_2N-R_1-N=N-R_2-NH_2$, R_1 u. $R_2 = 2$ gleiche oder verschiedene Arylreste der Benzolreihe auf die Faser auf, diazotiert u. entwickelt in saurer oder neutraler Lsg. mit 2,3-Oxynaphthoesäure oder β -Naphthol. Man behandelt Celluloseacetatseide zuerst in einem Bade, daß neben einem Verteilungsmittel einen Farbstoff, den man durch Verseifen des Monoazofarbstoffes aus diazotiertem p-Aminoacetanilid u. Kresidin erhält, diazotiert auf der Faser u. entwickelt in ameiseno- oder essigsaurer Lsg. mit β -Naphthol oder 2,3-Oxynaphthoesäure. Als Verteilungsmittel verwendet man entkalkte Sulfitecelluloseablauge, Kondensationsprodd. aus CH_2O u. Naphthalinsulfonsäuren, Sulfonierungsprodd. von Destillationsrückständen organ. Stoffe, Huminstoffe oder Seifenlsgg. (E. P. 281 704 vom 2/12. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 4/12. 1926.)

FRANZ.

Henry Dreyfus, England, *Färben von Celluloseacetat*. (F. P. 630 958 vom 16/3. 1927, ausg. 12/12. 1927. E. Prior. 10/4. 1926. — C. 1927. II. 2574.)

FRANZ.

British Celanese Ltd., London, England, übert. von: **W. Whitehead**, Cumberland, Maryland, und **C. Dreyfus**, New York, V. St. A., *Färben von Celluloseestern oder -äthern*. Man färbt Gebilde aus Celluloseacetat oder dieses enthaltende Stoffe mit Lsgg. von Farbstoffen in organ. Lösungsm., wie Bzl., Toluol, Äthylendichlorid, Trichloräthylen, Alkohole usw. Man verwendet z. B. Lsgg. von 1,4-Oxyaminoanthrachinon, 1-Methylaminoanthrachinon, p-Nitrobenzolazodimethylanilin. (E. P. 282 036 vom 23/11. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 11/12. 1926.)

FRANZ.

V. Zettlitz und **A. Pfeifer**, Rumburg, Tschechoslowakei, *Vorbereiten von Pelzen und Leder für das Färben*. Zu dem Ref. nach A. P. 1 649 502; C. 1928. I. 624 ist nachzutragen, daß die Vergerbung der Pelze u. tier. Häute in der 1. Stufe nicht mit Lehm u. NaCl, sondern mit Weizenkleie u. NaCl bei 15—20° erfolgt. (E. P. 281 592 vom 16/12. 1926, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 30/11. 1926.)

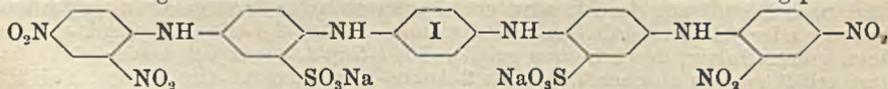
FRANZ.

E. Böhm, Wien, *Filzhüte*. Zur Erhöhung des Glanzes der tier. Faser, Wolle, besonders von Filzhüten, behandelt man sie mit Stoffen, die unter Einw. von oxydierenden Mitteln Cl entwickeln. Man behandelt z. B. einen Velourhut mit einer 5%ig. NaCl-Lsg., bringt dann in eine 2%ig. Lsg. von H_2O_2 u. setzt allmählich eine 2%ig. H_2SO_4 -Lsg. zu. Oder man tränkt die Hüte mit einer 0,5—1%ig. HCl-Lsg., taucht dann in W. u. gibt allmählich eine 2%ig. H_2O_2 -Lsg. zu. Als Cl-entwickelnde Verb. kann man auch Anilinchlorhydrat verwenden. (E. P. 281 646 vom 24/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 1/12. 1926.)

FRANZ.

Durand & Huguenin A. G., Basel, Schweiz, *Herstellung von reibeichten Färbungen auf tierischer Faser*. (D. R. P. 453 939 Kl. 8 m vom 23/3. 1926, ausg. 22/12. 1927. Zus. zu D. R. P. 447 731; C. 1927. II. 2231. — C. 1927. II. 330 [E. P. 267 986].) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Polikier**, Leipzig und **Alexander Hasselbach**, Dessau), *Darstellung brauner Wollfarbstoffe*, dad. gek., daß man die Einwirkungsprodd. von 2 Moll. 4-Nitro-1-chlorbenzol-2-sulfosäure auf 1,3- oder 1,4-Diaminoverbb. der Benzolreihe reduziert u. die Reduktionsprodd. mit Dinitrohalogenverbb. der Benzolreihe kondensiert. — Das Einwirkungsprod. aus



1,4-Diaminobenzol u. 4-Nitro-1-chlorbenzol-2-sulfosäure gibt nach der Red. u. darauffolgender Kondensation mit 2 Moll. 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol schwarzbraune Nadelchen, einen Farbstoff (I), der Wolle in klaren gelbbraunen Tönen färbt; das Kondensationsprod. aus 1,3-Diaminobenzol u. 2 Moll. 4-Nitro-1-chlorbenzol-2-sulfosäure gibt nach der Red. u. darauffolgender Kondensation mit 2 Moll. 1,3-Dinitro-2,5-dichlorbenzol einen Farbstoff, der Wolle rotbraun färbt. (D. R. P. 455 033 Kl. 22 e vom 3/6. 1926, ausg. 21/1. 1928.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Holzach**, Ludwigshafen a. Rh., **Hans Kämmerer**, Mannheim und **Werner Müller**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von chromhaltigen Farbstoffen*. (D. R. P. 455 277 Kl. 22 a vom 16/4. 1926, ausg. 28/1. 1928. — C. 1927. II. 644 [E. P. 269 522].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Sohst**, Höchst a. M.), *Darstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 455 638 Kl. 22 a vom 8/7. 1925, ausg. 9/2. 1928. — C. 1927. I. 524 [E. P. 255 072].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Wagner**, Bad Soden a. Ts., **Heinz Eichwede**, Höchst a. M. und **Erich Fischer**, Höchst a. M.-Sindlingen), *Darstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 455 954 Kl. 22 a vom 1/4. 1926, ausg. 14/2. 1928. — C. 1927. II. 643.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., übert. von: **James P. Penny**, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von öllöslichen Azofarbstoffen*. Man läßt die Diazoverbb. eines arom. Amins oder einer Aminoazoverbb., die keine sauren Gruppen enthalten, im Überschuß auf Phenole oder Naphthole einwirken u. zersetzt die überschüssige Diazoverbb. in Ggw. des entstandenen Azofarbstoffes. Die so hergestellten Azofarbstoffe besitzen eine erhöhte Löslichkeit in A., KW-stoffen, Ölen, Fetten, Wachsen. Man läßt 1,94 Moll. diazotiertes Anilin auf 0,59 Mol. 1-Naphthol in alkal. Lsg. einwirken, nach Beendigung der Bldg. des Di(phenylazo)-1-naphthols wird zur Zers. der noch vorhandenen Diazoverbb. langsam erwärmt, der Farbstoff wird in der üblichen Weise abgeschieden. Man läßt 1,15 Moll. von diazotiertem Kresidin (4-Methyl-2-amino-1-methoxybenzol) auf 1 Mol. β -Naphthol in alkal. Lsg. einwirken u. erwärmt; der Farbstoff ist l. in A., Bzl., unl. in W., er färbt Öle, Fette, Wachse, Firnisse, Kautschuk usw. lebhaft rot. (A. P. 1 656 233 vom 2/3. 1926, ausg. 17/1. 1928.) FRANZ.

British Alizarine Co., Ltd., Manchester und **Charles Mordaunt Barnard**, Clayton, Lancaster, *Herstellung von Azofarbstoffen zum Färben von Celluloseestern*. Azofarbstoffe, die eine oder mehrere freie oder primäre Aminogruppen aber keine Sulfogruppen enthalten, werden mit Citronensäure verschmolzen. Die erhaltenen Farbstoffe sind wasserlöslich u. färben Celluloseacetatseide. Der Farbstoff Aminobenzolazo- β -naphthol liefert nach dem Verschmelzen mit Citronensäure einen Farbstoff, der Celluloseacetatseide orangebraun färbt. (E. P. 281 114 vom 6/1. 1927, ausg. 22/12. 1927.) FRANZ.

British Dyestuffs Corporation Limited, J. Baddiley, P. Chorley und R. Brightman, Manchester, England, *Herstellung von Azofarbstoffen zum Färben von regenerierter Cellulose*. Man vereinigt 1 Mol. einer Diazoverbb. mit 1 Mol. einer 2-Amino-8-naphthol-sulfosäure oder ihren N-Substitutionsprodd. oder man vereinigt 1 Mol. einer Diazoverbb. zuerst in saurer Lsg. mit einer 2-Amino-8-naphtholsulfosäure u. kuppelt dann mit 1 Mol. derselben oder einer anderen Diazoverbb. in alkal. Lsg. Der Disazofarbstoff aus 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure u. diazotiertem p-Nitranilin-o-sulfosäure in saurer Lsg. u. diazotiertem 1-Naphthylamin in alkal. Lsg. färbt Viscoseseide blaviolett, der entsprechende Farbstoff aus 8-Oxy-2,2-dinaphthylamin-6-sulfosäure blau. Der Monoazofarbstoff aus diazotierter Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure u. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure in alkal. Lsg. färbt Kunstseide aus regenerierter Cellulose unter Zusatz von Seife u. Glaubersalz bei etwa 100° in gleichmäßigen tiefen braunen Tönen. Die Monoazofarbstoffe aus diazotiertem p-Chloranilin oder o-Anisidin u. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure, aus diazotiertem 2,5-Dichloranilin, 2-Chlor-4-toluidin-5-sulfosäure oder Dianisidinoxaminsäure u. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure in alkal. Lsg. färben Viscoseseide braun. Die 8-Oxy-2,2'-dinaphthylamin-6-sulfosäure erhält man durch Erhitzen von 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure mit NaHSO₃ u. β -Naphthylamin, nach Beendigung der Rk. wird verd., ausgesalzen, in Soda gelöst, vom β -Naphthylamin oder β, β' -Dinaphthylamin filtriert u. die 8-Oxy-2,2'-dinaphthylamin-6-sulfosäure, graues Pulver, durch Säuren gefällt. Die 8-Oxy-2,2'-dinaphthylamin-3,6-disulfosäure erhält man in gleicher Weise aus 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, NaHSO₃ u. β -Naphthylamin. 8-Oxy-2,1'-dinaphthylamin-6-sulfosäure entsteht aus 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure, NaHSO₃ u. 1-Naphthylamin, 2-p-Chlorphenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure aus 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure, NaHSO₃ u. p-Chloranilin. Die Azofarbstoffe aus den genannten Verbb. liefern auf Viscoseseide sehr gleichmäßige Färbungen. (E. P. 281 410 vom 7/9. 1926, ausg. 29/12. 1927.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Azofarbstoffe*. Man vereinigt die Diazoverbb. von 2,4-Diaminobenzol-1-sulfosäure, die in 4-Stellung acidyliert ist, mit 1-Aryl-5-pyrazolon. Die Farbstoffe färben Wolle in gleichmäßigen lichtechten gelben Tönen. Man vereinigt diazotierte 2-Amino-4-acetyl-amino-1-sulfosäure oder 5-Methyl- oder 5-Chlor-2-amino-4-acetyl-amino-1-sulfosäure mit 1-(4'-Sulfo-2'-methyl)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure. (E. P. 281 713 vom 3/12. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 4/12. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. von Aminocarbazolen für sich, in Ggw.

eines Substrats oder auf der Faser mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden. Man erhält violette Färbungen. Man tränkt das Garn mit dem o-Toluidid der 2,3-Oxynaphthoesäure u. entwickelt mit der Lsg. der Diazoverb. des 1-Aminocarbazols. An Stelle des o-Toluidids kann man das Dianisidid, Naphthylamid, p-Phenetidid u. p-Anisidid der 2,3-Oxynaphthoesäure verwenden, als Diazokomponente kann man 2-Amino-3,6-dichlorcarbazol, 2-, 3- oder 4-Aminocarbazol verwenden. (E. P. 282 682 vom 20/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 22/12. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. von 4-Nitranilin-2-sulfonsäure oder ihre Substitutionsprodd., 5-Nitro-2-aminobenzyl- ω -sulfonsäure oder 4-Nitro-1-aminonaphthalinsulfonsäuren mit 2-(4'-Oxyphenyl)-aminonaphthalin oder seinen Substitutionsprodd. Die Farbstoffe färben Wolle in blauen bis violetten Tönen, einige der Farbstoffe eignen sich auch zum Färben von Celluloseacetatseide. Man vereinigt die Diazoverb. der 4-Nitranilin-2-sulfosäure mit 2-(4'-Oxyphenyl)-aminonaphthalin oder seiner 3'-Carbonsäure, 4-Nitranilin-2,5-disulfosäure, 2-Methoxy-4-nitranilin-6-sulfosäure, 5-Nitro-2-aminobenzyl- ω -sulfonsäure, 4-Nitro-1-aminonaphthalin-5-sulfosäure oder -6-sulfosäure mit 2-(4'-Oxyphenyl)-aminonaphthalin. (E. P. 282 683 vom 20/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 23/12. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. o-Oxyazofarbstoffe werden in Ggw. von Pyridin oder anderen tertiären Basen mit Chlorsulfonsäure oder ihren Estern behandelt; die erhaltenen Farbstoffe besitzen eine erhöhte Löslichkeit. Die Farbstoffe können in Substanz oder auf der Faser mit Metallsalzen behandelt werden. — Der Farbstoff aus diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol u. β -Naphthol wird mit einem Gemisch von Chlorbenzol, Pyridin u. Chlorsulfonsäure auf 60—70° erhitzt, man gießt das Prod. in Sodalg., destilliert das Chlorbenzol u. Pyridin mit Dampf ab u. reinigt den Farbstoff durch Umkrystallisieren, er färbt Wolle orange, nach dem Chromieren rötlichbraun. Der o-Oxyazofarbstoff aus 5-Nitro-2-aminophenol u. 2,3-Oxynaphthoesäure liefert nach der Kondensation mit Chlorsulfonsäure u. Red. mit Na₂S einen Aminoazofarbstoff; durch Behandeln mit COCl₂ erhält man hieraus einen Disazofarbstoff, der Wolle rotviolett färbt, durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen entstehen blauviolette Färbungen. Durch Behandeln des o-Oxyazofarbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminophenol u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Chlorsulfonsäure u. darauffolgende Red. der Nitrogruppe erhält man ein Prod., das nach dem Behandeln mit COCl₂ einen Disazofarbstoff gibt, der Wolle orange, nach dem Kupfern rot färbt. (E. P. 282 107 vom 12/12. 1927, Auszug veröff. 8/2. 1927. Prior. 13/12. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Azofarbstoff*. (Schwz. P. 122 248 vom 10/5. 1926, ausg. 1/9. 1927. D. Prior. 12/5. 1925. Zus. zu Schwz. P. 116 152. — C. 1928. I. 756 [A. P. 1 650 090].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Azofarbstoff*. (Schwz. P. 119 230 vom 10/3. 1926, ausg. 1/3. 1927. — C. 1926. II. 2353.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp., Ltd., James Baddiley, Percy Chorley und Rainald Brightman, Manchester, *Herstellung von sekundären Disazofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte Aminoazoverbb. in saurer oder alkal. Lsg. mit den Sulfonsäuren des 2-Amino-8-naphthols oder ihren N-Substitutionsprodd.; die Farbstoffe färben Viscoseseide in gleichmäßigen Tönen an. Der diazotierte Aminoazofarbstoff aus Diazobenzol u. dem techn. Gemisch aus 1-Naphthylamin-6- u. 7-sulfonsäure gibt mit 2-m-Xylylamino-8-naphthol-6-sulfosäure einen Disazofarbstoff, der Viscoseseide blauschwarz färbt. Der Aminoazofarbstoff aus Metanilsäure u. 1-Naphthylamin gibt nach dem Diazotieren mit 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure einen Viscoseseide grau färbenden Disazofarbstoff. Die Aminoazoverb. aus Aminosalicylsäure u. 1-Naphthylamin gibt mit 2-Benzoylamino-8-naphthol-6-sulfosäure einen Viscoseseide blau färbenden Farbstoff. Der Disazofarbstoff aus diazotierter p-Aminoazobenzolsulfonsäure u. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure färbt Viscoseseide braun. Als Endkomponente kann man ferner 2-o-Methoxyphenyl-8-naphthol-6-sulfosäure, 2,2',4'-Dinitrophenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, 2-Acetylamino-8-naphthol-6-sulfosäure verwenden. (E. P. 281 767 vom 8/9. 1926, ausg. 5/1. 1928.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp., Ltd. und **Henry Webster Moss**, Manchester, *Herstellung von Trisazofarbstoffen*, die auf der Faser diazotiert u. entwickelt werden können. Man vereinigt die Diazoverb. eines Nitramins oder Acidylidamins der Benzolreihe in saurer Lsg. mit einer peri-Aminonaphtholsulfosäure, kuppelt dann mit einem tetra-

zotierten Diamin der Benzidinreihe u. hierauf mit 1-Naphthylamin oder seinen 6- oder 7-sulfosäuren, dann wird die Nitrogruppe mit Na₂S reduziert oder die Acidylgruppe durch Verseifen abgespalten. Man vereinigt diazotiertes p-Nitranilin in saurer Lsg. mit 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure, dann mit tetrazotiertem Benzidin, hierauf mit 1-Naphthylamin, u. reduziert die NO₂-Gruppe mit Na₂S. Die Farbstoffe färben Baumwolle in blauschwarzen Tönen, nach dem Diazotieren u. Entwickeln mit m-Toluyldiamin enthält man eine licht- u. waschechte tiefschwarze Färbung. (E. P. 282 548 vom 7/12. 1926. 19/1., ausg. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Berthold Wenk** und **Hermann Stötter**, Leverkusen), *Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen*, darin bestehend, daß man Oxydiarylmethane oder Oxydiarylhydrole oder allgemein paramethylierte arom. Oxykörper gemeinsam mit arom. Oxyverb. in alkal. Lsg. oxydiert. — Methylen-di-o-kresotinsäure u. das Na-Salz der 2-Oxynaphthalin-3,6-disulfosäure werden in NaOH unter Zusatz von CuSO₄ bei 90° mit Luft verrührt, bis keine Farbstoffzunahme mehr erfolgt, der Farbstoff färbt Wolle nachchromiert rötlich blau. Der durch Oxydation von p-Kresotinsäure u. o-Kresotinsäure erhaltliche Farbstoff färbt Wolle nachchromiert rotstichig violett. (D. R. P. 455 278 Kl. 22 b vom 13/3. 1926, ausg. 28/1. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walther Duisberg**, New York, **Winfrid Hentrich** und **Ludwig Zeh**, Wiesdorf), *Herstellung von β-Alaninen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 455 823 Kl. 22 b vom 1/2. 1925, ausg. 10/2. 1928. — C. 1926. II. 2949 [E. P. 246 840].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Klaus Weinand**, Köln-Flittard), *Darstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 456 114 Kl. 22 b vom 24/11. 1925, ausg. 15/2. 1928. — C. 1928. I. 420 [E. P. 276 408].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Max Kugel**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Küpfenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. (A. P. 1 651 461 vom 23/3. 1925, ausg. 6/12. 1927. D. Prior. 31/3. 1924. — C. 1926. I. 245 [E. P. 231 532].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von sauren Anthrachinonfarbstoffen*. Man setzt 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure mit einem p-Aminoacetanilid um, das in der Acetylaminogruppe durch eine Methyl-, Äthyl- oder eine andere Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe oder ein hydroaromat. Gruppe substituiert ist. Man kondensiert das Na-Salz der 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure mit p-Aminomethylacetanilid in Ggw. von CuSO₄ u. wss. NaHCO₃. Die Farbstoffe färben Wolle in rotstichigen Tönen. (E. P. 282 409 vom 14/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 14/12. 1926.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., **William David Rogers**, **Herbert Evans** und **Walter Francis Anthony Ermen**, Manchester, *Herstellung von Küpfenfarbstoffen der Pyranthronreihe*. Man behandelt Pyranthron in Chlorsulfonsäure in Ggw. von Jod unter Erwärmen u. Rühren mit Br. (E. P. 282 481 vom 13/9. 1926, ausg. 19/1. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpfenfarbstoffen*. Man behandelt Bz.Bz'-Diarylpyranthron mit Kondensationsmitteln. Falls die Kondensationsmittel nicht oxydierend wirken, erhält man zuerst die Reduktionsprodd. der Farbstoffe. Man kondensiert Bz.Bz'-Diphenylpyranthron mit MnO₂ in Ggw. von H₂SO₄ unter Köhlen u. gießt dann in W., den Farbstoff kann man durch Behandeln mit Hypochloriten reinigen. Als Kondensationsmittel kann man auch ein Gemisch von AlCl₃ u. NaCl unter Einleiten von Luft verwenden. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe orange. (E. P. 282 629 vom 16/9. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 23/12. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von grünen Farbstoffen der Benzanthronreihe*, darin bestehend, daß man Kondensationsprodd. oxydierter Dibenzanthrone oder Deriv. solcher mit alkylierenden Mitteln behandelt. — Die hiernach erhaltlichen Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in echten blaustichig grünen Tönen an. (D. R. P. 455 700 Kl. 22 b vom 1/2. 1922, ausg. 10/2. 1928.) FRANZ.

British Alizarine Co., Ltd., **William Haywood Dawson** und **Peter Beghin** Manchester, England, *Herstellung von Benzanthronfarbstoffen*. Die beim Erhitzen von Benzanthron u. Bz.-1-Halogenbenzanthron mit Alkalien, Alkalimetallalkoholaten oder Alkalimetallaniliden entstehenden Dibenzanthron- oder Isodibenzanthronfarbstoffe

werden von den nicht färbenden Nebenprodd. getrennt u. dann mit Alkalien bei höherer Temp. zu Farbstoffen verschmolzen. Das durch alkohol. Kalischmelze erhaltene rohe Isoviolanthron wird durch Behandeln mit sd. Anilin von den Verunreinigungen befreit; nach dem Abdstillieren des Anilins erhitzt man den Rückstand 2 Stdn. mit Anilinkalium auf 180—200°. Nach dem Reinigen durch Behandeln mit Nitrobenzol, Anilin usw. erhält man reines Violanthron. Verschmilzt man Bz.-1-Halogenbenzanthron mit alkoh. KOH, so erhält man aus den Nebenprodd. beim Erhitzen mit Anilinkalium Violanthron; erhitzt man das Bz.-1-halogenbenzanthron mit Anilinkalium nach dem Verf. des E. P. 275 283, so erhält man aus den Nebenprodd. durch Verschmelzen mit alkoh. KOH Isoviolanthron. (E. P. 281 016 vom 26/8. 1926, ausg. 22/12. 1927.) FR.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Biscyanbenzanthron.* (Schwz. P. 122 905 vom 16/11. 1925, ausg. 17/10. 1927. D. Prior. 17/11. 1924. Zus. zu Schwz. P. 119 978; C. 1927. II. 3101. — C. 1927. II. 1096 [A. P. 1 628 280].) SCHOTT.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: **A. Zinke,** Graz, Österreich, *Perylenfarbstoffe.* Man behandelt hochchlorierte Perylene mit rauchender H₂SO₄ bei 130—180°, hierbei werden einige Cl-Atome durch O ersetzt. Dodekachlorperylen liefert hiernach einen Baumwolle aus der Küpe rotfärbenden Farbstoff, an der Luft geht die Färbung in olivgrün über, durch Nachbehandeln mit Metallsalzen, wie Fe- oder Cr-Salze geht die Färbung von rot nach violett über. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus Okta-, Nona-, Dek- u. Undekachlorperylenen. Hochchlorierte Perylene erhält man durch Einleiten von trockenem Cl₂ in eine Lsg. oder Suspension von Perylen oder niedrigchlorierten Perylenen in einem inerten Lösungsm., wie Nitrobenzol unter Zusatz eines anorgan. Chlorids, wie AlCl₃ oder SbCl₅. (E. P. 281 281 vom 17/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 26/11. 1926.) FRANZ.

Felice Bensa, Genua, *Darstellung von Schwefelderivaten des Perylens.* (D. R. P. 454 912 Kl. 22 e vom 10/4. 1925, ausg. 19/1. 1928. Oe. Prior. vom 10/4. 1924. — C. 1926. I. 245 [E. P. 232 262].) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Julius E. Seitz,** Penns Grove, New Jersey, V. St. A., *Darstellung von Indigweiß.* Indigo wird in wss.-alkal. Suspension mit feinverteiltem Fe unter Erwärmen behandelt, bis die Red. nahezu beendet ist u. hierauf das Rk.-Gemisch mit einem stärkeren Red.-Mittel als Fe, wie Na₂S₂O₄ oder Na₂S, weiterbehandelt. — Z. B. wird in einen mit Rührwerk versehenen, geschlossenen u. mit wss. NaOH u. pyrophorem Fe beschickten Behälter beständig ein H₂- oder Generatorgasstrom unter gutem Rühren eingeleitet, hierauf langsam gepulverter Indigo eingetragen u. die Temp. allmählich auf 60—70° gesteigert. Nach Zugabe des Indigos wird das Gemisch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. bei 60—70° weitergerührt, Na₂S₂O₄ zugesetzt u. eine weitere $\frac{1}{4}$ Stde. gerührt. Der Fe-Schlamm setzt sich dann völlig ab u. die überstehende Fl. wird abdekantiert. Den Rest der Fl. filtriert man ab u. wäscht den Rückstand sorgfältig mit W. aus. Aus den Filtraten u. dem Waschwasser erhält man das Indigweiß so in nahezu quantitativer Ausbeute. (A. P. 1 657 869 vom 25/3. 1924, ausg. 31/1. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

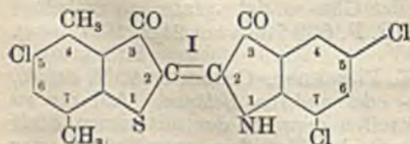
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung indigoider Farbstoffe und deren Zwischenprodukte.* (D. R. P. 455 280 Kl. 22e vom 20/5. 1923, ausg. 1/2. 1928. Schwz. Priorr. 2. u. 7/12. 1922, 17/2. u. 29/3. 1923. — C. 1926. I. 1299 [E. P. 214864].) FRANZ.

Felice Bensa, Genua, *Darstellung von Küpenfarbstoffen.* (D. R. P. 455 279 Kl. 22e vom 11/12. 1923, ausg. 30/1. 1928. Oe. Prior. 30/11. 1923. — C. 1924. II. 2426 [E. P. 212252].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Richard Herz,** Frankfurt a. M., und **Karl Theiss,** Höchst a. M., Deutschland, *Violette Küpenfarbstoffe der 2-Thionaphthen-2-indolindigoreihe.* Man kondensiert 4,7-Dialkyl-5-halogen-3-oxythionaphthene

mit 5,7-Dihalogenisatin- α -derivv. Die Farbstoffe färben die Faser in reinen violetten koch-u. lichtechten Tönen. Der Küpenfarbstoff aus 4,7-Dimethyl-5-chlor-3-oxythionaphthen u. 5,7-Dichlorisatin- α -chlorid (I) färbt die Faser in sehr reinen violetten Tönen. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man durch Bromieren des

Kondensationsprod. aus 4,7-Dimethyloxythionaphthen u. 5,7-Dichlorisatin- α -chlorid in H₂SO₄. Durch Kondensation von 5-Chlor-4,7-dimethyloxythionaphthen mit 5,7-Dibromisatin- α -chlorid oder von 5-Brom-4,7-dimethyloxythionaphthen mit 5,7-Dichlorisatin-



α -chlorid oder durch Bromieren des Kondensationsprod. aus 5-Chlor-4,7-dimethoxythionaphthen u. Isatin- α -chlorid erhält man Küpenfarbstoffe mit ähnlichen Eigg. (A. P. 1 655 697 vom 11/2. 1927, ausg. 10/1. 1928. D. Prior. 19/2. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffe der 2-Thionaphthen-2-indolindigoreihe*. (E. P. 274 527 vom 17/2. 1926, ausg. 18/8. 1927. C. 1927. I. 1227 [A. P. 1590685] u. 1927. II. 1097 [A. P. 1631865].) FRANZ.

British Alizarine Co. Ltd., Manchester, und Charles Mordaunt Barnard, Clayton, Lancaster, England, *Herstellung von indigoiden Farbstoffen zum Färben von Celluloseestern*. Indigo- oder Thioindigofarbstoffe, die primäre Aminogruppen aber keine Sulfogruppen enthalten, werden mit Citronensäure verschmolzen. 7,7'-Diaminothioindigo liefert nach dem Verschmelzen mit Citronensäure einen wasserlöslichen Farbstoff, der Celluloseacetatseide violettrot färbt. (E. P. 281 213 vom 6/1. 1927, ausg. 22/12. 1927.) FRANZ.

Durand & Huguenin Soc. An., Basel, Schweiz, *Färben und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. Beim Färben u. Drucken von Geweben mit den nach E. P. 186057 darstellbaren Estersalzen von Leukoverbb. der Küpenfarbstoffe setzt man dem Klotzbade oder der Druckpaste aus dem Estersalz u. dem Oxydationsmittel Stoffe zu, die beim Erhitzen Säuren abspalten u. keine unl. Salze mit den Estersalzen der Leukoverbb. bilden. Man verwendet z. B. Di-, Monochlorhydrin, Chloräthylalkohol, Diäthyltartrat, methyl- oder äthylschwefelsaures K. Man klotzt Baumwolle mit einer Lsg. aus dem Estersalz des Dibenzpyrenchinons, Traganth, NaClO₃, Monochlorhydrin u. NH₄-Vanadat, dämpft u. seift, man erhält gelbe Färbungen; zum Drucken setzt man der Lsg. Verdickungsmittel zu. (E. P. 281 336 vom 28/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. Prior. 29/11. 1926. Zus. zu E. P. 220 964; C. 1925. I. 1017.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Chinonküpenfarbstoffe*. (Schwz. P. 122 270, 122 271, 122 270, 122 270 vom 10/8. 1925, ausg. 16/9. 1927: Zus. zu Schwz. P. 122 072. — C. 1927. I. 1377 [A. P. 1588384].) FRANZ.

Durand & Huguenin S. A., Basel, Marcel Bader und Charles Sunder, Mülhausen, *Darstellung eines Derivates von 4,4'-Dichlorindigo*. Man behandelt die Leukoverb. des 4,4'-Dichlorindigos mit Schwefelsäureanhydrid oder solches als Veresterungsmittel abgebenden Substanzen, zweckmäßig bei Ggw. einer tertiären Base, wie Dimethylanilin, nach dem Zusatz von Soda wird das Dimethylanilin mit Wasserdampf abdestilliert, filtriert u. aus dem Filtrat das Estersalz durch Kochsalz gefällt. (Schwz. P. 123 684 vom 15/11. 1926, ausg. 1/12. 1927. Zus. zu Schwz. P. 102 540; C. 1925. I. 3045.) FRANZ.

Durand & Huguenin S. A., Basel, Marcel Bader und Charles Sunder, Mülhausen, *Darstellung eines Derivates von 5,5'-Dibrom-6,6'-diäthoxythioindigo*. Man behandelt die Leukoverb. des 5,5'-Dibrom-6,6'-diäthoxythioindigos mit Schwefelsäureanhydrid oder solches als Veresterungsmittel abgebenden Substanzen, zweckmäßig in Ggw. einer tertiären Base, wie Dimethylanilin, nach dem Alkalischemachen durch Zusatz von Soda u. nach dem Abdestillieren des Dimethylanilins mit Wasserdampf wird das Na-Salz des Esters ausgesalzen. (Schwz. P. 123 685 vom 15/11. 1926, ausg. 1/12. 1927. Zus. zu Schwz. P. 102 540; C. 1925. I. 3045.) FRANZ.

H. L. Leask, Richmond, Surrey, *Mittel zum Entfernen von Anstrichen*, bestehend aus einem Wachs u. einem nicht abgeschiedenen Kohlenteerleichtöl. Es kann dem Gemisch Bzl. u. ein Alkohol (denaturierter Spiritus) zugesetzt werden. (E. P. 282 549 vom 8/12. 1926, ausg. 19/1. 1928.) KAUSCH.

Georg Maschke, Deutschland, *Nachahmung von Ölgemälden*. Auf eine ebene glatte Fläche, z. B. eine Glas-, Zinkplatte o. dgl. gießt man eine aus BaSO₄, Schlemmkreide, Kartoffelmehl, Glycerin u. Ricinusöl bestehende Emulsion, bringt auf die noch feuchte Schicht unter Druck Leinwand auf, läßt völlig trocknen, hebt die nun mit der getrockneten Emulsion bedeckte Leinwand von der Glas- o. dgl. -platte ab u. bringt das zu kopierende Bild in bekannter Weise auf. (E. P. 629 739 vom 24/2. 1927, ausg. 16/11. 1927. D. Prior. 7/2. 1927.) KÜHLING.

American Chain Co., Inc., übert. von: K. Pitschner, Connecticut, V. St. A., *Ermittlung kleiner Hohlräume in Metall-, Farb- oder anderen Belägen*. Auf die zu prüfenden Schichten wird ein Papier- o. dgl. Streifen gepreßt, der mit einem Stoff oder einer Stoffmischung getränkt ist, welche mit der Unterlage unmittelbar oder nach der Entw. farbige Rk.-Erzeugnisse liefert, an deren Auftreten bzw. deren Färbung man das Vorhandensein bzw. die Tiefe der Hohlräume erkennt. (E. P. 282 621 vom 7/6. 1927. Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 22/12. 1926.) KÜHLING.

XV. Gärungsgewerbe.

Robert Oppermann, *Salzlösungen in Kühlanlagen*. Zur Erzeugung der verschiedenen Kältegrade sind von den einzelnen Salzen — CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl — ganz verschieden starke Lsgg. notwendig. Vf. gibt in einer Tabelle die Konz. der Lsgg. der genannten 3 Salze für die Temp. von 0 bis —16,2°, sowie die durchschnittliche Zus. der 3 Salze. (Allg. Brauer- u. Hopen-Ztg. 68. 21—22.) RÜHLE.

F. A. M., *Eine ungewöhnliche Wachstumsform von Monilia candida in einer Brauerei*. Es waren Stücke aus einem Gärkessel von bräunlichgrauer Färbung, auf der einen Seite flach, auf der anderen unregelmäßig gerundet; die Länge betrug 2 bis 6 Zoll, die Breite 1—1,5 Zoll, die Dicke an der dicksten Stelle $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Zoll. Die Stücke konnten wegen ihrer Größe nicht im Gärkessel entstanden sein, sondern mußten von außen hineingelangt sein, was sich auch bestätigte. (Contribut. Labor. MURPHY & Son 2 [1926—1927]. 177—79. Sep.) RÜHLE.

Fred M. Maynard, *Die Würze zwischen Kocher und Gärgefäß*. XIV. (Vgl. Brewers Journ. 63. 651). Es wird noch das Ausflocken (Brechen) der Würze durch Kühlung u. dessen techn. Durchführung an Hand von Abbildungen der verwendeten App. erörtert. (Brewers Journ. 64. 39—42.) RÜHLE.

Curt Schwarze, *Über die Gersten der Ernte 1927 und ihre Vermälzung*. Die damit gemachten Erfahrungen werden besprochen. Die Gerstenernte 1927 war nicht befriedigender als die des Vorjahres. (Wchschr. Brauerei 45. 7—9.) RÜHLE.

Erich Kobusch, *Die Gersten neuer Ernte und ihre Verarbeitung*. Die Beschaffenheit der Mecklenburger Gersten der Ernte 1927 ist im allgemeinen gering; bei ihrer Verarbeitung in der Mälzerei erscheint besondere Vorsicht angebracht. (Wchschr. Brauerei 45. 14—15.) RÜHLE.

E. Niemczyk, *Ein kleiner Beitrag zur Verarbeitung der Saalegersten des Jahres 1927*. Die Gerste 1927 war gut gereift u. von günstiger Zus. Ihr Verhalten beim Mälzen war befriedigend. (Wchschr. Brauerei 45. 11—14.) RÜHLE.

E. Lühder, *Alkoholgehalt des Wassers der Kohlensäurewäschen an geschlossenen Gärgefäßen*. Bei Erörterung dieser Frage ist zu berücksichtigen, daß bei der Gärung im geschlossenen Gärkessel der bei weitem größte Teil der in den CO_2 -Gasen enthaltenen Alkoholgase im Inneren des Gärkessels selbst niedergeschlagen wird, so daß die aus dem Kessel in die Wäsche übertretenden CO_2 -Gase unter n. Verhältnissen nur ganz geringe Spuren von A. enthalten u. unter günstigen Umständen sogar völlig frei von A. sind. Demnach wird unter bestimmten Umständen, die erörtert werden, auch das W. der CO_2 -Wäschen fast oder völlig frei von A. sein. (Ztschr. Spiritusind. 51. 1—2.) RÜ.

H. V. Atkinson, *Gift in verbotenen geistigen Getränken*. Vergiftungserscheinungen nach dem Genuß von sorgfältig hergestellten alkoh. Getränken schreibt Vf. zum größten Teil einer Überdosierung oder zu starker Konz. des A. zu. — Synthet. alkoh. Getränke, größtenteils durch Rektifizierung von denaturiertem A. hergestellt, wirken tox. durch einen mehr oder weniger großen Geh. an Denaturierungsmitteln, besonders CH_3OH , Aceton, Nitrobenzol u. a. — Eine 3. Klasse von Getränken, die sogenannten „moonshine“ Getränke, zeigen häufig tox. Wrkg., die auf unvollständiger fraktionierter Dest. beruht, d. h. auf einem Geh. an Aldehyden aus dem Vorlauf u. auf einem Geh. an Fuselöl aus dem Nachlauf. Die tox. Wrkg. machte sich zunächst an den Nieren bemerkbar bei den Unters. an Tieren; Vf. nimmt an, daß bei dieser letzten Gruppe von Getränken das tox. Prinzip nicht im Geh. an Aldehyd oder Fuselöl, sondern in einer anderen, noch unbestimmten Substanz zu suchen ist. — Vergiftung durch Cu, das bei der Dest. durch organ. Säuren aus dem Apparat herausgel. wurde, ist ebenfalls möglich. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 28—35. Iowa, State Univ.) L. JOSEPHY.

A. J. Murphy und F. A. Mason, *Über die Absorption von Gerüchen durch Bier*. Nach allgemeiner Besprechung der Leichtigkeit, mit der während der Bierbereitung von der Würze u. auch vom fertigen Biere Gerüche aufgenommen werden, u. nach voller Würdigung der Gefahr des Verderbens von Bier durch Ggw. von Schimmelpilzen, werden Verss. beschrieben, bei denen Brauereiwürze in einer Atmosphäre des zu untersuchenden Geruchsstoffes vergor; es war Vorsorge getroffen, daß die Einw. des Geruchsstoffes nicht von der bei der Gärung entstehenden CO_2 verhindert werden konnte. Es ergab sich dabei, daß nur gewisse Geruchsstoffe aufgenommen werden, nämlich Terpentin (Geruch u. Geschmack nach Früchten), freies Cl, Bleichpulver u. Gasteer (spezif. Geruch u. Geschmack), Bzl. (Geschmack nach Bzl.), Kohleterdesinficiens (Geruch u. Geschmack nach Carbol), Schimmel (Geruch u. Geschmack danach);

aufgenommen wurden nicht Phosphorpaste (gegen Käfer), CS₂, H₂S, Mineralnaphtha, SO₂. (Contribut. Labor. MURPHY & Son 2 [1926—1927]. 165—71. Sep.) RÜHLE.

F. A. M., *Eine Brauereiversuchsanlage*. Vf. empfiehlt die Verwendung größerer Brauereiversuchsanlagen zur Entscheidung gewisser Fragen, z. B. des Zusammenhangs der Güte des Malzes mit der Art des davon gebrauten Bieres, die durch die analyt. Unters. allein nicht gel. werden können, ebensowenig wie durch eine kleine Laboratoriumsversuchsanlage. (Contribut. Labor. MURPHY & Son 2 [1926—1927]. 174—76. Sep.) RÜHLE.

Carl Geys, *Über die Oxalsäure und ihre Adsorptionsverbindung im Biere*. Die Oxalsäure der Würzen oder Biere stammt größtenteils aus dem Malze u. nur zu einem geringen Teile aus dem Hopfen. Bei der Abscheidung des Ca-Oxalats während der Gärung müssen physikal.-chem. Vorgänge stark beteiligt sein. Auch bei der Prüfung der Koagulationen im Bier muß die Bldg. der Oxalatkristalle berücksichtigt werden. Schon die Betrachtung der Jungbierausscheidungen u. Mk. läßt vermuten, daß zwischen der Bldg. der Glutinausscheidungen (Gelflöckchen) u. der der eingeschlossenen Oxalatkristalle ein Zusammenhang bestehe. Die Verhältnisse werden eingehend an Hand von Verss. erörtert. Es wird dabei nachgewiesen, daß alle Umstände, die die Koagulation begünstigen, abgesehen von der Hitzewrkg., auch die Krystalleimbldg. begünstigen. Zur Erklärung der Oxalatabscheidung wird auf das Bestehen einer Adsorptionsverb. zwischen solchen der Koagulation verfallenden Körpern mit dem Oxalsäureanion hingewiesen. (Wchschr. Brauerei 45. 1—7.) RÜHLE.

Viktor Reich und Max Haitinger, *Über das Verhalten von Trauben- und Obstwein im ultravioletten Licht*. Nach Erörterung des Schrifttums über Verf. zur Unterscheidung beiderlei Weine u. zum Nachweise von Obstwein in Verschnitten mit Traubenwein besprechen Vff. ihre Verss. mit der Analysenquarzlampe. Traubenwein erscheint im Lichte dieser Lampe weiß, grünlichweiß bis lichtgrau, Apfelwein erdfarbig bis schokoladebraun, Birnenwein dunkelblaugrau. Doch gibt es auch Obstweine, die grün-gelb fluorescieren, also Traubenwein vortäuschen. Daher verlassen Vff. sich nicht mehr auf die unmittelbare Beobachtung des Leuchtens, sondern ziehen die Rkk. der Lsgg. der fluorescierenden Stoffe mit hinzu, die immer scharfe Unterschiede geben. Als Lösungsm. sind am wirksamsten Ä., Chlf. u. Amylalkohol, mit denen die Weine ausgeschüttelt werden. Gibt man einen Tropfen einer solchen Lsg. auf Filtrierpapier, so erhält man nach völligem Trocknen bei Obstweinen einen violetten, bei Traubenwein einen weiß fluorescierenden Fleck. Beerenweine scheinen im allgemeinen wie Traubenweine zu reagieren. Bisher sind 244 Traubenweine u. 30 Obstweine hiernach mit Erfolg untersucht worden. Schönungsmittel haben keine Einw. Die Ursache der Fluorescenz ist, wenigstens beim Apfel u. bei der Birne, im Fruchtfleisch zu suchen. Ferner haben Vff. auch den capillaren Aufstieg von Obst- u. Traubenweinen u. von Verschnitten beider untersucht u. auch hierbei unter der Quarzlampe charakterist. Farbbilder erhalten, die ihre Farbdifferenzierung monatelang behalten. (Allgem. Weinzeitung 44 [1927]. Nr. 18. Babofestschrift. Sep. 6 Seiten. Klosterneuburg.) RÜ.

Viktor Reich und Max Haitinger, *Über die Untersuchung von Obst- und Traubenwein im ultravioletten Lichte*. Die Fluorescenz von Trauben- u. Obstwein im ultravioletten Lichte, tritt scharf hervor, wenn man die Weine mit Ä., Chlf. u. a. ausschüttelt u. diese Lsgg. im ultravioletten Lichte beobachtet, oder sie auf Filtrierpapier gibt u. nach dem Verdunsten des Lösungsm. prüft. Dies ist auch bei Rotwein, bei dem die unmittelbare Beobachtung unter der Quarzlampe versagt, anwendbar, da der Farbstoff nicht in die Ätherschicht übergeht. Bei Weißweinen u. alkoholreichen Weinen empfiehlt sich, um scharfe Trennung zwischen Wein u. äth. Schicht zu erhalten, den Alkohol größtenteils durch Erwärmen im Wasserbade zu entfernen. (Allg. Weinzeitung 44 [1927]. Nr. 6. 1 Seite Sep. Klosterneuburg.) RÜHLE.

V. Reich und M. Haitinger, *Über die Untersuchung von Trauben- und Obstwein im ultravioletten Licht*. Die Kritik von MÜLLER (6. Jahresbericht des bad. Weinbauinstituts Freiburg i. Br.) des Verf. zum Nachweise von Obstweinzusatz zu Traubenwein durch Unters. im ultravioletten Lichte wird zurückgewiesen. Vff. behaupten nicht, daß das Verf. gelegentlich keinen Zweifel zuließe. (Allgem. Weinzeitung 44 [1927]. Nr. 7. 1 Seite Sep. Klosterneuburg.) RÜHLE.

Hans Eggebrecht, *Über die Herstellung von Essig aus Zuckerrüben in neuerer und alter Zeit*. Vf. erörtert die Möglichkeit der wirtschaftlichen Verarbeitung von Zuckerrüben, auch gefrorener u. wieder aufgetauter Rüben, auf Essig u. erwähnt, daß diese

Verwendungsart von Zuckerrüben bereits schon fast 130 Jahre alt ist, daß sie z. B. schon von ACHARD betrieben worden ist. (Dtsch. Essigind. 32. 18—19.) RÜHLE.

F. Kutter, *Statistik der Untersuchungsergebnisse von Brauereiprodukten*. Erörterung der Mittelwertberechnung durch Verb. von Häufigkeit u. gefundenem Analysewerte. (Wechschr. Brauerei 45. 24—26.) RÜHLE.

—, *Ein Transportröhrchen für Hefeproben*. Der Wattebausch, der den Verschuß des Proberöhrchens bildet, trägt im Innern des Röhrchens einen bis nahe an den Boden gehenden Streifen steifen Fließpapiers. Das Röhrchen wird mit dem Streifen sterilisiert. Zur Probenahme zieht man den Wattebausch mit dem Streifen aus dem Röhrchen, versenkt das Papier mit dem unteren Ende in die Hefe, von der die Probe entnommen werden soll u. führt den Streifen wieder vorsichtig in das Röhrchen ein, ohne die Wandungen zu berühren, u. setzt den Wattebausch wieder fest ein. (Contribut. Labor. MURPHY & Son 2 [1926—1927]. 173. Sep.) RÜHLE.

H. Kraut, *Über den Nachweis der Hefe durch die Hefegummiereaktion in Gegenwart von Hydrolysaten von tierischem Eiweiß und von tierischen Organen*. Der mit Cu-Salz gefällte Nd. ist wieder in HCl zu lösen, dann durch A. nach MICKO abermals zu fällen u. auf seine Eigg. (vgl. KRAUT u. EICHHORN, C. 1927. II. 1160) zu prüfen. Nach dieser Prüfung enthält Eaton gegenüber Angaben LEBBINS keinen Hefeeextrakt. Löst man den A.-Nd. in Säure u. fällt ihn durch 3⁰/₁₀ig. NaOH wieder aus, so entsteht im Filtrat nur bei Ggw. von Hefegummi eine Fällung mit FEHLINGScher Lsg. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 446—49. München.) GROSZFELD.

H. K. Schindler, *Lineare oder logarithmische Farbumrechnung bei der Malzanalyse?* Gegenüber LAUFER (C. 1928. I. 1592) hält Vf. an der linear-proportionalen Umrechnung als dem mathemat.-physikal. richtigen Verf. fest. (Wechschr. Brauerei 45. 15—16.) RÜHLE.

Th. v. Fellenberg, *Obsttresterbranntwein mit unnormalem Geruch und Geschmack*. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 483—84. — C. 1928. I. 856.) GROSZFELD.

J. Großfeld, *Die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure in Eierlikören*. Abkürzung der Arbeitsweise von JUCKENACK durch P₂O₅-Best. nach WOY oder Titration des Molybdänd. nach KASERER u. GREISENEGGER, 1-std. Extraktion im BESSON-schen App., direkte Ausfällung des Likörs mit A. bei nachfolgender Extraktion des Nd., Veraschung unter Zusatz von Mg-Acetat. Vorteile: erheblicher Zeitgewinn, Verringerung der benötigten Likörmenge, geringer Verbrauch an A., einfachere Arbeitsweise. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 450—62. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsanst.) GROSZFELD.

A. Heiduschka und C. Pyriki, *Untersuchung von 1926-er Traubenweinen des Weinbaugebietes Lößnitz-Meißen-Seußlitz*. Jahresbericht, Analysen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 473—77. Dresden, Staatl. Sendestelle f. öffentl. Gesundheitspflege.) GROSZFELD.

A. Heiduschka und C. Pyriki, *Beitrag zur Kenntnis des Citronensäuregehaltes von Traubenmosten und Traubenweinen*. Die Methode von DENIGES-MUTTELET erwies sich als brauchbar, aber umständlich, besser die von STAHR-KUNZ-v. D. HEIDE. Die 1926er sächs. Moste enthielten 0,126—0,221 g/l Citronensäure. Bei einigen Weinen waren nur mehr Spuren oder keine Citronensäure, bei anderen etwas größere oder kleinere Mengen als bei dem betreffenden Most vorhanden. Reinzuchtheffe hatte auf Bldg. u. Vernichtung der Citronensäure im Wein keinen Einfluß, dagegen anscheinend andere Teile der Gärungsflora. Auch in sächs. Weinen verschiedenster anderer Jahrgänge Citronensäure. Von 15 ausländ. Weinen enthielten 14 0,032 bis 0,267 g Citronensäure im l, einer nur Spuren. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 466—73. Dresden, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Konrad Amberger und Karl Hepp, *Meerrettich und Meerrettichkonserven*. Entgegen FRIESE (C. 1925. II. 620) wurden SO₂-Werte von nur 0,0049—0,0094⁰/₁₀₀ der Trockenmasse gefunden. Anscheinend handelt es sich um durch Jod oxydierte Spuren von Senfö. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 435—38. Erlangen, Staatl. Untersuchungsanst. f. Nahrungs- u. Genußm.) GROSZFELD.

Robert Dudzius, *Bratheringe*. Es wird bestätigt, daß sich Bratheringe vielfach nicht halten, u. daß dies, abgesehen von der Jahreszeit, an der Behandlung bei der Herst., sowie auch an den Heringen selbst u. an den Zutaten liege. Die Ursachen hierfür

werden erörtert u. Maßnahmen zur Verhütung des Verderbens empfohlen. (Konserver-Ind. 14. 555—56; Dtsch. Essigind. 32. 19—20.) RÜHLE.

Dentler, *Über die Anforderungen an Einrichtung und Betrieb der Sammelmolkereien vom gesundheitlichen Standpunkt*. Zusammenfassende Erörterung bei Gelegenheit eines Vortrages unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Allgäu. (Milch-wirtschaftl. Ztrbl. 57. 1—8.) RÜHLE.

Reyer, *Zur Frage des Gehaltes der Frauen- und Kuhmilch an antiskorbischen Stoffen. Zugleich ein Beitrag zur Säuglingsmilchfrage*. Die Verss. ergaben, daß Frauenmilch bei zweckmäßiger u. quantitativ ausreichender Ernährung einen hinreichenden Gehalt an antiskorb. Stoffen aufweist, Kuhmilch ist bei Winterfütterung arm an C-Vitamin, bei Weidegang im Sommer in der Regel reich. Bereits kurzes Aufkochen setzt den Vitamingehalt gegenüber Rohmilch deutlich herab, hebt ihn aber auch bei längerer Kochdauer nicht vollständig auf. Kühe, welche bestimmt sind, Säuglingsmilch zu liefern, sollen nicht nur gesund, vor allem tuberkulosefrei, sein, sondern auch sich von vornherein in gutem Ernährungszustande befinden u. dauernd quantitativ u. qualitativ zweckmäßig gefüttert werden, d. h. im Sommer gute Weide, im Winter neben hochwertigem Futter vitaminreiches Grünfutter in ausreichender Menge. Für den Säugling ist am besten als Kuhmilch einwandfreie Rohmilch. (BID. Ztrbl. Agrik.-Chem. 56 [1927]. 516—18.) GRIMME.

B. J. Holwerda, *Eine genaue Bestimmung des Eiweißgehaltes von Butter*. Empfohlen wird 1 g Butter von 40° + 1 ccm H₂SO₄ (1 + 1) 1/2 Stde. stehen zu lassen, dann das Fett mit PAc. u. Abschleudern zu beseitigen u. schließlich eine Mikro-Nbest. auszuführen. (Chem. Weekbl. 25. 102—03. Hoorn, Rijks Landbouw-Prof-station.) GROSZFELD.

C. Baumann, *Untersuchungen von Buttergebäck*. Analysenergebnisse von Proben des Bezirks. Das Fett bestand nur bei einigen Proben aus reinem Milchl fett, bei anderen aus einem Gemisch mit solchem; bei anderen war es frei davon. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 487—88. Recklinghausen.) GROSZFELD.

W. v. Bruchhausen, *Über Chlorverluste beim Veraschen*. Aus Mehl ließ sich beim Veraschen als NaCl zugesetztes Cl fast quantitativ verflüchtigen. Auch bei Ggw. von Na₂CO₃ betrug die Verluste noch 13—15%. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 485—87. Kassel, Städt. Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

W. Plücker, Ad. Steinruck und Fr. Starck, *Bestimmung der Kakaoschalen*. Prioritätsanspruch (vgl. C. 1926. I. 2156) gegenüber GRIEBEL u. SONNTAG (vgl. C. 1926. II. 503). (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 488. Solingen, Nahrungs-mittel-Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

E. Alpers, *Über die Bestimmung der Sklereiden in Kakaoverzeugnissen*. Die Sklereidenzahl konnte durch viermaliges Vermahlen zwischen Walzen von 9337 auf 3290 verringert werden, Zerstörung der Steinzellen. Übrige Ergebnisse der Größenordnung nach mit denen von GRIEBEL u. SONNTAG (C. 1926. II. 503) übereinstimmend. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 462—66. Berlin, Chem. Lab. der Sarotti-A.-G.) GROSZFELD.

M. Dychno und O. Briskin, *Zur Frage der hygienischen Bewertung der biologischen Eigenschaften der Milch*. Bei dem in Rußland verbreiteten „Backen“ der Milch bei 60—70° werden die chem. u. biolog. Eig. der Milch nicht wesentlich verändert. Das Verf., bei dem infolge der Adhäsionserscheinungen u. Verschmelzung der Fettkügelchen zu Fetttropfen die Milch einen fettreicheren Ansehn erhält, kommt dem amerikan. Verf. der gelinden Pasteurisierung bei 60—70° nahe. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 438—46. Smolensk, Univ.) GROSZFELD.

Thure Sundberg, *Die annähernde Bestimmung von Butter und Kokosfett in Fettmischungen*. Durch zahlreiche Verss. wird ein Diagramm (vgl. Originalarbeit) ermittelt, aus dem man die prozentuale Zus. eines Gemisches von Butter, Kokosfett u. Neutralfett (Schweineschmalz u. dgl.) ablesen kann, wenn man die REICHERT-MEISZL-Zahl (R) u. POLENSKE-Zahl (P) des fraglichen Fettes bestimmt. Aus diesem Diagramm werden die Formeln:

$$k \cong \frac{100}{3} \cdot \frac{20P - R - 8}{2,7P + R + 53} \quad k + s \cong \frac{10(R - 1) + 17P}{3 + 0,025P}$$

s = (k + s) - k abgeleitet, in denen k u. s den Prozentgehalt an Cocosfett bzw. Butterfett bedeuten. Die neue Methode wird mit den Verf. von PLATON-BENGHSON (Medd. Centr. Försöksw. Jordbruksområdet 84 [1913]) u. von KUHLMANN-GROSZFELD

C. 1926. I. 1898) verglichen; sie ist ziemlich allgemein anwendbar u. gibt recht angenäherte Werte. (Svensk Kem. Tidskr. 40. 9—21. Stockholm, Lab. des städt. Gesundheitsamts.) W. WOLFF.

Josef Baumann, Buchenbach i. Baden, *Sterilisierapparat* mit Erhitzungskörpern, in denen die Fl. fein verteilt wird, dad. gek., daß die Wände der einen Hohlraum begrenzenden, z. B. scheibenförmigen, zylindr. oder glockenförmigen Erhitzungskörper in ganz kleinem Abstand voneinander gehalten sind. — Auf diese Weise gelingt es, die von unten eintretende Fl., z. B. den zu sterilisierenden Fruchtsaft, in eine breite dünne Fläche zu zerteilen u. in allen Teilen gleichmäßig u. fast augenblicklich zu erhitzen. (Oe. P. 107 295 vom 27/7. 1925, ausg. 26/9. 1927. D. Prior. 31/7. 1924.) RÖHMER.

Landwirtschaftliche Zentral-Genossenschaft R. G. m. b. H., Oldenburg, *Einrichtung zum Eindicken von Flüssigkeiten, insbesondere Molken und Magermilch*. Oberhalb eines beheizbaren offenen Flüssigkeitsbehälters ist ein in freier Atmosphäre arbeitendes Schöpfrad angebracht, das aus einer größeren Anzahl in gleichem Winkelabstand auf einer Nabe befestigter kellenartiger Schöpfschaufeln besteht. Diese sind an den Seitenkanten durch Stirnscheiben von größerem Durchmesser als der Nabendurchmesser abgeschlossen. Die von einer Schöpfkelle hochgeschöpfte Fl. fließt daher zunächst den durch zwei aufeinanderfolgende Schöpfschaufeln u. deren Stirnscheiben gebildeten Sammelbecher zu u. von da bei weiterer Drehung über den Rücken der vorangehenden Schöpfschaufel durch die freie Atmosphäre hindurch in den Behälter zurück. (Oe. P. 107 317 vom 16/6. 1926, ausg. 26/9. 1927.) RÖHMER.

Rumford Chemical Works, übert. von: **Augustus H. Fiske**, Warren (Rhode Island), V. St. A., *Herstellung von Brotteig* unter Zusatz eines Lockerungsmittels, bestehend aus gummiartigen Stoffen u. Pflanzenschleimen, wie Tragant, sauren Jodverbh. u. sauren Ca-Phosphaten. Zu 100 Teilen Mehlteig werden z. B. 0,0175% H₂O₃, 3% Tragant u. 5% saures Ca-Phosphat zugegeben. (A. P. 1 657 116 vom 7/3. 1927, ausg. 24/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

Albert K. Epstein, Chicago (Illinois), *Herstellung von Brotteig* unter Zusatz von die Gärung der Hefe anregenden u. beschleunigenden Mitteln, wie Harnstoff, Ca- oder Mg-Salzen u. eines in W. l. oxydierenden Cl₂-haltigen Salzes, wie KClO₃. — Z. B. werden zu 45 kg Teig 15 g Harnstoff, 45 g CaSO₄ oder MgSO₄ u. 1 g KClO₃ zugesetzt. (A. P. 1 657 379 vom 14/12. 1925, ausg. 24/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Backverfahren und saure Backpulverbestandteile zur Durchführung desselben*. Als Triebmittel werden Säuren wie Milchsäure, Weinsäure, Phosphorsäure o. dgl. oder die sauren Salze dieser Säuren mit Ausnahme der Phosphorsäure in der Weise verwendet, daß man dem Teig zwecks Regelung des Triebes außerdem noch primäre oder sekundäre Phosphate oder ein Gemisch beider in solchen Mengen zusetzt, daß von der Gesamtazidität nicht weniger als 10% u. nicht mehr als etwa 35% auf die Phosphate entfallen. Das Backpulver besteht aus einem Gemisch von gegebenenfalls in Mehl aufgetrockneten Triebstoffen, wie Milchsäure u. dgl. u. den zur Steuerung der Triebwrkg. derselben erforderlichen Phosphaten. (Oe. P. 107 284 vom 19/7. 1922, ausg. 26/9. 1927.) RÖHMER.

A. Schaarschmidt, Charlottenburg und **M. Popoff**, Berlin, *Tabak für Zigarren und Zigaretten aus Tabakabfällen, wie Zigarrenspitzen, Tabakstaub etc.*, gemischt mit Cellulose, z. B. Acetylcellulose oder anderen Cellulose- oder Hydrocelluloseestern, in Ggw. eines Lösungsm., wie Aceton, Äther, A. für sich oder gemischt. Die Mischung dient als Rauchtobak oder in dünner Filmschicht als Deckblatt für Zigarren oder Zigaretten oder zur Herst. von Zigarettenhülsen. (E. P. 282 369 vom 30/11. 1927, Auszug veröff. 15/3. 1928. Prior. 20/12. 1926.) M. F. MÜLLER.

Eugen Mislin, Prag, *Erhöhung der Ausnutzbarkeit von Futtermitteln*. Bei dem Verf. nach Oe. P. 103891 werden die genügend vorbereiteten Materialien vor der Sterilisation mit Alkalien oder Säuren bei einer Temp. von 100° u. darüber vorbehandelt, worauf die Säure oder das Alkali neutralisiert u. die M. mit den Bakterien u. Hefearten versetzt wird. Zweckmäßig wird nur ein Teil der zu verarbeitenden Futtermittel mit den Mikroorganismen versetzt, worauf das hochfermentierte Prod. mit dem übrigen Futtermittel innig vermengt u. einer Nachfermentation überlassen wird. (Oe. P. 107 279 vom 2/4. 1917, ausg. 26/9. 1927. Zus. zu Oe. P. 103891; C. 1927. I. 1243.) RÖHMER.

Eugen Mislin, Prag, *Aufschließung und Verbesserung von Futter- und Nahrungsmitteln, sowie von Roh-, Zwischen- und Abfallprodukten organischer Natur*. Die auf

Pentosanen gemäß Oe. P. 103891 gezogenen Mikroorganismenkulturen (vgl. C. 1927. I. 1243) läßt man auf die pflanzlichen oder tier. Ausgangsprod., z. B. Rückstände der Mühl-, Schäl- u. Ölindustrie oder Kadaverschlachthausabfälle, bei allmählicher Erwärmung zwischen 40 u. 50° einwirken. (Oe. P. 107 280 vom 2/5. 1919, ausg. 26/9. 1927.) RÖHMER.

Eugen Mislin, Prag, *Aufschließung und Verbesserung von Futtermitteln jeder Art*. Das nach dem Verf. von Oe. P. 103891 gewonnene Futtermittel (vgl. C. 1927. I. 1243) wird mit Schlempe durchtränkt, die M. mit anderen Futtermitteln, z. B. Kleie, Stroharten usw., allmählich vermischt u. das Ganze nun einer Temp. von über 38° längere Zeit ausgesetzt. (Oe. P. 107 281 vom 2/5. 1919, ausg. 26/9. 1927.) RÖHMER.

Alexanderwerk A. von der Nahmer Akt.-Ges., Remscheid, *Gequollene und entbitterte Lupinen u. dgl. zum Trocknen vorzubereiten*, dad. gek., daß die Früchte durch Messer solcher Schärfe zerschnitten werden, daß die Schalen den Schnitt ohne Deformation u. damit ohne Zerdrücken des von ihnen eingeschlossenen Kernes aushalten. — Es kann infolgedessen auch leicht eine Trennung der Fruchtteile von den Schalenteilen erfolgen. (D. R. P. 446 988 Kl. 53g vom 12/2. 1921, ausg. 13/7. 1927.) RÖHMER.

Gärtner & Aurich, Dresden, *Einsäuerung safthaltiger Pflanzenstoffe in Silos zwecks Bereitung von Dauerfutter*, dad. gek., daß dem Futter der an sich bekannte Zusatz von Harnstoff oder stickstoffhaltigen Salzen in gleichmäßiger Verteilung schon bei der Einlagerung in derart abgemessener Menge beigegeben wird, daß er zur Ernährung der Milchsäurebakterien unter Schonung der im Pflanzengut von Natur enthaltenen stickstoffhaltigen Nährstoffe so lange dienen kann, bis die Bldg. einer hinreichenden Milchsäuremenge der weiteren Entw. der Bakterien ein Ziel setzt. — Bei dieser Behandlung kann ein elektr. Strom hindurchgeleitet werden u. eine Pressung des Futters erfolgen. (D. R. P. 447 063 Kl. 53g vom 28/10. 1920, ausg. 16/7. 1927.) RÖHMER.

Emil Kaddatz, Ortonville, V. St. A., *Farbprüfvorrichtung für Flüssigkeiten, besonders Milch*. Auf einem Träger ist ein Streifen angeordnet, von einer Farbe, welche von der Farbe der zu untersuchenden Fl. möglichst verschieden ist, z. B. ein schwarzer Streifen. An einer oder beiden Seiten dieses Streifens befinden sich Streifen, welche eine Reihe von Abschnitten in Farbtönen besitzen, die den Farbtönen entsprechen, welche die zu untersuchenden Fl. in verschiedenen Gütegraden, z. B. Milch bei verschiedenem Sahnegeb. aufweisen. Über dem inneren Streifen befindet sich ein durchsichtiges flaches Gefäß für die zu prüfende Fl. (A. P. 1 647 569 vom 28/1. 1926, ausg. 1/11. 1927.) KÜHLING.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

—, *Eine neue Extraktionsanlage für Öle, Harze und Wachse*. Die nach den Patenten der GEORGE SCOTT and SON, Ltd. (London) erbaute Extraktionsanlage ist durch drei Abbildungen u. kurze Beschreibung erläutert. Hauptneuerung: ein Wechsellventil, das in unmittelbarer Verbindung mit der Wiedergewinnungsanlage steht. (Chem. Age 18. 72—73.) HELLER.

V. Cherdyntzew, *Über eine Methode der Extraktion von Sojabohnen mittelst Alkohols*. Um ein für Genußzwecke geeignetes Mehl, sowie möglichst reines Öl zu erhalten, empfiehlt Vf. die Extraktion mit A., die er hinsichtlich Güte der Prodd., sowie kalkulator. dem Preßverf. für überlegen hält. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 928 bis 929.) HELLER.

George S. Jamieson, *Die chemische Zusammensetzung von spanischem Olivenöl*. Die Kennzahlen dieses aus der Gegend von Borjas stammenden Öles stimmen mit denen des kaliforn. u. des italien. Öles prakt. überein. Trennung der Fettsäuren nach der Pb-Salz-Äthermethode u. Fraktionierung der Methyl ester. Hiernach ist die Zus.: Glyceride der Ölsäure 80,5%, der Linolsäure 6,9%, der Myristinsäure 0,2%, der Palmitinsäure 9,4%, der Stearinsäure 1,4%, der Arachinsäure 0,2%; 0,8% Unverseifbares. Die Zus. ist also der genannten Öle sehr ähnlich. Die in allen Olivenölen vorkommende Arachinsäure ist von TÄUFEL u. SARIA (C. 1926. I. 3105) nicht gefunden worden. (Journ. Oil Fat Ind. 4 [1927]. 426—27. U. S. Department of Agriculture.) HELLER.

Konrad Amberger und E. Wheeler-Hill, *Über die Zusammensetzung des Haferöls*. Die Fettsäuren des Haferöls bestanden aus 10,4% Palmitin-, 17,2% α -Linol-, 13,9% β -Linol- u. 58,5% Ölsäure. Erucasäure u. Linolensäure waren nicht nachweisbar.

Durch Isolierung einheitlicher Glyceride aus gehärtetem Haferfett, aus dem Elaidin-gemisch u. dem bromierten Öl wurden Triolein u. α -Palmito- α - β -Diolein einwandfrei nachgewiesen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 417—31. München, Forsch.-Anst. f. Lebensmittelchem.)

GROSZFELD.

Max Hartmann und Hans Kägi, Saure Seifen. Als solche bezeichnen Vff. Verb. aus Fettsäuren oder deren Chloriden bzgl. Estern mit Diaminen, deren Typ das *Diäthylaminoäthyleylamin* (die 10%ig. Lsg. ist *Sapamin* genannt) ist. Diese Stoffe sind wasserfrei im Hochvakuum destillierbar u. bilden ölige, salbige oder kristallisierte Massen, je nach der Art der Fettsäurekomponente. In W. sind sie nicht hydrolyt. gespalten, durch Alkali werden sie ausgefällt; die Lsgg. schäumen außerordentlich stark: Grenze bei Verdünnung 1:2 000 000. Ihr Emulgierungsvermögen für Öle u. Fette ist sehr groß; infolgedessen hervorragende Reinigungswrkg., deren prakt. Anwendung allerdings der Preis hinderlich ist. Infolge der starken Verminderung der Oberflächenspannung große *Netzfähigkeit*, selbst in Verdünnung 1:50 000. Wolle wird sofort benetzt. (Prakt. Anwendung in der Woll- u. Filzindustrie, beim Carbonisieren usw.) Nachteil hierbei, daß mit *Sapamin* behandelte Wolle zwar sehr leicht anfärbt, aber nicht reibecht ist. — Alkalibeständigkeit dieser Stoffe wird erreicht durch *Alkylierung*, wobei quaternäre Ammonbasen entstehen, mittels Dimethylsulfat. — Die sauren Seifen sind starke *Antiseptika*. Sie können als Salbengrundlagen dienen; sie sind alsdann abwaschbar. (Ztschr. angew. Chem. 41. 127—30. Basel, Gesellsch. f. Chem. Ind.)

HELLER.

C. Mensing, Einiges über Grundseifen und pilierte Feinseifen. Bleichen der Grundseife mit *Blankit* ist möglich, wenn alle Schwermetalloxyde bzgl. -salze vorher entfernt wurden. Um Beeinträchtigung der Duftstoffe durch aus *Blankit* entstandene S-Verb. auszuschließen, ist Nachbehandlung mit oxydierenden Bleichmitteln nötig. — Der Zusatz von ZnO gibt Seifen porzellanartiges, bei zu großem Zusatz totes Aussehen. — *Durchsichtige Feinseifen mit Hochglanz* lassen sich aus etwas stärker als üblich getrockneter Grundseife durch raschen Durchgang durch Pfliegermaschinen mit Stahlwalzen erzielen. Diese besitzen überhaupt Vorzüge. Man achte auf vollkommene Gleichmäßigkeit der pilierten Seife. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 927—28.) HELLER.

E. L. Lederer, Zur Theorie der Ausbeuteberechnung bei Seifen. Es wird mathemat. abgeleitet, daß zur richtigen Ausbeuteberechnung die folgende Formel besser geeignet ist als die bekannten: $A = 100(1 - \alpha V)(G - 100\alpha S)/H$. Hierin ist V die VZ., G die im Fettsatz vorhandene kernseifensieder. verwertbare Gesamtfettmenge, S die SZ., H die prozentuale Menge Fettsäurehydrat in der fertigen Seife, $\alpha = 0,000\ 226$ (abgekürzt). Ein Beispiel zeigt die Berechtigung der Formel. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung komplizierter Rechnungen, den Fettsäurehydratgehalt des Ansatzes zu bestimmen. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 925—26. Hamburg.)

HELLER.

Josef Grosser, Absolute Verseifung und Verseifung auf kaltem Wege. Beide Methoden bedeuten keinerlei Fortschritt, denn man erreicht dasselbe Ziel in gleicher Zeit mit gleichem Aufwand nach der bisherigen Siedemethode, wenn man nur sein Handwerk versteht u. der verschiedenen Verseifbarkeit der Fette von vornherein Rechnung trägt. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 926—27. Königgrätz a. E.) HELLER.

J. Wallner, Trübungsmittel für Paraffinkerzen. Außer dem dem β -Naphthol nahestehenden „*Hertolan*“ der I. G. läßt sich nach Verss. des Vfs. vorteilhaft *Pb-Stearat* zur Trübung verwenden. Darst. aus Na-Stearat u. Pb-Acetat, Filtrieren, Trocknen. 0,2% genügen. Lichtstärke, Brennfähigkeit u. Brenndauer werden offenbar nicht benachteiligt. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34 [1927]. 349 bis 350.)

HELLER.

Konrad Amberger und E. Wheeler-Hill, Vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen Arbeitsweisen zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren. Das Pb-Salz-Ä.-Verf. lieferte vollständig unbrauchbare Ergebnisse, dagegen das Verf. von TWITCHELL sowie das Thalliumsalzverf. von MEIGEN u. NEUBERGER eine fast quantitative Trennung. *Eruca-säure* fällt nach beiden Verff. größtenteils, aber nicht quantitativ, mit den festen Säuren aus. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 431—34. München, Forschungsanst. f. Lebensmittelchem.)

GROSZFELD.

H. Fleisch, Frankfurt a. M., Sulfonierung von pflanzlichen und tierischen Ölen, Fetten und deren Säuren, wie Leinöl, Ricinusöl, Olein, Tran, Harzöl etc. mittels SO₃ oder Cl·SO₃H in Ggw. von Eisessig, Ameisen-, Propion-, Butter- oder Milchsäure etc.

oder deren *Anhydriden* oder *Chloriden*. (E. P. 282 626 vom 4/8. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1927. Prior. 23/12. 1926.) M. F. MÜLLER.

Mary Fulford Foster, Washington, V. St. A., übert. von: **Hermann Bollmann**, Hamburg, *Behandlung von Baumwollsaatöl*. (A. P. 1 653 201 vom 17/8. 1923, ausg. 20/12. 1927. D. Prior. 29/8. 1922. — C. 1924. I. 2649 [D. R. P. 393 072 Kl. 23 a.] M.F.M.

Grigori Petrow, Moskau, *Verfahren zur Gewinnung sulfoaromatischer Fettsäuren*. Kurzes Ref. nach E. P. 252 212; C. 1926. II. 1705. Nachzutragen ist folgendes: Z. B. wird ein Gemisch von roher Ölsäure, Naphthalin u. Bzl. mit konz. H₂SO₄ bei Temp. bis höchstens 75° behandelt. Das mit dem gleichen Vol. W. vermischte Rk.-Gemisch scheidet beim Stehen eine untere saure Schicht ab. Nach deren Entfernung wird die obere Schicht mit einer NaCl- oder Na₂SO₄-Lsg. durchgewaschen, dann in einem Gemisch von Bzn., Kp. 100—150°, u. Bzl. gel., die Lsg. zweimal mit einer 15%_{ig} wss. Na₂SO₄-Lsg. u. hierauf mit 5%_{ig} CH₃CO₂H gewaschen, wobei die Reste von H₂SO₄ u. arom. Sulfonsäuren abgeschieden werden. Schließlich wird die Lsg. mit 10%_{ig} A. vermischt, 8—10 Stdn. bei 50—60° stehen gelassen, die abgestandene wss.-alkoh. Schicht 2—3-mal mit einem leichten Bzn. gewaschen u. ausgedampft. Der Rückstand besteht aus reinen sulfoaromat. Fettsäuren. — Analoge Prodd. erhält man durch Sulfonieren von Gemischen aus techn. Ölsäure u. Naphthalin, — sowie von Sonnenblumenöl u. Naphthalin, SZ. 136,0, VZ. 168,0, J-Zahl 21,0. Die durchsichtigen, in dest. u. hartem W., sowie in verd. Säuren l. sulfoaromat. Fettsäuren eignen sich in Form ihrer neutralen Alkalisalze als Wasch- u. Netzmittel u. finden außer zur Fettsäurepaltung auch bei der Veresterung von Säuren u. Alkoholen, zur Acetylierung von Cellulose, bei der Kondensation von Phenolen mit Aldehyden, sowie in der Leder- u. Textilindustrie Verwendung. (D. R. P. 456 353 Kl. 12o vom 19/5. 1925, ausg. 18/2. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

H. Vontobel, Oberurdorf b. Zürich, *Waschverfahren*. Man behandelt das Waschgut mit einer k. wss. Lsg. von Waschsoda, Seife, Borax, Na-Perborat, der man Fermente u. Katalysatoren zugesetzt hat. Als Fermente verwendet man Peroxydase, Oxydase, Oxygenase, Tyrozinase, Katalase, als Katalysatoren FeSO₄ u. CuSO₄. (E. P. 282 588 vom 19/5. 1927, ausg. 19/1. 1928.) FRANZ.

Happachs Industrie Aktiebolag (Erfinder: **A. Imhausen**), Malmö, *Verfahren zur Darstellung von Seifenpulvern*. (Schwed. P. 59 006 vom 21/8. 1919, ausg. 16/6. 1925. D. Prior. vom 28/3., 10/6., 27/6., 26/8. u. 12/10. 1918. — C. 1921. II. 1029 u. IV. 145 u. 720 [D. R. P.P. 310122, 310625, 310123 u. 310626 Kl. 23f.] M. F. MÜLLER.

Happachs Industri Aktiebolag (Erfinder: **A. Imhausen**), Malmö, *Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels*. (Schwed. P. 59 156 vom 28/10. 1916, ausg. 14/7. 1925. D. Prior. 10/12. 1915. — C. 1921. IV. 824 [D. R. P. 296922 Kl. 23e.] M. F. MÜ.

Delete Co. Inc., übert. von: **William O. Nance**, Tulsa Oklahoma, *Reinigungsmittel für Gewebe* u. dgl. Man setzt eine Lsg. von 7 Teilen kaust. Alkali u. 3 Teilen W. zu einer Lsg. von 60 Teilen gutem, hellfarbigem Mineralöl u. 15 Teilen Fettsäure, während diese letztere Lösung umgerührt u. auf eine Temp. über dem Kp. des W. erhitzt wird. Dann setzt man 15 Teile eines Gemisches von Flecken entfernenden flüchtigen Lösungsmm. hinzu, nachdem die Temp. reduziert ist. (A. P. 1 657 893 vom 9/11. 1927, ausg. 31/1. 1928.) KAUSCH.

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

—, **Arthur William Crossley**. 1869—1927. Nachruf auf den Direktor der „British Cotton Industry Research Association“ u. Gründer des Shirley Instituts in Didsbury. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 117. VI—X.) KRÜGER.

Lloyd E. Jackson, *Die immer wechselnden Textilprobleme des Trockenreinigers*. Erörtert wird das Schrumpfen von behandelten Stoffen, das Verh. von Appreturen gegenüber W. u. den bei der Trockenreinigung verwendeten Mitteln, das Verschieben der Fäden im Gewebe. Notwendig wäre ein rasch auszuführender Nachweis von Acetatseide. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 37—40.) SÜVERN.

Walter Wagner, *Biologische Versuche am Seidenspinner (Bombyx mori)*. Bei Seidenraupen erwies sich die Behandlung mit elektr. Induktionsstrom als recht erfolgreich. Elektr. Behandlung der Eier drückt die Entwicklungsdauer von 3 Monaten auf 14 Tage herab. Freiluftbehandlung der Raupen war für die Eigg. der Seide vorteilhaft.

Durch ultraviolettes Licht konnte sowohl die Entw. der Eier, wie die Gesundheit der Raupen günstig beeinflußt werden. Weitere Vers., durch Auswahlzucht auf die Beseitigung der Seidenflöckchen oder -läuse hinzuarbeiten, werden geschildert. (Seite 33. 55—58.) SÜVERN.

—, *Das Thorne Bleichverfahren*. Die Ver. St. Amer. P. 1634388, 1643566u. 1642978 (C. 1928. I. 1342) sind besprochen. (Paper Trade Journ. 85 [1927]. Nr. 25. 41—43.) SÜVERN.

Fritz Hoyer, *Kabelpapiere*. Die Rohstoffe, die von Metallteilchen, Säuren u. Salzen frei sein müssen, das Imprägnieren u. Färben ist besprochen. (Kunststoffe 18. 29—31.) SÜVERN.

Heinrich Müller, *Celluloid und Cellon in Gewerbebetrieben*. Die Anwendung der beiden Stoffe ist beschrieben. Die geringere Gefährlichkeit des Zellons wird hervor- gehoben. (Kunststoffe 18. 31—32.) SÜVERN.

E. H. Nollau, *Mit Nitrocellulose imprägnierte Textilstoffe*. Mit Nitrocellulose imprägnierte Gewebe werden in der Automobilindustrie in größtem Umfange als Leder- ersatz für Sitze, Verdecke u. Karosseriebeschläge verwendet. Rohstoffe u. Herst. werden beschrieben. (Journ. Soc. automot. Engineers 21 [1927]. 393—95.) RÖLL.

Otto Manfred, *Neuerung in der Fabrikation von Kunsthorn*. Gegen die Angaben von STICH (C. 1927. II. 2367) wird Widerspruch erhoben. (Kunststoffe 18. 38 bis 39.) SÜVERN.

M. Berger, *Normungsarbeiten in der Seidenindustrie*. Angaben über die Normierung einer Reihe mechan. Einrichtungen. (Seite 33. 47—51.) SÜVERN.

W. Königs, *Das Densimeter von Levrat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von rohen und erschwerten Seiden*. Der App. u. das Arbeiten mit ihm ist beschrieben. (Seite 33. 51—53. Krefeld.) SÜVERN.

United States Envelope Co., Springfield, übert. von: **Charles E. Swett**, West Roxbury, Massachusetts, V. St. A., *Beseitigen des Glanzes von durchsichtigen Stoffen*. Zur Beseitigung des Glanzes von Umschlägen mit Fenster behandelt man die durch- sichtigen Stellen mit einer Lsg. von Weinstein oder einer Lsg. von Weinsäure u. Kalium acetat. (A. P. 1 656 303 vom 14/3. 1923, ausg. 17/1. 1928.) FRANZ.

Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd., Manchester, England, *Behandlung von pflanz- lichen Fasern, Garnen oder Geweben*. (D. R. P. 454 928 Kl. 8k vom 1/4. 1923, ausg. 19/1. 1928. E. Prior. 13/4. 1922. — C. 1923. IV. 807.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Verfahren zum Behandeln von Celluloseester oder -äther enthaltenden Geweben usw.* Man tränkt das Gewebe zweckmäßig auf der Klotzmaschine mit wss. Lsgg. oder Dispersionen, die mindestens 8% höhere Fettsäuren oder ihre Sulfosäureerivv. oder die wasserlöslichen Salze dieser Säuren, sulfoaromat. Fettsäuren oder Harzseifen enthalten. Nach dem Tränken läßt man das Gewebe längere Zeit, über Nacht, liegen, wäscht aus u. färbt oder bedruckt. Durch diese Behandlung wird der Reibungswiderstand der Celluloseacetat- faser erhöht, so daß die Fäden im Gewebe nicht mehr gleiten. Zum Tränken verwendet man Öl-, Palmitin-, Stearinsäure, Ricinusölsulfosäure, Sulfobenzolstearin-, Sulfophenol- stearin-, Sulfonaphthalinstearin-, Sulfophenolricinusölsäure, oder ihre Alkali- oder Ammoniumsalze. Die Behandlung erfolgt bei etwa 80°. (E. P. 280 989 vom 27/7. 1926 ausg. 22/12. 1927.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Behandeln von Celluloseester- oder -ätherfäden enthaltenden Geweben*. Man tränkt das Gewebe mit Lsgg. oder Dispersionen von organ. Stoffen, die Celluloseester zu lösen vermögen. Durch diese Behandlung wird der Reibungswiderstand der Celluloseester- fäden erhöht, so daß die Fäden im Gewebe nicht mehr gleiten. Man verwendet Paraffin- kohlenwasserstoffe, Naphthene, Terpene, aromat. KW-stoffe, ihre Hydrierungs- oder Halogenierungsprodd., aliph. u. arom. ein- oder mehrwertige Alkohole oder Phenole, arom. Amine, Aminophenole, ihre Halogensubstitutionsprodd. oder Alkylderivv., arom. oder aliph. Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Sulfosäuren. Man behandelt ein Gewebe aus Celluloseacetatseide im Soxhlet 3 Stdn. mit sd. Toluol oder bei 80° mit einer Mischung aus CH₂OH u. W. oder mit einem Gemisch Xylol u. Türkischrotöl. (E. P. 280 990 vom 27/7. 1926, ausg. 22/12. 1927.) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, *Erschweren von Faserstoffen, die Celluloseester oder wasser- beständige Celluloseäther enthalten*. Man behandelt die Faser vor oder beim Erschweren mit Quellungsmitteln. Als Quellungsmittel verwendet man die wss. Lsg. von Glykoll-

säure, Milchsäure, A., Aceton, Diacetonalkohol, Diacetin, Phenol, mehrwertige Phenole usw. Man behandelt ein Gewebe aus Celluloseacetatseide mit einer 7—10%ig. Lsg. von Aceton in W., bringt es dann in eine Lsg. von SnCl₄, spült, behandelt dann wieder mit der Acetonlsg., geht dann in eine Lsg. von Dinatriumphosphat, spült u. wäscht. An Stelle des Sn kann man auch Verb. des Zn, Al, Bi, Sb, Wo verwenden. (E. P. 281 084 vom 26/5. 1926, ausg. 29/12. 1927.) FRANZ.

Herbert Theodore Price, Sydney (Australien), *Gewinnung von Zellstoff aus Zuckerrohrbagasse*, die mit W. in einem offenen Gefäß zum Sieden gebracht wird u. nach Zusatz von Ätznatron unter Rühren 1 Stde. lang gekocht wird. Darauf wird durch Auspressen der Bagasse zwischen Walzen das Mark entfernt u. die M. 1 Stde. lang weiter gekocht. (A. P. 1 656 829 vom 13/4. 1927, ausg. 17/1. 1928. Aust. Prior. 16/7. 1926.) M. F. MÜLLER.

Australasian Paper and Pulp Co., Ltd., übert. von: Hermann Scherbak, Berlin, *Imprägnieren und Leimen von Fasermaterial, insbesondere von Papier*. (Aust. P. 3680/26 vom 6/9. 1926, ausg. 22/3. 1927. A. Prior. 5/9. 1925. — C. 1927. I. 2956 [Can. P. 264 999].) M. F. MÜLLER.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Celluloseverbindungen*. (D. R. P. 455 589 Kl. 10 vom 22/9. 1925, ausg. 8/2. 1928. Oe. Prior. 11/10. 1924. — C. 1926. I. 2267 [E. P. 241149].) FRANZ.

C. H. E. Ogilvie, Glasgow, *Ätzen von Druckplatten aus Celluloid*. Man bringt die Muster mittels Casein oder einem in Celluloidlösungsm. unl. Stoff auf, behandelt die Platten mit Aceton oder einem anderen Lösungsm. Man erhält erhabene Zeichnungen. (E. P. 282 465 vom 25/6. 1926, ausg. 19/1. 1928.) FRANZ.

Société de Stearinerie & Savonnerie de Lyon, übert. von: Paul Berthon, Lyon, Frankreich, *Herstellung in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslicher gemischter Celluloseester*. (A. P. 1 651 990 vom 12/2. 1924, ausg. 6/12. 1927. F. Prior. 31/7. 1923. — C. 1924. II. 2715.) FRANZ.

Société de Stearinerie & Savonnerie de Lyon, übert. von: Paul Berthon Lyon, Frankreich, *Gemischte Celluloseester mit niederen und höheren Fettsäuren*. (A. P. 1 651 991 vom 12/2. 1924, ausg. 6/12. 1927. F. Prior. 31/7. 1923. — C. 1924. II. 2715.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., und A. J. Hailwood, Manchester, *Vorbehandeln von Cellulose für die Herstellung von Cellulosexanthogenat*. Bei der Herst. von Viscose wird das Alkali ganz oder teilweise durch organ. Sulfoniumhydroxyde, wie Trimethylsulfoniumhydroxyd, ersetzt. Man behandelt den Zellstoff mit einer wss. Lsg. des Sulfoniumoxyds mit oder ohne Zusatz von NaOH u. verarbeitet das Prod. in der üblichen Weise auf Viscoselsgg. u. Kunstfäden. (E. P. 281 117 vom 30/11. 1926, ausg. 22/12. 1927.) FRANZ.

Chemische Fabrik Pott & Co., Dresden, *Herstellung von Viscose für die Gewinnung von Kunstfäden, Filmen usw.* Während der Viscoseherst. setzt man der Alkalilauge oder der Alkylcellulose, oder den Koagulationsbädern Salze von arom. Sulfosäuren, insbesondere solche, die im Kern alkyliert sind, oder Sulfosäuren hydroaromat. Verb. der Phenanthren- oder Anthracenreihe zu. (E. P. 281 679 vom 30/11. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 30/11. 1926.) FRANZ.

Herminghaus & Co., Ges. und K. Wenz, Vohwinkel, Deutschland, *Verändern der färberischen Eigenschaften der natürlichen oder künstlichen Cellulosefaser*. Man behandelt die Cellulosefaser mit einer wss. oder alkoh. Lsg. von Alkali u. dann mit einer Lsg. von POCl₃ in einem indifferenten Lösungsm. oder in Dampfform. Man behandelt Baumwolle mit einer 3%ig. Lsg. von NaOH in A. u. hierauf mit einer Lsg. von POCl₃ in CCl₄; die so behandelte Faser besitzt eine verminderte Verwandtschaft zu substantiven Farbstoffen u. eine erhöhte Verwandtschaft zu bas. Farbstoffen. Bei der Behandlung von Kunstseide genügt eine 1,5%ig. Lsg. von NaOH. (E. P. 281 696 vom 1/12. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 1/12. 1926.) FRANZ.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Arnhem, Holland, *Kunstseide u. dgl.* Man verwendet bei dem trockenen Verspinnen von Kunstseide u. dgl. einen App., in dem die Spinnlsg. in einen langsam aufsteigenden Gasstrom, dessen Temp. allmählich ansteigt, eingeführt wird. (E. P. 282 326 vom 12/1. 1927, Auszug veröff. 8/2. 1928. Prior. 17/12. 1926.) KAUSCH.

K. Grunert, übert. von: Grunert & Giannetti, Turin, *Kunstseide usw.* Man verwendet als Fällfl. eine solche, durch die Luft oder ein anderes Gas in Blasen hindurch-

getreten ist. Diese Blasen sollen die größeren Blasen aus der Fällfl. austreiben. (E. P. 282 670 vom 16/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 24/12. 1926.) KAUSCH.

Erste Böhmisches Kunstseidefabrik Akt.-Ges., Theresienthal, Tschechoslowakei, *Kunstfäden*. Hohle Kunstfäden werden hergestellt, indem man in der Spinnfl. feste oder fl. Stoffe (Petroleumfraktion) verteilt, die dann durch Luftverdünnung u. gegebenenfalls Steigerung der Temp. aus den Fäden entfernt werden. (E. P. 282 687 vom 20/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 21/12. 1926.) KAUSCH.

Du Pont Viscoid Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Karl W. Monroe**, North Arlington, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von verzierten plastischen Massen aus Celluloseestern*. Mit Farbstoffen usw. vermischte Celluloidmassen werden zu Schichten verarbeitet u. dann abwechselnd mit einer Metallschicht übereinandergelegt; der durch Zusammenpressen erhaltene Block wird dann senkrecht zu den Auflageflächen in dünne Schichten geschnitten, diese Schichten werden dann in Formen so gepreßt, daß die von den zwischengelegten Metallschichten stammende Linie gebrochen wird; diese werden dann in einer Rahmenform in der Wärme gepreßt, geschnitten, mit einem durchsichtigen Überzug versehen u. poliert. Man erhält Celluloidschichten mit unregelmäßigen feinen Metallinien. (A. P. 1 657 172 vom 30/10. 1923, ausg. 24/1. 1924.) FRANZ.

Linoleum Mfg. Co., Ltd., übert. von: **Alfred Arthur Godfrey**, London, England, *Gemustertes Linoleum*. (A. P. 1 653 270 vom 22/11. 1923, ausg. 20/12. 1927. E. Prior. 14/2. 1923. — C. 1925. I. 1472.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **John D. Mc Burney** und **Edgar H. Nollau**, Newburgh, New York, *Lederersatz*. Man bringt auf ein Gewebe eine Pyroxylinschicht u. hierauf eine Caseinschicht auf. Zur Erzeugung der Pyroxylinschicht verwendet man eine Lsg. von Cellulosenitrat in Bzl., A., Äthylacetat unter Zusatz von Ricinusöl u. Farbstoffen. Das Casein löst man in NH₃, W., Glycerin unter Zusatz von Farbstoffen. (A. P. 1 656 284 vom 24/6. 1926, ausg. 17/1. 1928.) FRANZ.

O. Manfred, Brünn, Tschechoslowakei, *Plastische Massen aus Casein*. Man vermischt Casein, Albumin vor oder während des Plastizierens mit Stoffen, welche die Plastizität erhöhen u. Aldehyde abgeben, wie Aldehydammoniak, Einwirkungsprodd. aus Aldehyden u. Aminen, Formaldehydanilin oder -toluidin, Mono- oder Dianhydroformaldehydphenylendiamin, Äthylidenanilin, Furfuramid, oder ihre Polymerisationsprodd., Thioverbb. usw. Man kann ferner Isopren, Erythron usw., Aminosäuren, Kautschukmilch usw. zusetzen. (E. P. 281 223 vom 7/6. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. Prior. 26/11. 1926.) FRANZ.

Francis J. G. Beltzer, Industries des poils et fourrures, cheveux et plumes. 3^e édition. Paris: Dunod 1928. (XV, 261 S.)

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

F. S. Sinnatt, *Eine Gesamtübersicht über die Tieftemperatur-Verkokung*. Beschreibung der folgenden Anlagen, die teils äußere, teils innere Beheizung, in einem Falle beide Arten, aufweisen, u. entweder mit ruhendem Verkokungsgut arbeiten, oder dasselbe dauernd bzw. zeitweise bewegen: PARKER-Anlage (Low Temperature Carbonisation, Ltd.); Illingworth Carbonisation Company, Ltd.; HIRD-Verf. (British Carbonised Fuels, Ltd.); PLASSMAN-Verf. (Leeds Fireclay Company, Ltd.); Fuel Research-Anlage; CROZIER-Verf. (Mineral Oils Extraction, Ltd.); FUSION-Drehretorte (Fusion Corporation, Ltd.); FREEMAN-Vielfach-Retorte (British Oil Conservation, Ltd., Willesden); SALERMO-System (SALERMO, Ltd.); „K. S. G.“-Verf. (Coal Oil Extraction, Ltd.); DVORKOVITZ-System (Motor Fuel Proprietary, Ltd.); „L. & N.“-Verf. (Sensible Heat Distillation, Ltd.); MACLAURIN-Anlage (BLAIR, CAMPBELL & MCLEAN, Ltd.); Midland Coal Products, Ltd.); SUTCLIFFE-Verf. (LEIGH Smokeless Fuels Company, Ltd.); TURNER-Verf. (Gas Journ. 181. Sonder-Nr. 90—111.) WFM.

—, *Reaktivität des Kokeses*. Die Unters. beschäftigt sich mit der Rk. des Kokeses mit CO₂, die bei bestimmter Temp. u. unter bestimmten Bedingungen ermittelt wird. CO₂ wird dabei über den erhitzten Koks geleitet u. das gebildete CO festgestellt. Die Verss., die zwischen 600—1000° angestellt wurden, ließen 95° als günstigste Temp. erkennen. Die Anzahl der gebildeten Einheiten CO aus 100 Einheiten CO₂ wird als der „Reaktionswert des Kokeses“ bezeichnet. Dabei muß natürlich mit bestimmten

Substanzmengen u. mit bestimmter Gasgeschwindigkeit gearbeitet werden. Es scheint nach den Vers., daß 3 Werte — Reaktivität 1, 2 u. 3 — für jede Koksprobe bezeichnend sind. Die Reaktivität 1 ist der prakt. dem Entzündungspunkt der Probe am nächsten liegende Wert. Sie wird erhalten, wenn der Koks in 1 Stde. im N-Strom auf 950° erhitzt, dann 1 Stde. auf dieser Temp. gehalten u. dann erst eine bestimmte Menge CO₂ darübergeleitet wird. Wird der N bei 950° 5 Stdn. darübergeleitet, so erhält man Reaktivität 2. Fortdauerndes Überleiten von CO₂ vermindert den Reaktivitätswert bis zu einem Wert, der schließlich für mehrere Bestst. konstant wird, u. dieser konstante Wert — Reaktivität 3 — ist niemals größer als Reaktivität 2, u. kann entweder direkt oder nach Überleiten des N zur Best. der Reaktivität 2 erhalten werden. (Iron Coal Trades Rev. 116. 184.)

WILKE.

A. Spilker, *Über die Veredelung der Kohle und ihre Verflüssigung*. (Braunkohle 26. 545—53. — C. 1927. II. 2368.)

TYPKE.

Robert Kuhn, *Einiges aus der Industrie des Steinkohlenteeres*. Genaue Darst. des Fabrikationsganges bei der Zerlegung des Steinkohlenteers u. Verarbeitung der Prodd. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 24 [1927]. 503—07. 520—22. 531—33. 564—66. 576—79. 601—02. 613—14. 624. 639—41. 702—03; Asphalt-Teerind. Ztg. 27 [1927]. 988—90. 1050—52. 1072—74. 1093—97. 1157—60. 1210—15. 1240—41. 1267—68. 1315—17.)

BÖRNSTEIN.

A. T. Green, *Eine Betrachtung über die Eigenschaften von Silica- und Schamotteprodukten in bezug auf die Verkokungsindustrie*. Eingehende Erörterung der chem. u. physikal. Eigg. von Silica- u. Schamottematerial, ihr Verh. im Feuer, die Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einflüsse der Kohlen usw. (Gas Journ. 181. Sonder-Nr 65—77.)

WOLFFRAM.

R. H. Ruthven, *Intermittierend arbeitende Vertikalkammeröfen*. Schilderung der Vertikalkammerofenanlage der „Ramsgate Corporation Works“, der Arbeitsweise u. der günstigen Betriebsergebnisse. (Gas Journ. 181. Sonder-Nr. 38—42.)

WOLFFRAM.

Kausch, *Neuerungen auf dem Gebiete der Leuchtgasindustrie*. (Vgl. C. 1928. I. 865.) Übersicht über die neueren Patente auf dem Gebiet der Gaserzeugung u. Gasreinigung, sowie der Gewinnung von schweren KW-stoffen bzw. Leuchtölen aus Schwel- u. anderen Gasen. (Wasser u. Gas 18. 433—40.)

WOLFFRAM.

D. Stavorinus, *Korrosion von Rohrleitungen und das Trocknen von Gas*. Vf. bespricht die besonders in Amerika zur Vermeidung der Zerstörung von Rohrleitungen durchgeführte Trocknung von Gas u. die als Folge bemerkbar gewordenen Störungen u. Verstopfungen durch den trockenen Roststaub an Hand eingehender Unterss. der Portland Gas & Coke Co. Die verschiedenen Methoden der Trocknung u. die Maßnahmen zur Beseitigung der durch Roststaub verursachten Übelstände — Einbau leicht zu reinigender Siebe aus Metalldraht oder Pferdehaaren (Stofffilter werden durch Teerbestandteile rasch verstopft), Einspritzen von Schwerölen unter hohem Zerstäubungsdruck — werden eingehend erörtert. (Het Gas 48. 70—75. Amsterdam, Lab. Westergasfabriek.)

WOLFFRAM.

A. Parker, *Abwässer von Gaswerken*. Ausführliche Übersicht über die Verff. zur Beseitigung der Abwässer von Gaswerken, insbesondere derjenigen der NH₃-Verarbeitung, zwecks Vermeidung der Verunreinigung von Gewässern. Zur Zeit erachtet Vf. die Mischung der Abwässer mit akt. Schlamm für die einzige erfolgreiche Methode, sofern für möglichst gleichartige Beschaffenheit u. nicht zu große u. plötzliche Änderung der Zufuhrmengen Sorge getragen wird. (Gas Journ. 181. Sonder-Nr. 77—81.)

WOLFFRAM.

Ernst Terres und Fritz Overdick, *Studien über die Walter Feldschen Polythionatverfahren*. I. Mitt. *Untersuchungen über das Ammoniumpolythionatverfahren*. Zwecks Studium der Verhältnisse beim NH₄-Polythionatverf. von WALTER FELD u. Schaffung von Unterlagen für seine prakt. Durchführung wurden die Vorgänge der *Regeneration* — Bldg. von NH₄-Polythionaten aus (NH₄)₂S₂O₃ u. SO₂ mit u. ohne Ggw. von (NH₄)₂SO₃ in wss. Lsgg. — u. der *Absorption* — Einw. von NH₃, (NH₄)₂S u. (NH₄)₂CO₃ auf konz. wss. Lsgg. von (NH₄)₂S₄O₆ eingehend untersucht. Zur Aufklärung der Regenerationsrkk. wurden ermittelt: a) Die Einw. von wachsenden Mengen SO₂ auf gesätt., wss. Lsgg. von (NH₄)₂S₂O₃; b) die Partialdrucke dieser Lsgg.; c) die Löslichkeit des Salzpaars (NH₄)₂S₂O₃ u. (NH₄)₂SO₃ in reinem W. u. in wss. SO₂-Lsgg. bestimmter Konz. Das Studium der Absorptionsrkk. erstreckte sich auf Einw. von a) NH₃, b) (NH₄)₂S u. c) (NH₄)₂CO₃ auf konz. wss. Lsgg. von (NH₄)₂S₄O₆. Ferner

wurde der Einfluß wachsender Mengen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf die Löslichkeit von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in W. festgestellt.

Ergebnisse: Die Regeneration der gebrauchten Waschlauge u. die Absorptionsrkk. beim Waschprozeß bilden je einen besonderen Rk.-Komplex; der erstere ist für die Durchführbarkeit des Verf. entscheidend. Die Unterss. wurden mit NH_4 -Salzen durchgeführt, um so Unterlagen für den prakt. Betrieb zu erhalten. Die Möglichkeit der Rückverwandlung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, auch durch Röstgase mit 10—12 Vol.-% SO_2 , wurde nachgewiesen. Bei Übersättigung mit NH_3 , das bei der Regeneration in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ bzw. NH_4HSO_3 übergeht, kann, aber nur vorübergehend, eine Kombination mit dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{-NH}_4\text{HSO}_3$ -Verf. von BURKHEISER eintreten. Die Verwendung von K_2HAsO_3 als Katalysator nach RASCHIG steigert die Geschwindigkeit der Regenerationsrkk. außerordentlich. Falls im Steinkohlenrohgas annähernd gleiche Mengen NH_3 u. H_2S vorhanden sind, verlaufen auch die Absorptionsrkk. rasch u. vollständig; überwiegt H_2S , so läßt sich durch nachfolgende Waschung mit im Verf. stets herzustellender $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lauge, welche dabei in für den Betrieb brauchbare $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lauge umgewandelt wird, die Gewinnung von S aus dem H_2S trotzdem quantitativ durchführen. — Auf Grund der eingehenden Unterss. kann das NH_4 -Polythionatverf. als in seinen chem. u. physikal. Grundlagen richtig aufgebaut u. prakt. zweifellos durchführbar bezeichnet werden. (Gas- u. Wasserfach 71. 49—53. 81—86. 106—10. 130—36. Braunschweig, Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch.)

WOLFFRAM.

R. Geipert, Zur trockenen Reinigung des Gases. Vf. erörtert das Verh. von Fe_2O_3 -Hydraten in Gasreinigungsmasse gegenüber H_2S , die Auswertung der Analyseergebnisse von frischer u. ausgebrauchter Masse, das Aussehen der frischen Masse, die Erzielung der Höchstleistung in einem Arbeitsgang, also ohne Auflockerung u. Regenerierung außerhalb des Reinigerkastens, die heutige Unwichtigkeit gleichzeitiger CN-Gewinnung, den hohen Wert dauernden u. gleichmäßigen Luftzusatzes im Reiniger selbst, die Vorteile des geteilten Gastromes, die Wrkg. der Berührungsdauer, Dampfzusatz, Temp.-Messungen u. regelmäßige Umschaltung der Reiniger. Bei sachgemäßer Ausnutzung aller prakt. Vorteile konnten mit 1000 kg frischer Masse fast 100 000 cbm Gas mit 0,5% H_2S ohne Regeneration im Freien völlig gereinigt werden. (Gas- u. Wasserfach 71. 76—79. Berlin-Mariendorf.)

WOLFFRAM.

T. F. E. Rhead, Versuche über die Herstellung von blauem und karburiertem Wassergas in kontinuierlich arbeitenden Vertikalretorten. Eingehender Bericht über die auf Veranlassung der „WOODALL-DUCKHAM Company“ ausgeführten Verss., in kontinuierlich arbeitenden Vertikalretorten blaues Wassergas zu erzeugen u. zwecks Anreicherung des Gases gleichzeitig leichte Teeröle zu vercracken. (Gas Journ. 181. Sonder-Nr. 59—65.)

WOLFFRAM.

J. Verkoren jr., Verbesserte Arbeitsweise der Wassergasanlagen Bauart Humphreys und Glasgow. Während der Gasungsperiode wird der Dampf in mehrmaligem Wechsel von unten durch den Rost u. von oben durch den Überhitzer zugeführt. Erfolg: Geringer CO_2 -Gehalt des Gases u. erhöhte Wirtschaftlichkeit durch Ausnutzung der Abwärme. (HetGas 48. 42—44. Enschedé.)

WOLFFRAM.

S. de Jong, Das „Dampfen“ oder die Erzeugung von blauem Wassergas in horizontalen und vertikalen Kohlengasretorten. Vf. erachtet auf Grund langjähriger Betriebs-erfahrungen die an das „Dampfen“ der Retorten zwecks Erzeugung von Wassergas geknüpften hohen Erwartungen für nicht erfüllt, u. den zu erzielenden wirtschaftlichen Nutzen nur für gering, außer wenn erhebliche Mengen von Abwärmepampf niedriger Spannung verfügbar sind u. ein besonderer Wassergaserzeuger fehlt. (HetGas 48. 56—61. Amsterdam, Zuidergasfabriek.)

WOLFFRAM.

Kausch, Neuerungen auf dem Gebiete der Herstellung von Gas, wie Generator-, Wasser- und Mischgas. Übersicht über die neueren Patente auf dem Gebiete der Gas-erzeugung, insbesondere von Generator-, Wasser- u. Mischgas. (Wasser u. Gas 18. 496—503. Berlin.)

WOLFFRAM.

W. W. Odell, Kaltcarburierung von Wassergas. Verwendung von Naturgas-Gasolin-Nebenprodukten als Ersatzmittel für Gasöl. Vf. berichtet über mit vollem techn. u. wirtschaftlichem Erfolge zu Muscatine, Iowa, auf der Anlage der „United Light and Power Company“ zusammen mit der „PHILLIPS Petroleum Company“ ausgeführte Großverss., blaues Wassergas mit Gasolinrückständen aus Naturgas, hauptsächlich n. u. Isobutan mit etwa 5% Propan u. 2% Pentan, kalt zu carburieren. Zur Erzielung des Heizwertes von ca. 5000 W.-E. waren 9,2 Vol.-% „G. E. Gasolin“ (gasförmig)

erforderlich, die Leuchtkraft im Flachbrenner war etwas niedriger als bei ölcarburiertem Gas, das D. mit 0,76—0,82 ungefähr das gleiche, da dem blauen Wassergas stets etwas Blasegas zugesetzt wurde („Lean“-Gas). (Amer. Gas Journ. 128. 39—41. U. S. Bureau of Mines.)

WOLFFRAM.

R. Herrmann, *Die Erdtemperaturen in hannoverschen Ölfeldern*. Nach zahlreichen Messungen geht die geotherm. Tiefenstufe in der Nähe von Ölfeldern zurück (z. B. Oberg 16—18 m; Neugamme 26 m, während sie sonst in der Umgebung Hamburgs bis 52 m beträgt). Vf. wirft die Frage auf, ob u. in welchem Maße diese Erscheinung durch Polymerisation oder andere chem. Vorgänge im Erdöl bedingt sei. (Petroleum 24. 241—43.)

NAPHTALI.

Richard Heinze, *Crackversuch nach dem Dubbsverfahren mit Destillaten aus hannoverschem Erdöl*. Ein Gasöl u. ein Rückstand (50 Vol.-% vom Rohmaterial) aus hannoverschem Erdöl wurden im Laboratoriumsmaßstab (8000 ccm) nach dem DUBBS-Verf. gecrackt. Die Vers.-Ergebnisse, die im einzelnen angeführt werden, führen zu dem Schluß, daß für die Verarbeitung von an sich hochwertigen Rückständen aus deutschem Rohöl das DUBBS-Verf. (vgl. C. 1927. II. 2584) wirtschaftlich nicht in Frage kommt. (Petroleum 24. 237—41.)

NAPHTALI.

E. Klapper, *Neuere Verfahren zur Herstellung synthetischer Öle*. Beschreibung der Verf. von PRUDHOMME auf Grund der F. PP. 599 825, 599 826, 600 482 u. 601 163 (C. 1926. I. 2861. 3196. II. 3127) nebst Erläuterung durch schemat. Abbildungen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 51—53.)

HELLER.

Wilhelm Zwieg, *Beiträge zur Kenntnis natürlicher Bitumina unter besonderer Berücksichtigung des bituminösen Schiefertorfes*. Nach Hinweis auf die Einteilung der Brennstoffe in Humite u. Sapropelite (H. POTONIE), sowie Hervorhebung der Unterscheidungsmerkmale beider Brennstoffarten werden analyt. Daten über einige den festen bituminösen Brennstoffen eigentümliche Eigg. gegeben, im besonderen von bitumenhaltigem Schiefertorf (lufttrockenem Saprokoll). — Umfassende Literaturangaben. (Petroleum 24. 243—46.)

NAPHTALI.

H. Stäger und J. P. Bohnenblust, *Über Dampfturbinenöle*. Zunächst werden die Anforderungen erörtert, die an Turbinenschmieröle gestellt werden. Abgesehen von bestimmten physikal. Konstanten müssen sie chem. Beständigkeit besitzen, damit während des Betriebes Schaum- u. Emulsionsbildg. unterbleibt. Ferner ist die Beschaffenheit der Lagermetalle wesentlich, die ebenfalls erläutert wird. Die Verss. haben ergeben, daß die bei der Oxydation der Öle auftretenden Prodd. die Oberflächenspannung verringern. Um sich ein gutes Bild über die Eigg. der Öle zu machen, muß man sie zunächst künstlich altern u. dann erst nach den üblichen Methoden prüfen. (Arch. Wärmewirtsch. 8 [1927]. 349—56. 9. 59—63. Baden [Schweiz].) LÜDER.

W. Heiligenstaedt, *Das Calorimeter als Regelvorrichtung*. Vf. erörtert durch Berechnungen u. Beispiele die Fehler, welche beim Gebrauch des automat. Calorimeters von JUNKERS durch Verzögerung der Anzeige infolge zu großer Länge oder Weite der Gaszuleitung, sowie der Menge des W.-Inhalts entstehen, u. empfiehlt zur Abhilfe Änderung der Gas- u. W.-Messung, Verkleinerung der Apparatur, eine besonders empfindliche Temp.-Ermittlung usw. (HetGas 48. 75—81.) WOLFFRAM.

Fr. Frank, *Über die Bedeutung der Braunkohlenbenzine für Explosionsmotoren und ihre Beziehung zu den Schmierölen*. (Braunkohle 26. 553—58. — C. 1927. II. 2636.)

TYPKE.

K. Bunte und K. Baum, *Untersuchungen über Schmelzvorgänge bei Brennstoffaschen*. Nach einer Übersicht über das bisherige Schrifttum u. die Methoden zur Best. der FF. von Brennstoffaschen, sowie die dabei erzielten Erkenntnisse wird über eigene Verss. des Gasinstituts berichtet, bei denen für 7 Ascheproben von amerikan. Kohlen mit typ. verschiedenem Verh., die vom „Bureau of mines“ zur Verfügung gestellt waren, die Kegel-FF. nach einer der ENDELLSchen angelegenen, sowie einer eigenen neuen Methode bestimmt u. mit der amerikan. Gas-Furnace-, der engl. Sinnatt- u. der Mikropyrometer-Methode verglichen wurden (auch Erweichungs- u. Fließpunkt). Zwecks Erzielung reproduzierbarer Werte wurden als wichtigste Bedingungen festgestellt: Objektive Beobachtung, geeignete Atmosphäre, Festlegung der Form u. Größe des Probekörpers, der Feinheit der Asche u. des Temp.-Anstieges. Die Arbeitsweise des neuen Verf., die dabei zur Aufnahme der Schmelzkurven benutzte Apparatur, die Ausführung der Erweichungsverss. (Feinheit der Mahlung, Herst. der Probekörper in Bronzeform, Art der Atmosphäre, Temp.-Anstieg) werden beschrieben, die erzielten Erweichungs- u. Temp.-Kurven, der Zusammenhang

des Schmelzvorganges mit der chem. Zus. der Asche u. den FF. der während der Schlackenbildg. zu erwartenden Verbh. an Hand der bisherigen Erkenntnisse eingehend erörtert. (Gas- u. Wasserfach 71. 97—101. 125—30. Karlsruhe i. B., Gasinst.) WFM.

v. d. Heyden und Typke, *Über die Bestimmung der Verteerungszahl*. Die von MARKUSSON u. BAUERNSCHÄFER vorgeschlagene Arbeitsweise (vgl. C. 1926. II. 143) ergab bei Vergleichsverss. keine übereinstimmenden Werte; die erhaltenen Zahlen wichen zum großen Teil wesentlich von denen der Schiedsmethode ab. (Chem.-Ztg. 52. 150.)

TYPKE.

—, *Eine praktische Vorrichtung zur Gasuntersuchung*. Es wird über eine Vorr. berichtet, die eine einfache u. genaue techn. Gasanalyse ermöglicht. Die Wirkungsweise der Apparatur ist aus einer schemat. Abbildung ersichtlich. Die Best. der schweren KW-stoffe erfolgt mit rauchender H₂SO₄, die 1% Ag₂SO₄ enthält, Sauerstoff wird mit alkal. Na-Hydrosulfidlg. u. Kohlenoxyd mit salzsaurer Kupferchlorürlsg. in 2 Waschpipetten nach KLEINE bestimmt. Wasserstoff u. Methan werden in einer Quarzröhre über Platinraht verbrannt. Die Vorr., hergestellt von der Firma F. K. RETSCH, Düsseldorf, Birkenstr. 2, ist besonders geeignet zur Unters. von Rauchgasen u. Kokereigasen. (Glückauf 64. 255—56. Bochum, Berggewerkschaftl. Laborat.)

WINKELMANN.

H. M. Stanley und A. W. Nash, *Eine Bemerkung zur Analyse von Gas*. Vff. empfehlen eine Abänderung des App. zur Gasanalyse von BONE u. WHEELER (Journ. Soc. chem. Ind. 27. 10 [1908]), verbessert von KING (Fuel 1922. 1. 103), um die Paraffin-KW-stoffe statt mittels Explosion durch Verbrennung über CuO bei etwa 900° im elektr. erhitzten Quarzrohr zu bestimmen; die gemäß Beleganalysen von CH₄, C₂H₆-C₃H₈ u. C₃H₈-C₄H₁₀ erhaltenen, meist etwas niedrigeren Werte sollen wesentlich genauer sein. (Gas Journ. 181. 391. Univ. of Birmingham, Departm. of Oil Engineer. and Refin.)

WOLFFRAM.

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Berlin-Schöneberg, *Gaserzeuger für Fahrzeuge*. Die Füllvorr. ist von solcher Größe im Verhältnis zu der der Beschickung, daß sie genügend Brennstoff für eine ganze Tagesleistung aufnimmt. Der Brennstoff sinkt selbsttätig herab, während die h. Gaserzeugungszone steigt. (E. P. 282 341 vom 13/6. 1927, Auszug veröff. 8/2. 1928. Prior. 20/12. 1926.)

KAUSCH.

R. B. Parker, Skaneateles, N. Y., *Verkoken*. Bei der Verkokung von Brennstoffen bei tiefer Temp. in nach oben spitz zulaufenden Retorten hält man am unteren Ende eine Verbrennungszone von etwa 800° F. aufrecht u. entfernt dort beständig den Rückstand, während frisches Gut oben zugeführt wird, ohne die Retorte gegen die Luft zu öffnen. In diese Verbrennungszone können gegebenenfalls vorgewärmte Gase (Luft, Dampf, CO₂ oder Destillationsgase) unter Druck eingeleitet werden, während die Destillationsprodd. nahe der Decke der Brennstoffsäule abgezogen werden. (E. P. 282 416 vom 14/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 14/12. 1926.)

KAUSCH.

Midland Coal Products, Netherfield, und C. Ingman, Carlton, Nottinghamshire, *Verkoken von Kohle oder Briketts*. Geringwertiges Gas wird zunächst in einer primären Verkokungsretorte erzeugt u. sodann zum Verkoken der Charge in ein oder zwei Sekundärretorten verwendet. Das Gas wird verbrannt u. die Verbrennungsprodd. dienen zum Überhitzen von Dampf, der durch die Sekundärdampferhitzer strömt. (E. P. 282 511 vom 5/10. 1926, ausg. 19/1. 1928.)

KAUSCH.

Thornley & Co., Delaware, übert. von: Fred Curtis Thornley, Frank Ford Tapping und Otto Reynard, London, *Herstellung von Emulsionen aus Pech und anderen unverseifbaren Stoffen*. (A. P. 1 653 026 vom 21/7. 1923, ausg. 20/12. 1927. E. Prior. 26/1. 1923. — C. 1925. I. 2522 [F. P. 583769].)

M. F. MÜLLER.

Henry Basset und Victor Szidon, Frankreich, *Herstellung von Emulsionen*. Asphalt, Teer, Steinkohlenteeröl o. dgl. wird mit Tallöl gemischt u. die Mischung mit einer wss. Lsg., welche die zur Verseifung des Tallöls erforderliche Menge Ätzalkali sowie etwas Pflanzenschleim enthält, innig, z. B. in einer Kolloidmühle, gemischt. (F. P. 630 168 vom 4/3. 1927, ausg. 24/11. 1927.)

KÜHLING.

Asphalt Cold Mix Ltd., England, *Wässrige Emulsionen bituminöser Stoffe*. Die zu emulgierenden Stoffe, besonders Asphalt, werden bei 100—110° mit etwa 2% Ölsäure o. dgl., dann mit einer etwa 5%ig. Lsg. von Alkalisilicat oder -borat u. schließlich mit einer Menge h. W., welche derjenigen des bituminösen Stoffes annähernd gleich ist, unter kräftigem Rühren gemischt. Die sehr haltbaren Emulsionen sind

zur Herst. von Straßenbelägen sehr geeignet. (F. P. 630 755 vom 12/3. 1927, ausg. 8/12. 1927.) KÜHLING.

Catalytic Chemical Co., Denver (Colorado), übert. von: **Albert H. Ackerman**, Chicago (Illinois), *Reinigung und Gewinnung von Kohlenwasserstoffen*, insbesondere aus Petroleumemulsionen mittels eines Prod., bestehend einerseits aus einem Gemisch von 133 Teilen *Naphthalin*, 56 Teilen Ätznatron, 10 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. andererseits aus einem Gemisch von 21 Teilen *Anthracen*, das mit 0,5 Teilen H_2SO_4 behandelt wurde, 2 Teilen *Ätznatron* u. 3 Teilen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Die beiden Gemische werden vereinigt u. nach Zusatz von 20 Teilen *Zucker* innigst verrührt. Durch Verrühren der KW-stoffe mit diesem Prod. findet eine weitgehende Reinigung u. Zerstörung der Emulsionen unter Abtrennung von W. u. Verunreinigungen statt. (A. P. 1 654 155 vom 21/12. 1925, ausg. 27/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

P. M. Karlsson, Skärilöta, Noorköping, *Brennstoff*, bestehend aus etwa 30 Gew.-Teilen pulverisiertem *Granit*, etwa 30 Gew.-Teilen *Holzstücke*, etwa 20 Gew.-Teilen *Kohlenstaub* u. etwa 20 Gew.-Teilen *Sägespänen*. (Schwed. P. 60 959 vom 13/5. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., und **H. A. Humphrey**, Billingham, Stockton-on-Tees, *Wassergas, Methanol und Wasserstoff*. Kohle wird bei 200° getrocknet durch h. Verbrennungsgase, zu denen Luft zwecks teilweiser Oxydation zugesetzt wird, u. dann bei nicht über 600° verkocht. Man erhält einen Halbkoks für den Wassergasgenerator. Das erhaltene Wassergas wird mit Dampf bei hoher Temp. behandelt, wobei das CH_4 in CO u. H_2 übergeht. Das Gasgemisch wird schließlich über einen Katalysator (fein zerteiltes Fe) bei 200—300° geleitet. (E. P. 282 573 vom 22/2. 1927, ausg. 19/1. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe und deren Derivate*, dad. gek., daß man Gasgemische, die CO u. H_2 enthalten, bei höheren Temp. für beliebigem Druck über Kontaktmassen leitet, die ganz oder teilweise aus *Metallsulfiden* bestehen. Die mit den Gasen in Berührung kommenden Apparaturteile, insbesondere die h., werden frei von Fe gehalten. — Z. B. wird *Wassergas* bei etwa 20 at durch eine Druckapparatur geleitet, die in ihrem mit Al ausgekleideten u. auf 270° gehaltenen Kontaktraum in Stücke gepreßtes *Kobaltsulfid* enthält. Man erhält so aus den Abgasen durch Kühlung neben W. ein *petroleumhaltiges Öl*. (F. P. 632 011 vom 4/4. 1927, ausg. 30/12. 1927. D. Prior. 14/4. 1926.) ULLRICH.

Compagnie de Béthune, Frankreich, *Herstellung eines Katalysators für die Methanolsynthese* durch Hydrierung des CO , gek. durch die Verwendung von *Ni* als Metall, Oxyd oder Salz, z. B. *Nickelformiat*, u. durch Zusatz desselben in einem Prozentsatz von 2—10% zu Metalloxyden, die durch H_2 nicht reduziert werden können u. entweder allein oder miteinander oder auch mit anderen Metallen vermischt verwendet werden, die einzeln genommen die Rk. nicht katalysieren würden. Vorzugsweise verwendet man als Metallsalze die *ameisensauren Salze*. Das Katalysatorgemisch kann auf einen sehr porösen Körper aufgetragen werden. — Beispiel: In 350 ccm dest. kochendes W. werden 50 g *ameisensaures Chrom* aufgelöst u. dieser Mischung ein *Nickelsalz* (z. B. 5 g *ameisensaures Ni*) zugesetzt; alsdann werden 150 g akt. Kohle in einem offenen Tiegel bis zur Rotglut erhitzt u. in die Lsg. geworfen, die man dann vollständig zur Trockne eindampft. Über den Katalysator leitet man ein im wesentlichen aus CO u. H_2 bestehendes Gasgemisch unter einem Druck von 800 at u. bei einer Temp. von 300°. Man erhält 75% des CO an *Methylalkohol*. (F. P. 632 259 vom 17/7. 1926, ausg. 6/1. 1928.) ULLRICH.

F. Fischer, Mülheim a. d. Ruhr, *Katalytische Reinigung von Gasen* wie Wassergas. Das Gas wird erst vom H_2S befreit u. dann über einen Katalysator aus Au oder Ag geleitet, der den restlichen S in Ggw. von H_2 in H_2S überführt. (E. P. 282 634 vom 25/10. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 24/12. 1926.) KAUSCH.

Société Internationale des Procédés Prudhomme, Paris, *Verfahren zur Regenerierung der bei der Synthese von leichten Kohlenwasserstoffen aus Brennstoffgasen und Torf oder Braunkohle verwendeten, durch Schwefel verunreinigten Katalysatoren*. Zu den Ref. nach F. P. 599 825; C. 1926. I. 2861, u. F. P. 30 669; C. 1927. I. 1540 [E. A. PRUDHOMME], ist folgendes nachzutragen: Nach dem Überleiten der Dämpfe von HCO_2H , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder *Milchsäure* bei 100° über die durch S vergifteten, trockenen metall. Katalysatoren u. Beendigung der H_2S -Entw. wird die Temp. auf ca. 150° erhöht. Dabei zers. sich das bzgl. Metallformiat, -acetat oder -lactat u. die

organ. Säure entweicht dampfförmig; sie kann zum größten Teil wieder aufgefangen u. kondensiert werden. Der regenerierte Katalysator bleibt in festem, trockenem Zustand zurück. (Oe. P. 108 684 vom 10/1. 1925, ausg. 25/1. 1928. F. Prior. 19/5. 1924.)
SCHOTTLÄNDER.

Barrett Co., New York, übert. von: **G. E. Brandon**, Ironton, Ohio, *Teerdestillation*. Man zerstäubt Teer in die h. von der Verkokung von Kohle stammenden Gase, wenn sie die Retorte verlassen. (E. P. 282 367 vom 28/11. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 14/12. 1926.)
KAUSCH.

J. F. Carmichael und **J. F. Carmichael & Co., Ltd.**, Liverpool, *Teerdestillation* u. dgl. Teer u. dgl. wird in einer Kammer destilliert, indem man ihn über die Oberfläche einer Rohrschlange laufen läßt. Innen wird die Rohrschlange durch eine Heizfl. erwärmt. (E. P. 282 525 vom 28/10. 1926, ausg. 19/1. 1928.)
KAUSCH.

Lindell T. Bates, Mount Lebanon, N. Y., *Destillation von Kohlenwasserstoffen*. Man pulverisiert Kohle in einer M. eines fl. KW-stoffs bei einer Temp., bei der die flüchtigen Bestandteile der Kohle u. des KW-stoffs sich verflüchtigen. Man erhält so einen Brennstoff. (A. P. 1 657 815 vom 5/6. 1926, ausg. 31/1. 1928.)
KAUSCH.

Koppers Co., übert. von: **Eugene H. Bird**, Pittsburgh, Pennsylvan., *Reinigen von Kohlengas*. (A. P. 1 654 782 vom 2/1. 1923, ausg. 3/1. 1928. — C. 1924. I. 604.)
KAUSCH.

Catalytic Chemical Co., Denver, Colorado, übert. von: **Albert H. Ackermann**, Chicago, Illinois, *Behandlung von Petroleumprodukten* oder anderen KW-stoffe enthaltenden Prodd. mit einem Gemisch von Naphthalin, Anthracen, Alkali, Phosphaten, Zucker, As- u. Sb-Verbb. — Z. B. werden 133 Teile gemahlene *Naphthalin*, 56 Teile NaOH, 10 Teile Na₃PO₄ u. 10 Teile (NH₄)₃-PO₄ gemischt u. zugesetzt zu einem Prod., bestehend aus 21 Teilen *Anthracen*, 0,5 Teilen H₂SO₄, 2 Teilen NaOH, 3 Teilen *Fluoridphosphat*. Schließlich werden noch 20 Teile *Krystallzucker*, 1 Teil As₂O₃, 1 Teil As₂S₃ u. 1 Teil Sb₂S₅ zugegeben. Das Prod. wird bis zur Verwendung unter Luftabschluß aufbewahrt. (A. P. 1 654 154 vom 16/2. 1927, ausg. 27/12. 1927.)
M. F. MÜLLER.

Wm. S. Barnickel & Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Wilbur C. Adams**, University City, Miss., *Aufheben von Petroleumemulsionen*. Man unterwirft die Emulsionen der Wrkg. eines Agenz, das aus etwa 30% einer hydroxymonocyclo-sulfonaromat. zerstörenden Gruppe u. 30% einer nicht mit aromat. Stoffen verbundenen zerstörenden Gruppe u. 20% eines nicht hydroxylierten Teersäureölaromaticums besteht. (A. P. 1 656 622 vom 11/8. 1926, ausg. 17/1. 1928.)
KAUSCH.

Wm. S. Barnickel & Co., Webster Groves, Missouri, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Wilbur C. Adams**, University City, Miss., *Aufheben von Petroleumemulsionen*. Man unterwirft die Emulsion der Einw. eines Gemisches aus einem Kondensationsprod. einer sulfon. aromat. hydroxypolycycl. Verb. (α - oder β -Naphthol, Dihydroxynaphthalin, Hydroxy-Anthracen usw.). (A. P. 1 656 623 vom 11/8. 1926, ausg. 17/1. 1928.)
KAUSCH.

Gasoline Products Co., New York, übert. von: **Walter M. Cross**, Kansas City, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. (A. P. 1 643 446 vom 13/8. 1924, ausg. 27/9. 1927. — C. 1926. I. 1087 [E. P. 240339].)
KÜHLING.

Richard Feige, Deutschland, *Herstellung oder Umwandlung von Ölen*, dad. gek., daß feste, fl. oder gasförmige Brennstoffe, wie Teer oder Teerprodd., allein oder in Mischung mit anderen festen, fl. oder gasförmigen Stoffen in feinverteilter Zustande der Einw. hochgespannten elektr. Stromes ausgesetzt werden. — Die festen Stoffe werden nach Vermahlung zusammen mit Gasen oder Dämpfen der Einw. ausgesetzt; Öle werden vor ihrer Einführung in die Hochspannungsapparatur verdampft u. zweckmäßig mit katalyt. wirkenden Bestandteilen in Staub-, Nebel- oder Gasform versetzt. Die Elektroden sind ganz oder teilweise aus katalyt. wirkenden Stoffen hergestellt oder mit solchen überzogen. Als Katalysator kommt besonders *Zinn* in Betracht. Die Rk.-Stoffe werden zweckmäßig vor Eintritt in die Apparatur erhitzt u. die Rk. unter Druck vollzogen. (F. P. 632 293 vom 6/4. 1927, ausg. 6/1. 1928. D. Prior. 19/5. 1926.)
ULLRICH.

Metallbank und Metallurgische Ges., A.-G., Frankfurt a. M., *Entwässern und Erwärmen von Ölen oder Fetten* nach D. R. P. 419 868, 1. dad. gek., daß aus dem Behandlungsgefäß entweichende Gase oder Dämpfe nach Kompression erneut zum Umwälzen des Öles verwendet werden. — 2 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungs-

formen des Verf. (D. R. P. 455 825 Kl. 23 b vom 15/12. 1926, ausg. 15/2. 1928. Zws. zu D. R. P. 419868; C. 1926. I. 1088.) KAUSCH.

Hydrocarbon Refining Prozess Co. Inc., New York, übert. von: **Paul Mc Michael**, Flushing, N. Y., *Raffination von Petroleumölen*. Man unterwirft das gecrackte Öl der Einw. einer wss. alkal. Lsg. von Na₂CrO₄ von einer Konz. von nicht weniger als 20° Bé. u. hierauf der Einw. von verd. H₂SO₄. (A. P. 1 658 171 vom 17/11. 1924, ausg. 7/2. 1928.) KAUSCH.

Standard Oil Co., Californien, übert. von: **Richard W. Hanna**, Piedmont und **Richard J. Hanna**, Burlingame, Californien, *Destillation von Petroleumölen*. (A. P. 1 653 431 vom 2/10. 1922, ausg. 20/12. 1927. — C. 1923. IV. 684 [R. W. HANNA].) KAUSCH.

Laval Separator Co., übert. von: **Robert G. Walker**, New York, *Reinigung von kontinuierlich umlaufendem Schmieröl*. Das Öl fließt zunächst in einen Behälter, wo sich die groben Verunreinigungen absetzen, u. gelangt durch einen Überlauf in ein zweites Gefäß, von wo ein Teil des Öles mittels Pumpen in einen Vorwärmebehälter gelangt, um dann in Zentrifugen von den feineren Fremdstoffen befreit in ein drittes Sammelgefäß zu fließen, das zugleich auch bei stärkerem Zulauf zu dem zweiten Behälter von diesem durch einen Überlauf gespeist wird. (A. P. 1 658 362 vom 4/2. 1926, ausg. 7/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Doherty Research Co., New York, übert. von: **Hiram W. Camp**, Tulsa, Oklahoma, *Destillieren von Kohlenwasserstoffen unter Druck*. Man dephlegmiert Öldämpfe in einer Dephlegmationszone u. läßt ein Kühlmittel durch eine Kühlzone u. einen Wärmeaustauscher in der Dephlegmationszone u. zurück durch die Kühlzone zirkulieren. (A. P. 1 657 524 vom 29/11. 1922, ausg. 31/1. 1928.) KAUSCH.

M. Okochi, Tokio, *Trennen von Gasgemischen*. Bei der Gewinnung von Gasolin, Bzn., Naphthalin usw. aus Naturgas, Kohlengas, Wassergas usw. mittels Kieselsäuregel, Holzkohle, Bleicherden usw. wird bei tiefer Temp. gearbeitet u. zwar bei atmosphär. oder höherem Druck. Die Gase gelangen zur Expansion. (E. P. 282 541 vom 12/11. 1928, ausg. 19/1. 1928.) KAUSCH.

Talbot Non-Corrosive Linings Co., Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., übert. von: **Benjamin Talbot**, North Allerton, England, *Überzugsmasse*. (A. P. 1 653 746 vom 12/5. 1925, ausg. 27/12. 1927. E. Prior. 24/4. 1925. — C. 1927. I. 388 [E. P. 255546].) FRANZ.

A. Selvin Nilson, Minde b. Bergen, und **H. Wittke**, Damsgaard b. Bergen, *Motortreibmittel*. (N. P. 43 499 vom 10/3. 1925, ausg. 27/12. 1926. — C. 1927. I. 676.) KAUSCH.

Rütgerswerke-Akt.-Ges. und **Léopold Kahl**, Deutschland, *Motortreibmittel*, bestehend aus einem eutekt. Flüssigkeitsgemisch von mehreren brennbaren bei gewöhnlicher Temp. an sich festen Brennstoffen (Naphthalin, Phenanthren, Acenaphthen, Diphenyloxyd u. Fluoren) gegebenenfalls in KW-stofflg. (F. P. 632 193 vom 5/4. 1927, ausg. 4/1. 1927, ausg. 4/1. 1928. D. Prior. 28/5. 1926.) KAUSCH.

Jacobus Gerardus Aarts, Dongen, Holl., *Brennstoff insbesondere für Verbrennungsmotoren*. Man verleiht akt. Kohlenstoff, der durch Spaltung von kohlenstoffhaltigem Material hergestellt worden ist, brennbare Stoffe (H₂, KW-stoffe oder Gemische solcher) durch Überleiten, Zerstäuben o. dgl. ein. (Oe. P. 108 678 vom 28/12. 1925, ausg. 25/1. 1928. D. Prior. 13/5. 1925.) KAUSCH.

Soc. Centrale de la Prodorite und **Ernest Édouard Frédéric Berger**, Frankreich, *Schutz von Schornsteinen vor sauren Abgasen*. Die Innenflächen der Schornsteine werden ununterbrochen mit W. oder stark verd. wss. Lsgg. bas. Stoffe berieselt. (F. P. 630 584 vom 9/3. 1927, ausg. 5/12. 1927.) KÜHLING.

R. Courau et Henri Besson, *Utilisation rationnelle des combustibles*. Distillation des combustibles à basse température. Paris: Gaston Doin et Cie. 1928. (XV, 356 S.) 8°.

