Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I. Nr. 22. 30. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Huc, *Das Werk Berthelots.* Vf. gibt eine Würdigung der Person BERTHELOTS u. seiner wissenschaftlichen Leistungen. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1927**. 321 bis 324. 353—55.) STATHER.

Charles Albert Browne, *Emerson und die Chemie.* I. Die vielfachen Beziehungen des Essayisten u. Philosophen RALPH Waldo EMERSON zu den bedeutendsten zeitgenöss. Vertretern der chem. Wissenschaft u. sein eigenes Interesse für diese, welches aus vielen Stellen in seinen Schriften, namentlich aus seinem Tagebuch, hervorgeht, werden geschildert. (Journ. chem. Education **5**. 269—79. Washington [D. C.], Bureau of Chemistry and Soils.) BÖTTGER.

Courtney R. Hall, *Ein Chemiker von vor 100 Jahren.* Kurze biograph. Skizze von SAMUEL L. MITCHILL, der 1792 zum Professor am Columbia College ernannt wurde, u. Würdigung seiner Verdienste, namentlich um die Entw. der Chemie in den Vereinigten Staaten, in der er als Lehrer u. als Schriftsteller ein eifriger Vertreter der antiphlogist. Theorie war. (Journ. chem. Education **5**. 253—57. ADELPHI College, Brooklyn, New York.) BÖTTGER.

Ralph E. Dunbar, *Ein neues Verfahren zur Veranschaulichung der Staubexplosionen.* In den Boden einer Zinnkanne von etwa $^1/_2$ Gallon ($2^1/_4$ l) Inhalt ist eine kleine Öffnung gebohrt, in der das Rohr eines Trichters festgeklemmt ist. Dieser enthält etwas Maisstärkemehl u. ist am unteren Ende mit einem Kautschukball verbunden, durch dessen Zusammendrücken Luft durch die Stärke gepreßt wird. Nach ein- oder zweimaligem Zusammenpressen ist das Gefäß mit so viel Stärkemehl angefüllt, daß sich dieses an einer neben dem Trichtergefäß befindlichen brennenden Kerze entzündet u. der die Kanne verschließende Deckel emporgeschleudert wird. (Journ. chem. Education **5**. 349—50. Mitchell [Süd-Dakota], Univ.) BÖTTGER.

S. A. Skinner, *Einfache Demonstration des Massenwirkungsgesetzes.* Zu einigen ccm der mit W. verd. 30%ig. Essigsäure (0,5 ccm mit 100 g W.) fügt man einige Tropfen der Lsg. von 0,02 g Methylrot in 100 ccm A. Die Fl. färbt sich rotviolett. In einer anderen Probe der Säure löst man einige Krystalle von $NaC_2H_3O_2$; sie färbt sich beim Zusatz von einigen Tropfen Methylrot gelb, weil wegen des vergrößerten $[C_2H_3O_2']$ das $[H^\cdot]$ verschwindend klein geworden ist. (Journ. chem. Education **5**. 279. Redlands [Californien], Univ.) BÖTTGER.

John R. Bates und **Donald H. Andrews**, *Fundamentalfrequenzen, interatomare Kräfte und Moleküleigenschaften.* Es wird eine Übersicht über die Beziehungen zwischen Frequenz u. chem. Bindung gegeben. Gemäß $\nu = 1/2\pi \cdot \sqrt{K/M}$ wird aus den aus Spektren bekannten Frequenzen die Kraftkonstante K für eine Reihe H-, C-, N- u. Halogenbindungen berechnet u. daraus — unter der an sich unkorrekten Annahme, daß ein harmonischer Oszillator vorliegt — gemäß $E = -\Delta H \cdot 10^7/N \cdot J = K/2 \cdot (r_D - r_0)^2$ die Werte $r_D - r_0$ (Entfernung der Atome von der Gleichgewichtslage, die erreicht werden muß, damit die Dissoziationswärme kompensiert wird). ν u. ΔH zeigen parallelen Gang, die Werte $r_D - r_0$ sind für die untersuchten Mol.-Bindungen nahezu konstant ($\sim 1{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm); für die Halogenwasserstoffe ergeben sich etwas niedrigere Werte ($\sim 0{,}97 \cdot 10^{-8}$ cm), jedoch dürfte bei diesen „polaren" Substanzen der Dissoziationsmechanismus anders sein. — Merkwürdigerweise scheinen auch zwischen den „inneren" u. den „äußeren" Mol.-Kraften Beziehungen zu bestehen, denn der Ausdruck $T \cdot K \cdot 10^{-6}$ ist für die Halogene u. JCl nahezu konstant (~ 8), für H_2 dagegen kleiner (1,4). — Da zwischen dem Direktionseinfluß bei Substitutionen im Benzolkern u. dem Kochpunkt von HR u. $C_6H_5 \cdot R$ Beziehungen bestehen (vgl. FRANCIS, ANDREWS u. JOHNSTON, C. **1926**. II. 1017), so ist nicht auffällig, daß auch zwischen diesen Eigg. u. den Frequenzen Beziehungen erkennbar

sind, wie aus einer Tabelle zu ersehen ist. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 124—30. Johns Hopkins Univ.) Klemm.

Luigi Rolla, *Die seltenen Erden im periodischen System der chemischen Elemente.* (Vgl. Rolla u. Piccardi, C. **1927**. I. 17.) Die *seltenen Erden* liegen auf einem aufsteigenden Ast der Kurve der Ionisationspotentiale, mit dem kleinsten Wert für *La* u. dem größten Wert für *Cp*; *Ce* fällt heraus. (Scientia **43**. 159—68. Florenz, Univ.) Krü.

E. Fermi, *Anomale Gruppen im periodischen System der Elemente.* Mit Hilfe der Theorie des Vf., in der die Elektronen die Rolle eines vollständig entarteten Gases spielen, läßt sich der Anfang einer anomalen Gruppe, z. B. der Edelgase, im period. System bestimmen, d. h. es läßt sich berechnen, wieviel Elektronen eine gegebene azimutale Quantenzahl *k* haben. (Nature **121**. 502. Rom, Univ.) E. Josephy.

E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.* (Vgl. C. **1928**. I. 2481.) Bei einem schweren Atom können die Elektronen als eine Art Atmosphäre um den Kern betrachtet werden, die sich in einem Zustand vollständiger Entartung befindet. Die Verteilung der Elektronen um den Kern kann angenähert durch eine statist. Methode berechnet werden. Anwendung dieser Methode auf die Theorie der Bildung der Elektronengruppen im Atom ergibt befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung. (Ztschr. Physik **48**. 73—79. Rom, Univ.) Krüger.

G. Dupont, *Über die Elektronentheorie der Valenz. Versuch zur stereochemischen Darstellung der Elemente.* Das Elektronenschema, das der Vf. für die chem. Valenz aufstellt, ist, am einfachsten Modell, dem *Wasserstoffmol.*, erläutert, folgendes: 2 Elektronen kreisen auf derselben Bahn um die Achse, auf der sich zu beiden Seiten symmetr. die Protonen befinden (vgl. Fig. 5). Das Mol. wird durch die Anziehungskräfte, welche die Elektronen auf die Protonen ausüben, zusammengehalten. Dieses Schema auf die Valenzen des *C*, dessen 4 Valenzelektronen um die Spitzen eines Tetraeders kreisen, übertragen, ergibt für die Bindung C—C 2 Tetraeder, die sich in je einer Spitze miteinander berühren, u. um diesen Berührungspunkt kreisen 2 Elektronen, was für das *Äthan* durch Fig. 6 veranschaulicht wird. Das Elektronendublett, welches die chem. Bindung darstellt, ist so stabil, daß, wenn die Bindung aufgespalten wird, das Elektronendublett an einem der Atome unter Bldg. eines Ions gebunden bleibt. Und zwar bleiben die Elektronen um so stärker an dasjenige Atom gebunden, welches weiter rechts in derselben Reihe u. höher in derselben Kolumne des period. Systems steht. Diese Hypothese erklärt den Unterschied im Verh. von C- u. Li-

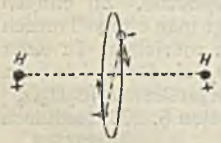


Fig. 5.

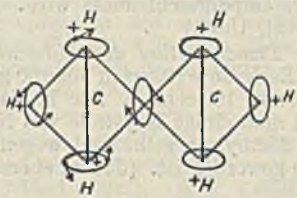


Fig. 6.

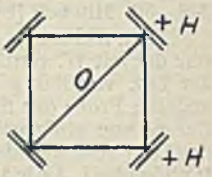


Fig. 7.

Verbb. Das *Sauerstoff*atom mit seinen 2 Valenzen wird dargestellt als (wahrscheinlich irreguläres) Tetraeder, von dem 2 Spitzen von je einem Elektronendublett, die beiden anderen Ecken aber nur von je einem Elektron (Elektronensimplett) umkreist werden. Im H_2O ist die äußere Elektronenschale des O mit 8 Elektronen besetzt u. es entsteht ein dem CH_4 ähnliches Gebilde (vgl. Fig. 7), worin Elektronendubletts der Einfachheit halber durch 2 Striche dargestellt sind. Die Protonen dieses Mol. können nun leicht wieder die Bindung mit einem anderen Wassermol. an dessen freien Elektronendubletts herstellen, die sog. Komplementärbindung durch H, was durch die von Bragg gefundene Krystallstruktur des Eises verifiziert wird. Komplementärbindung des O mit ionisierbaren Körpern charakterisiert den Typus der Oxoniumverbb. Das *Stickstoff*atom wird als Tetraeder mit einem Elektronendublett u. drei Simpletts dargestellt, analog P, As, Sb. Die *Halogen*atome sind Tetraeder mit drei Elektronendubletts u. einem Simplett, ihre verschiedenen Affinitäten werden durch die verschiedenen Atomdurchmesser erklärt. Edelgasatome werden durch Tetraeder mit 4 Elektronendubletts dargestellt. — Verbb. von Metallen kommen so zustande, daß sich das Metallion M^+ u. das Säureanion A^- elektrostat. anziehen u. so eine polare Bindung ergeben. Die Anziehung ist für dasselbe Ion A^- um so stärker,

je stärker die Ladung des Kerns u. je schwächer der Durchmesser ist. Ein Element hat demnach einen stärker metall. Charakter als diejenigen, die ihm in derselben Reihe des period. Systems folgen oder als diejenigen, die ihm in derselben Kolonne des period. Systems vorangehen. Dank der Valenzelektronendubletts haben die Metallionen sehr starke Komplementärvalenzen, u. das erklärt ihre Neigung zur Vereinigung mit H_2O oder mit anderen Salzen zur Bldg. von Hydraten bzw. Doppelsalzen usw. Die hier charakterisierte Theorie des Vf. wird noch angewandt auf die anormalen Valenzen, die Polarität u. auf die organ. Chemie. Die Theorie vermag die hauptsächlichsten chem. u. physikal. Eigg. zu erklären. (Bull. Soc. chim. France [4] **41** [1927]. 1101—37.) E. Josephy.

W. Heitler, *Zur Gruppentheorie der homöopolaren chemischen Bindung.* (Vgl. Heitler u. London, C. **1927**. II. 1657; London, C. **1928**. I. 1741.) Die Gruppentheorie wird benutzt, um die Störungsenergie zwischen 2 Atomen A u. B mit je n Leuchtelektronen zu berechnen. Wenn beide Atome im Zustand höchster Multiplizität waren, ist unter ihnen stets mindestens eine Wechselwirkungsenergie, welche eine Anziehung zwischen A u. B, d. h. Mol.-Bindung bedeutet. Auf diese Weise ergeben sich die wichtigsten homöopolaren Moll. Beispiel N_2-Mol. (Ztschr. Physik **47**. 835—58. Göttingen, Univ.) E. Josephy.

Doman Wieluch, *Stereochemische Kohlungstheorie.* Der Vf. hat eine „Kohlungstheorie" aufgestellt, welche von der Annahme ausgeht, daß in den Moll. kohleartiger Substanzen, z. B. Verkohlungsprodd. des Zuckers, neben normalen, aus der organ. Chemie her bekannten Bindungen zwischen C-Atomen noch andere, besonders geartete oder entartete „anorgan." Kohlenstoffbindungen anzutreffen sind, welche die eigentliche Ursache der diese Substanzen auszeichnenden Eigg. bilden (vgl. W. Fuchs, Brennstoff-Chem. **8** [1927]. 173). Er bekämpft die stereochem. Anschauung von Fajans (C. **1920**. I. 812) u. von v. Steiger (C. **1920**. I. 856), wonach die Verknüpfung der C-Atome im Graphit mit der aromat. Bindungsweise ident. sei u. empfiehlt, beide sorgsam auseinander zu halten. Der Graphit schließt sich an die hydroaromat., nicht aber an die aromat. Körper ungezwungen an, wofür auch die Entstehung von Mellitsäure aus Graphit ein Beweis ist. Ebenso weist die Unters. der Bitumina auf deren Verwandtschaft nicht mit aromat., sondern mit hydroaromat. KW-stoffen hin. Es liegt kein Grund vor, Kohlung u. aromat. Verknüpfung (= Graphitstruktur u. aromat. Struktur) in Beziehung zu bringen. Die Auseinanderhaltung der Vorgänge läßt sich am *Diacetylen* zeigen. Die nach Straus u. Kollek (C. **1926**. II. 2685) bei der Hitzepolymerisation gebildeten fl. farblosen Polymerisate von eigentümlichem Geruch sind die aromat. Strukturen, während die oberhalb 0° durch Polymerisation gebildeten dunkelbraunen festen Umlagerungsprodd. als halborgan. Substanzen, als Kohlungsprodd. des Diacetylens zu deuten sind. (Ztschr. Oberschles. Berg- u. Hüttenmännischen Vereins in Katowice **1928**. Nr. 3. 6 Seiten Sep. Katowice.) Bloch.

A. Thiel, *Zur Erklärung: Ein Nachtrag zu den Untersuchungen über die Landoltsche Reaktion.* Vf. verteidigt einige von Skrabal (C. **1927**. I. 2874) angegriffene Punkte einer früheren Arbeit (C. **1924**. II. 2223). (Ztschr. Elektrochem. **34**. 113—14. Marburg, Univ.) Stamm.

Oscar Knefler Rice, *Die Quantentheorie quasi-unimolekularer Gasreaktionen.* (Vgl. C. **1927**. II. 1230.) Die früher nach der klass. Theorie berechneten Gleichungen werden quantentheoret. behandelt, wobei nur die Theorie II berücksichtigt ist. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 113—18.) Klemm.

Oscar Knefler Rice, *Die Theorie der Zersetzung von Azomethan.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Zers. von *Azomethan* wird nach den in der vorstehenden Abhandlung gegebenen Gleichungen behandelt. Da die spezif. Wärmen nicht bekannt sind, werden die therm. Größen nach denen verwandter Stoffe geschätzt. Die berechneten Werte sind im Einklang mit der Erfahrung. Dabei ist besonders bemerkenswert, daß nicht nur mit den wahrscheinlichsten therm. Größen eine der experimentellen entsprechende Kurve erhalten wird, sondern mit allen überhaupt vernünftigen Werten ergeben sich Kurven, die innerhalb der Meßgenauigkeit der Erfahrung entsprechen. Es wird gezeigt, daß durch den Zusammenstoß eines aktivierten mit einem unaktivierten Molekül mit großer Wahrscheinlichkeit nur 2 unaktivierte, jedoch kein aktiviertes, entstehen, so daß hierfür keine Korrektur nötig ist. Die Kettentheorie von Christiansen u. Kramers erscheint Vf. für den vorliegenden Fall zu Folgerungen zu führen, die den Verss. widersprechen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 118—24. California, Inst. of Techn.) Klemm.

Oscar Knefler Rice und **Herman C. Ramsperger**, *Theorien der monomolekularen Gasreaktionen bei niedrigen Drucken.* II. (I. vgl. C. **1927**. II. 1230.) Der Inhalt ist eine kurze Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. Kurz wird erwähnt, daß auch die Zers. von Ä. (vgl. Hinshelwood, C. **1927**. I. 2967. II. 1657) durch die Theorie II etwas besser wiedergegeben wird, als durch die Theorie I. Hingewiesen wird darauf, daß zwar beim Azomethan die gefundenen Freiheitsgrade den spezif. Wärmen entsprechen, daß sich aber beim Propionaldehyd u. Ä. eine ungewöhnlich niedrige Zahl von Freiheitsgraden ergibt; das würde heißen, daß nur einige Freiheitsgrade an der geeigneten Stelle im Molekül in Verbindung miteinander sind, während die anderen unabhängig sind. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 617—20. Berkeley, California, Univ.) Klemm.

S. C. Lind und **D. C. Bardwell**, *Die Synthese von Ammoniak durch Alphastrahlen.* Die Ausbeute an Ammoniak bei der Einw. von α-Strahlen von Radium, für die bisher nur stat. Verss. vorlagen, wird dynam. untersucht. Es ergibt sich, daß pro Ionenpaar 0,2—0,3 Moll. NH_3 gebildet werden. Dabei wechselten die Werte bei Verwendung von W. als Absorptionsfl.; bei Zugabe von sehr wenig Säure war die Konstanz etwas besser. Um ganz sichere Zahlen zu erhalten, mußten erst die Bedingungen der quantitativen Absorption so geringer NH_3-Konzz. genauer untersucht werden. Die gefundene Ausbeute ist zwar höher als früher gefunden, aber im Vergleich mit anderen Rkk. unter α-Strahlung sehr niedrig. Die Zers. von NH_3 geht bei großen NH_3-Konzz. so vor, daß pro Ionenpaar 1 Mol. zers. wird, die Geschwindigkeit wird jedoch bei kleineren Konzz. geringer, wie unveröffentlichte Verss. von Lind u. Bardwell zeigten. Rechnungen über die Konz., bei der Zers. u. Bldg. im Gleichgewicht sind, zeigen, daß auch auf Grund der vorliegenden Verss. eine Abnahme der Zers.-Geschwindigkeit mit fallender Konz. anzunehmen ist. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 745—48. Minneapolis [Minn.], Univ.) Klemm.

H. M. Mc Laughlin und **F. E. Brown**, *Die Zersetzung von Kaliumchlorat.* III. *Die Wirkung des Drucks auf die Zersetzung von Kaliumchlorat-Mangandioxyd-Mischungen.* (II. vgl. C. **1926**. II. 1236.) Der äußere Druck hat einen deutlichen Einfluß auf die Zers.-Geschwindigkeit auf das Gemisch $2\,KClO_3 \cdot MnO_2$, das sich bei Atmosphärendruck bei 200° zersetzt. Es gibt für jede Temp. einen Druck, oberhalb dessen die Zers. äußerst langsam ist bzw. gar nicht vorschreitet. Die beginnende Zers. läßt sich schon bei 70° nachweisen, bei Erhöhung der Temp. steigt die Geschwindigkeit; aber selbst bei 40° über der spontanen Zers.-Temp. bleibt bei mehrstd. Erhitzen unter 500 at noch unzersetztes $KClO_3$. Wird von irgendeiner Temp., bei der die Zers. begonnen hat, auf Zimmertemp. abgekühlt, so tritt — abgesehen von dem nach den Gasgesetzen zu erwartenden Druckrückgang — keine weitere Druckabnahme ein. Ebensowenig läßt sich aus $KCl + O_2$ bei 100 at bei 145° $KClO_3$ gewinnen. Alles dies beweist, daß das Aufhören der Zers. nicht durch die Annäherung an einen Gleichgewichtszustand bedingt ist. — Die Katalyse der Zers. von $KClO_3$ durch MnO_2 wird durch W. gefördert. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 782—89. Ames, Jowa State Coll.) Klemm.

Susumu Miyamoto, *Über die Oxydation des Natriumsulfits in Natriumcarbonatlösung mit Luft.* (Vgl. C. **1928**. I. 2041.) Die Oxydationsgeschwindigkeit des Na_2SO_3 in Na_2CO_3-Lsgg. verschiedener Konz. wurde beobachtet. Es ergab sich, daß dieselbe unabhängig von der Konz. des Na_2SO_3 ist, aber eine lineare Funktion von der Konz. des Na_2CO_3 darstellt, unter der Bedingung, daß $[Na_2CO_3]$ größer als 0,02-n. ist. Der Einfluß der Temp. ist gering. Die Lösungsgeschwindigkeit des O_2 in Na_2CO_3-Lsgg. wurde indirekt berechnet, wobei sich etwas geringere Werte als für die Lösungsgeschwindigkeit in NaOH ergaben. (Bull. chem. Soc. Japan **3**. 76—82. Hongo, Tokyo, Inst. of Physical and Chem. Research.) Enszlin.

Gregory Paul Baxter, *Dreiundvierzigster jährlicher Bericht der Atomgewichtskommission. 1927 veröffentlichte Bestimmungen.* Kurzgefaßter, unkrit. Bericht über Neubeststs. an B, C, N, Ne, Cl, Sc, K, Ar, Y, Ag, Sb, Dy. Am Ende sind Beststs. allgemeinerer Natur u. die neusten Werte von Aston angeführt. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 603—17.) Klemm.

Johannes Geißler, *Die spezifischen Gewichte bzw. Volumina der Ionen und ihrer Verbindungen, darunter auch einiger Metalle als Verbindungen des Metallions mit dem Elektron.* Wenn zwei Ionenvoll. U u. V bei der Bldg. einer Verb. zusammenkommen, so ist das Molvol. dann nicht gleich der Summe $U + V$, sondern analog einem Gesetze der Astrophysik für die Addition von Massen gilt hier: Molvol. $= U + V + U \cdot V/a^2$, d. h. es tritt ein korrektives Glied auf, das im Nenner die Konstante a^2 (von der Dimension eines Vol.) enthält, eine Größe, die an Stelle eines Prod. eingesetzt ist, dessen

einzelne Faktoren bis jetzt nicht bekannt sind. Die genannte Formel erhält Vf. aus einer von HENGLEIN (C. **1924**. I. 1311) gegebenen Gleichung für das Molvol. von Verbb. $U + V$ stellt den von willkürlichen Maßen freien additiven Teil des Molvol. dar, wie er sich aus der Raumerfüllung der isolierten Ionen zusammensetzt, u. das korrektive Glied $U \cdot V/a^2$ die Aufquellung oder Zusammenziehung, die beim Zusammentreten der Ionen zum Krystall erfolgt. Die additiven Ionvoll. einer Anzahl einwertiger u. zweiwertiger Ionen werden zusammengestellt (auf Grund der Angaben von HENGLEIN, insbesondere seiner Best. spezif. Gewichte). Das additive Ionenvol. des Elektrons, des OH′, des F′ u. des O″ ist negativ zu setzen. Nach HENGLEIN ist a^2 für einwertige Ionen 54,42 ccm (für das Elektron aber —26,44 ccm) u. für zweiwertige Ionen 12,75 ccm. Die auf Grund der Werte für die Ionenvoll. berechneten Molvoll. für Verbb. positiver u. negativer einwertiger bzw. zweiwertiger Ionen zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den beobachteten (weniger gute bei Säuren u. bei Hydroxyden). Es werden noch einige Fälle des Zusammentretens von zwei negativen einwertigen mit einem positiven zweiwertigen Ion betrachtet, insbesondere die Verb. zwischen zwei Elektronen u. den zweiwertigen Erdalkaliionen. Bei Mg, Ca, Sr besteht gute Übereinstimmung zwischen beobachtetem u. berechnetem Molvol. (nicht bei Ba). (Ztschr. Elektrochem. **34**. 86—91.) STAMM.

Wilhelm Biltz, *Über Molekular- und Atomvolumina.* XVII. *Zur Raumchemie und Magnetochemie fester Cyanide.* (XVI. vgl. BIRK, C. **1928**. I. 286.) I. *Raumchemisches.* Gemeinsam mit **W. Eschweiler** u. **A. Bodensiek** werden die *Dichten* zahlreicher komplexer Cyanide bestimmt. Für eine große Anzahl von Cyaniden werden Arbeitsvorschriften gegeben, die zum Teil von **E. Birk**, **F. Kornmehl** u. **B. Feldmann** ausgearbeitet sind; für eine Reihe von Salzen sind auch die Löslichkeiten bestimmt. An bisher nicht beschriebenen Salzen werden dargestellt: $ZnNi(CN)_4$: aus $K_2Ni(CN)_4$-Lsg. mit $ZnSO_4$ gefällt; grünlichgelb amorph. $NiAu_2(CN)_4$: $KAu(CN)_2$-Lsg. ergab beim Fällen mit $Ni(NO_3)_2$ einen weißen, fein krystallinen Nd., der aber zu wenig Au enthielt. Nach $^1/_2$-std. Digerieren auf dem W.-Bade mit 0,5% H_2SO_4 u. 4-tägigem Trocknen bei 150° im Vakuum wird reines, gelbes Anhydrid erhalten, das wieder weißes Hydrat ergibt. $Ni_2W(CN)_8$: gelbgrüne Fällung; nach dem Trocknen — 3 Tage bei 150° im Vakuum — graubraun, bleibt amorph. Abrauchen mit konz. H_2SO_4 ohne sichtbare Einw., Königswasser zerstört den Komplex sofort. Die Dichtemessungen selbst sind zwar auf einige Zehntel % genau, jedoch ist wegen verschiedener Fehlerquellen (amorpher Zustand der Präparate, Einschlüsse, Pseudovolumina beim Abbau von Hydraten) die Sicherheit des Resultats wesentlich geringer. Mit den bekannten Röntgendichten kommen die erhaltenen Werte meist gut überein (Differenz $< 1\%$). Zur Auswertung nach dem Volumensatz (vgl. C. **1927**. I. 3) lag zwar keine direkte Messung an festen Cyan vor; jedoch führen verschiedene Wege (fl. Cyan, Isosterismus, organ. Substanzen, Calciumcyanamid) zu Nullpunktswerten zwischen 20 u. 24 ccm. Die meisten *einfachen* Cyanide ergeben ebenfalls Werte zwischen 20 u. 24 ccm; die zweiwertiger Metalle sind weiträumiger [Ausnahme: $Ni(CN)_2$ mit 20 ccm]. Bei *Kaliumdoppelcyaniden* ist die Kontraktion um so größer, je höher die Koordinationszahl; Gleiches gilt für WERNERsche Ammoniakate (z. B. für die Luteosalze vgl. C. **1927**. II. 1551), nicht aber für die schwach komplexen. Jedoch läßt sich bei den Cyaniden ein Zusammenhang zwischen Beständigkeit u. Raumbeanspruchung nicht erkennen. Wesentlich ist ferner die Stellung des Zentralatoms im period. System; in jeder Gruppe wächst mit steigendem At.-Gew. die Dilatation; der Befund wird durch Vergleich mit der Löslichkeit bestätigt. Wird statt K H eingeführt, so ändert sich nichts Grundsätzliches. Bei *Schwermetalldoppelcyaniden* zeigen sich zum Teil dieselben Werte wie bei den Kaliumsalzen, zum Teil sind sie aber viel weiträumiger. Es wird hier auf die Polymerisation der Schwermetalldoppelcyanide hingewiesen (vgl. REIHLEN u. ZIMMERMANN, C. **1927**. I. 589). Grundsätzlich für diese spricht, daß nach ABEGG u. BODLÄNDER meist das edlere Metall das Zentralatom des Komplexes, das unedlere das Einzelion bildet. Sind beide nahezu gleichedel, dann werden die schemat. Formeln $Ni_2[Fe(CN)_6]$ u. $FeNi[Ni(CN)_6]$ gleich wahrscheinlich. Für eine derartige Auffassung spricht auch, daß aus $Ni[Au(CN)_2]$ nur die Hälfte des Ni mit Dimethylglyoxim gefällt werden konnte. Raumchem. ist aber zu bemerken, daß in diesen Fällen meist der n. Cyanwert auftritt, so daß eine Deutung erschwert ist.

Für eine Reihe von Hydraten u. Cyanosalzen, deren Dichten aus der Literatur bekannt sind, ergeben sich n. Cyanvolumina; ebenso stimmen die Werte für die von HASSEL u. SALVESSEN (C. **1928**. I. 151) röntgenograph. gemessenen Cyanosalzen

von Kobaltiammoniakaten gut mit den Dichtebeststs. überein. Schließlich werden *knallsaure Salze* (Sauerstoffwerte 1,6—3,9 ccm) u. *Rhodanide* (S ≦ 15 ccm) kurz besprochen. — II. *Magnetochem. Messungen.* (Verss. unter Leitung von **E. Wedekind.**) Nach einer Regel von Sidgwick sind die Komplexe, deren effektive Atomnummer gleich der eines Edelgases sind, bevorzugt; auch werden in diesem Falle sonst paramagnet. Zentralatome nach Welo u. Baudisch diamagnet. Diese Regel ist auch bei den Cyaniden erfüllt. Die Abweichung der effektiven Atomnummer von der des Edelgases entspricht nahezu der Bohrschen Magnetonenzahl (vgl. dazu Bose, C. **1927.** II. 2157). Ferner zeigen sich auch die nach Sidgwick als besonders beständig zu erwartenden Koordinationszahlen auch tatsächlich bevorzugt, z. B. $K_3Cu(CN)_4$. — Isomere *Diamminkobaltchloride* erwiesen sich als gleich magnet.; *Luteokobaltoxalat* ist diamagnet., obwohl es raumchem. vom Luteochlorid abweicht. Hingewiesen wird darauf, daß die Hexammine des Fe^{II} nicht auffallend beständig — u. wohl auch paramagnet. — sind, obwohl sie an sich dieselbe Vorzugsstellung haben sollten wie die Luteosalze. Im *Dipyridylkomplex* ist jedoch ein diamagnet. Fe^{II}-Salz bekannt (vgl. Berkmann u. Zocher, C. **1927.** I. 2887). Gar nicht im Einklang mit der Regel von Sidgwick ist der Diamagnetismus von $K_2[Ni(CN)_4]$, den **W. Klemm** sowohl am Hydrat wie am Anhydrid (dargestellt von **C. Fendius**) feststellte. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170.** 161—83.) Klemm.

Wilhelm Biltz und **Günther Balz**, *Über Molekular- und Atomvolumina.* XVIII. *Das Volumen des Ammoniaks in krystallisierten Ammoniumsalzen.* (XVII. vgl. vorst. Ref.) 1. Durch Vergleich einer Reihe *isomorpher* Alkali- u. Ammoniumsalze erhält man unter der Annahme, daß das Ionenvolumen der Alkalimetalle gleich dem halben Atomvolumen ist, Werte für das Ammoniakvolumen im Ammoniumion, die zwischen 18 u. 22 (Mittelwert 20,3) liegen; das entspricht dem NH_3-Volumen in den Ammoniakaten u. dem Volumen des Ammoniak selbst beim Nullpunkt. 2. a) Neu ermittelt wurden die NH_3-Volumina bei den NH_4-Salzen einiger *einbas.* Säuren. Auch hier finden sich bei 5 von 6 untersuchten Fällen Werte zwischen 18 u. 21. Nur bei 1,4-Naphthylaminsulfonsäure findet sich 28; eine Erklärung kann für diese Abweichung noch nicht gegeben werden. Die Raumbeanspruchung des NH_3 ist unabhängig vom Leitvermögen in wss. Lsg. b) Von **E. Wünnenberg** sind die Dichten der aliphat. *Monocarbonsäuren* bei tiefen Tempp. gemessen worden, so daß es möglich ist, die NH_3-Werte in den NH_4-Salzen zu berechnen. Für die Anfangsglieder bis zur Propionsäure findet sich NH_3 = 18 bis 19 ccm, bei Butter, Valerian- u. Capronsäure NH_3 = 28 ccm. Die sprunghafte Änderung ist kennzeichnend für das „Entweder-Oder" des Volumensalzes. c) Für *zweibas.* Säuren findet sich mehrfach, daß das erste NH_3-Molekül mit einem größeren Volumen addiert wird als das zweite. Bei der Selensäure betragen die Werte 18 bzw. 24 ccm. Dieser Einfluß macht sich jedoch nicht geltend, wenn man die NH_4-Volumina durch Vergleich mit den Alkalimetallsalzen gewinnt (siehe oben), er findet sich demnach auch bei den andern Alkali-Metallsalzen u. hebt sich infolgedessen bei dieser Art der Rechnung heraus. Die schon früher angegebenen Dichtemessungen von **Balz** an freien *Dicarbonsäuren* sind bis zur Sebazinsäure vervollständigt. Infolge der Oszillation weichen berechnete u. gefundene Werte etwas voneinander ab; die Mittelwerte für eine CH_2-Gruppe u. das O_2-Volumen entsprechen gut den berechneten Werten. Die Ammoniumsalze wurden zum großen Teil umkrystallisiert. Bei den im Tensieudiometer durch Abbau gewonnenen Präparaten liegen zum Teil zu hohe Pseudovolumina vor. Die NH_3-Volumina in den sauren Salzen oszillieren um den Wert 17 ccm; in der Oxalsäure ist der Wert etwas größer (21 ccm). Für das zweite NH_3-Molekül finden sich bei den niedrigsten Gliedern zu kleine Werte — verkleinernde Wrkg. einer örtlichen Häufung — bei den mittleren n., bei der Sebazinsäure steigt das NH_3-Vol. auf den Wert 28 ccm, der sich bei den höheren Monocarbonsäuren ebenfalls fand. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170.** 327—41. Hannover, Techn. Hochschule.) Klemm.

Wilhelm Biltz und **Günther Balz**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* 46. *Messung des umschichtigen Wechsels der chemischen Verwandtschaft bei krystallisierten Dicarbonsäuren.* (45. vgl. C. **1927.** II. 2489.) Mißt man die Ammoniaktensionen der sauren u. neutralen Ammoniumsalze, so lassen sich daraus gemäß:

$H_2R_{fest} + NH_{3gasf.} = (NH_4)HR_{fest} + Q_1$ u. $(NH_4)HR_{fest} + NH_{3gasf.} = (NH_4)_2R + Q_2$

die auf den festen Zustand bezogenen Affinitäten der Säuren bestimmen. Es zeigte sich, daß die so gemessenen chemischen Affinitätskonstanten ebenso oszillieren wie andere physikal. Eigg. Die geradzahligen Säuren (mit kleinem Mol.-Vol.) binden das NH_3 wesentlich fester als die ungeradzahligen (mit großem Molvolumen). Da die Auf-

weitungsarbeit, die bei der Anlagerung gegen die Gitterenergie geleistet werden muß, bei kleinem Mol.-Vol. größer ist als bei großem, kann der Unterschied nicht eine Folge der verschiedenen Aufweitungsarbeiten sein, denn dann müßten sich gerade bei den geradzahligen Säuren größere Drucke finden. Würde man die Aufweitungsarbeiten eliminieren, dann ergäben sich noch größere Unterschiede. Bei den gelösten Säuren finden sich diese Verschiedenheiten nur ganz schwach angedeutet. Eine bestimmte Aussage zwischen Affinitätswechsel u. Raumbeanspruchung des gebundenen NH_3 kann nicht gemacht werden. Von sonstigen chem. Rkk., bei denen Oszillationen zu finden sind, sind die Verbrennungen zu nennen, bei denen sich in den Differenzen der Verbrennungswärmen Unterschiede finden. Gewisse Regelmäßigkeiten beim oxydativen Abbau (Challenor u. Thorpe (C. **1924**. I. 293) sind nur unter Vorbehalt zum Vergleich heranzuziehen, da man nicht weiß, ob man hier wirklich ein Verwandtschaftsmaß besitzt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 342—46. Hannover, Techn. Hochschule.) Klemm.

F. Wratsehko, *Volumchemie.* IV. *Gemischte Sauerstoffverbindungen.* I. *Die Carboxylgruppe.* (III. vgl. C. **1928**. I. 1833.) Für die Monocarbonsäuren vom Typus $C_mH_{2m}O_2$ wurde $\Sigma E_{(COOH)} = -39$ berechnet. Die gefundenen u. berechneten Werte stimmten im allgemeinen überein. Es wurden ferner die Werte für $\Sigma E_{(COOH)}$ für die Monocarbonsäuren vom Typus $C_mH_{2m-2}O_2$, $C_mH_{2m-4}O_2$, $C_mH_{2m-6}O_2$ berechnet u. mit den gefundenen Werten verglichen. — Auch für die Monocarbonsäureester wurden die ΣE-Werte berechnet u. in Tabellen angegeben. Die Esterwerte unterscheiden sich von denen der entsprechenden Carbonsäuren im allgemeinen um +20. Angegeben sind die Werte für ΣE der Ester vom Typus $C_mH_{2m}O_2$ u. $C_mH_{2-m-2}O_2$. (Pharmaz. Presse **33**. 73—76. 92—94. 109.) L. Josephy.

Elton L. Quinn, *Der innere Druck von flüssigem Kohlendioxyd aus Löslichkeitsmessungen.* (Vgl. C. **1928**. I. 660.) Als Maßstab für die Beurteilung des Binnendrucks können nach Hildebrand die Löslichkeitskurven dienen. Für fl. CO_2 als Lösungsm. werden die Löslichkeiten von *Naphthalin* u. *Jod* bestimmt. Zu diesem Zweck brachte man in den einen Schenkel eines 2-schenkligen starkwandigen Geräts den zu lösenden Stoff u. kondensierte dann fl. CO_2. Nach Einstellung des Gleichgewichts im Thermostaten — das schon nach 1 Stde. erreicht war; gewartet wurde zur Sicherheit 6—7 Stdn. — kippte man die Fl. durch ein Glaswollefilter in den andern Schenkel, der graduiert war. Nach Feststellung der Meniskushöhe kühlte man, öffnete u. ließ das CO_2 langsam abdunsten. Der Rückstand gab dann die Menge des gel. Stoffs. Zur Berechnung brauchte man noch die D. der Lsg. Diese wurde in starkwandigen Pyknometerröhren, die zugeschmolzen wurden, so bestimmt, daß stets etwas mehr von dem zu lösenden Stoff vorhanden war, als der Löslichkeit bei der höchsten Temp., bei der beobachtet wurde, entsprach. Aus den so erhaltenen Werten konnte man die Löslichkeiten berechnen. Für die Auswertung war wesentlich, daß die Jodlsg. rein violett aussah, Solvatation also nicht eingetreten war. — Nach den Methoden von Hildebrand (C. **1927**. II. 904) wurden dann zunächst die Löslichkeiten mit denen eines „idealen" Lösungsm. u. denen von andern leichtsd. Fll. verglichen. Man erkennt, daß die CO_2-Lsgg. abseits stehen u. ungewöhnlich gut lösen. Berechnet man den Wert K der Gleichung $(T \cdot \log N_2/N_2^R)/N_1^2 = K$ (N_2 u. N_2^R Molenbruch der experimentellen u. idealen Löslichkeit, N_1 Molenbruch des Lösungsm.), so erhält man für Naphthalin wie für Jod sehr große Werte, die die anderer Lösungsmm. sehr übertreffen. — Die aus den Verss. sich ergebende Folgerung, daß der innere Druck von CO_2 sehr klein ist, widerspricht der früher aus der Messung der Oberflächenspannung gezogenen Folgerung, daß er n. ist. Die damals angewendete Vergleichseinheit war offenbar irreführend; der Ausdruck $\gamma/V^{1/3}$ (bei 20° 0,35) zeigt auf bzgl. der Oberflächenspannung eine Sonderstellung des CO_2, die den Löslichkeiten entspricht. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 672 bis 681. Stanford, Univ. California.) Klemm.

S. Erk, *Unsere Kenntnis der Zähigkeit von Quecksilber.* Die Literatur über die Zähigkeit des *Hg* wird krit. gesichtet u. daraus eine Formel u. Interpolationstafel für den wahrscheinlichsten Wert der Zähigkeitszahl von Hg abgeleitet. Mit Rücksicht auf die Verss. von Tammann u. Hinnüber (C. **1928**. I. 171) wird besonders die Frage des Gleitens von Hg an nicht benetzten Flächen behandelt u. die Möglichkeit des Gleitens verneint. (Ztschr. Physik **47**. 886—94. Charlottenburg.) E. Jos.

Arthur A. Sunier und **C. B. Hess**, *Die Löslichkeit von Silber in Quecksilber.* Vff. bestimmen die Löslichkeit von Ag in Hg zwischen 80 u. 200°. Die sorgfältig gereinigten

Komponenten wurden in ein Rohr im Vakuum eingeschmolzen, durch Schütteln die Gleichgewichtseinstellung — von oben oder unten — herbeigeführt u. durch Drehen des App. u. Öffnen einer Capillare verursacht, daß die gesätt. Lsg. vom Luftdruck durch ein Glaswollefilter u. eine Capillare in ein größeres, angeschmolzenes Gefäß gedrückt wurde. Dabei blieb die ganze Apparatur — mit Ausnahme der abzubrechenden Capillare — dauernd in dem auf 0,1° konstant gehaltenen Öthermostaten. Das Gefäß mit dem erkalteten Amalgam wurde abgeschnitten, gewogen, dann das Hg — soweit möglich — abdestilliert; dabei blieb, wenn im Vakuum bis zum Weichwerden des Pyrexglases erwärmt wurde, Hg : Ag ungefähr im Verhältnis 1 : 50 zurück. Dieser Rückstand wurde analysiert. Die angegebene Methode gab bei Vorverss. für Ag Werte von 99,73% der Einwage. Die gefundenen Löslichkeiten N sind (in Atomprozenten): 80° 0,288; 100° 0,419; 120° 0,587; 140° 0,797; 160° 1,053; 180° 1,356; 200° 1,708. log N ist $1/T$ linear zugeordnet. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 662—68. Rochester, N. Y., Univ.) Klemm.

G. Bruni und **A. Ferrari**, *Feste Lösungen zwischen Verbindungen von Elementen verschiedener Valenz.* Wenn Verbb. von Elementen verschiedener Valenz feste Lsgg. geben, so ist das Äquivalentvol. der reinen Verbb. ungefähr gleich. An Hand röntgenograph. Daten (C. **1926**. II. 2143) wird die Struktur der festen Lsgg. von *LiCl* u. *$MgCl_2$* diskutiert. (Ztschr. physikal. Chem. **130**. 488—94. Mailand, R. Politecnico.) Krü.

Ellis Lloyd, Conrad Bevan Brown, David Glynwyn Robert Bonnell und **William Jacob Jones**, *Gleichgewicht zwischen Alkoholen und Salzen.* II. (I. vgl. C. **1926**. I. 3383.) Es werden die Löslichkeiten einiger *Salze* (LiCl, NaBr, NaJ, KBr, $CuCl_2$, $BaBr_2$, $Ba(NO_3)_2$, CaJ_2, $CaCl_2$, $CaBr_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $SrBr_2$, $HgCl_2$, $HgBr_2$, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $NiCl_2$, $NiBr_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ bzw. von Methyl- u. Äthylalkoholaten davon) in *Methanol*, *Äthylalkohol*, *Propylalkohol*, *Butylalkohol*, *n-Amylalkohol*, *Isoamylalkohol* u. *Benzylalkohol* ermittelt, ferner die Zus. der festen Phasen u. deren Alkohol-Dampfdrucke. Vgl. Tabellen im Original. *$AlCl_3$* reagiert mit *Methanol* oder *A.* heftig unter HCl-Entw., *$FeCl_3$* wirkt weniger heftig ein, oberhalb 50° entstehen Chlf. u. ein roter, Fe-haltiger Nd., beim Kochen HCl. Unterhalb 50° läßt sich die Löslichkeit ermitteln, obwohl in der Lsg. in A. wahrscheinlich C_2H_5Cl entsteht. *$CuCl_2$* liefert beim Kochen der gesätt. Lsg. in *A.* Spuren von Chlf. *Methanol* ($D._4^{25}$ 0,78 661) gibt die Alkoholate $LiCl + 3\,CH_4O$, $CuCl_2 + 2\,CH_4O$, $CaJ_2 + 6$ bzw. $2\,CH_4O$, $Mg(NO_3)_2 + 6\,CH_4O$, $CdCl_2$ (bzw. $CdBr_2$) + 3, 2 u. $1^1/_2\,CH_4O$, $NiBr_2 + 6\,CH_4O$, NaJ + 3 CH_4O, $Ca(NO_3)_2 + 2\,CH_4O$, $SrBr_2 + 1^1/_2$ bzw. $^1/_2\,CH_4O$, $HgCl_2 + CH_4O$, $HgBr_2 + CH_4O$, $CoCl_2 + 3$ bzw. $2\,CH_4O$, $CoBr_2 + 6$, 3 u. $2\,CH_4O$. — *Äthylalkohol* ($D._4^{25}$ 0,78 505) gibt CuCl + 2 A., $MgCl_2 + 6$ A., $Mg(NO_3)_2 + 6$ A., $CdCl_2$ (bzw. $CdBr_2$) + $1^1/_2$ A. (blau), $CoCl_2$ (bzw. $CoBr_2$) + 3 bzw. 2 A., $Ca(NO_3)_2 + 2$ A., $SrBr_2 + {}^1/_2$ A. — $CuCl_2$ bildet mit Propylalkohol kein Alkoholat, mit den übrigen $CuCl_2 + 2\,R{\cdot}OH$ in Form grüner Nadeln, $CaCl_2$ u. $CaBr_3$ bilden mit sämtlichen untersuchten Alkoholen $CaCl_2 + 3\,R{\cdot}OH$ bzw. $CaBr_2 + 3\,R{\cdot}OH$. — *Propylalkohol*, $Kp._{760}$ 97,3°, $D._4^{25}$ 0,79 970. — *Butylalkohol*, $Kp._{760}$ 117,7°, $D._4^{25}$ 0,805 69. — *n-Amylalkohol*, $Kp._{760}$ 137,2°, $D._4^{25}$ 0,809 42. — *Isoamylalkohol*, $Kp._{760}$ 130,8°; $D._4^{25}$ 0,804 84. — *Benzylalkohol*, $D._4^{25}$ 1,0402. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 658—66. Cardiff, Univ. Coll.) Ostertag.

P. Job, *Untersuchungen über die Bildung anorganischer Komplexe und über ihre Stabilität.* (Vgl. C. **1927**. I. 1940. **1927**. II. 2169.) Die Komplexbldg. wurde nach der spektrograph. u. spektrophotometr. Methode untersucht u. die Formel u. die Gleichgewichtskonstante (K) berechnet. Die Messungen sind bei 16° angestellt. Für $HgJ_2 + 2\,J' = [HgJ_4]''$ ist $K = 1{,}2 \cdot 10^{-8}$, für $Ag^{\cdot} + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ $K = 2{,}75 \cdot 10^{-8}$, für Ag + 2 en (en = $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$) = $[Ag(en)_2]^{\cdot}$ $K = 1{,}45 \cdot 10^{-8}$, für $Ag^{\cdot} + C_2H_5NH_2 = [Ag(C_2H_5NH_2)_2]^{\cdot}$ $K = 1{,}73 \cdot 10^{-8}$ für $[Ag(NH(C_2H_5)_2)_2]^{\cdot}$ $K = 9{,}33 \cdot 10^{-8}$, für $[Ag(NH(CH_3)_2)_2]^{\cdot}$ $K = 1{,}23 \cdot 10^{-6}$, für $[Ag((CH_2)_6N_4)_2]K = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$, für [Ag en]$^{\cdot}$ $K = 10^{-5}$, für $[Ag(NH(C_2H_5)_2)]^{\cdot}$ $K = 7{,}7 \cdot 10^{-5}$, für $[AgN_4(CH_2)_6]^{\cdot}$ $K = 7{,}7 \cdot 10^{-3}$, für $[Cu\,(In)_2]^{\cdot\cdot}$ $K = 1{,}5 \times 10^{-6}$, für $[Tl(NH_3)]^{\cdot}$ $K = 8{,}3$, für [Tl (en)]$^{\cdot}$ $K = 0{,}4$, für $[CdJ_4]''$, $K = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$, für $CdSO_4 + 4\,KBr = K_2SO_4 + K_2CdBr_4$ $K = 2{,}8$, für $[J_3]$ $K = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$, für $[Br_3]'$ $K = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$, für $[BrJ_2]'$ $K = 5{,}4 \cdot 10^{-2}$, für $[ClJ_2]'$ $K = 2{,}8 \cdot 10^{-1}$, für $[ClBr_2]$ $K = 1{,}9 \cdot 10^{-1}$, für $3\,J_2 + (KJ)_3 = 3\,KJ_3$ in alkoh. Lsg. bei 14° ist $K = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$ u. für $J_2 + KBr = KBrJ_2$ in alkoh. Lsg. bei 15° ist $K = 10^{-3}$, für $KHgCl_3$ ist $K = 2 \cdot 10^{-1}$, für $HgCl_2 + 4\,Br^{--} = [HgBr_4]'' + 2\,Cl'$ ist $K = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ u. für $[HgBr_4]'$ aus $HgBr_2 + 2\,Br'$ ist $K = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$. (Ann. chim. [10] **9**. 113—203.) Enszlin.

W. C. Hansen und **L. T. Brownmiller**, *Gleichgewichtsstudien über Aluminium- und Eisenoxyd und über Verbindungen derselben mit Magnesia und Calciumoxyd.* $AlCl_3$ u. $FeCl_3$ wurden mit NH_3 gefällt u. der Wandel in der Krystallstruktur verfolgt. Die aus alkal. Lsg. gefällte Tonerde entspricht nach Trocknung bei 110° der Formel $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, hat aber ein anderes Röntgenspektrum als Gibbsit. Sie verliert bei 200—215° 2 Moll. W. u. wird amorph. Nach Erhitzen bei 900—950° entsteht eine Krystallstruktur, die weder α- noch β-Al_2O_3 entspricht. Sie wird als γ-Al_2O_3 bezeichnet u. Konstanten angegeben. Bei 1-std. Erhitzung bei 1000° bis zu 1200° wird die Umwandlung in *Korund* bewirkt. Zwischen 200 u. 900° scheint ein Bereich zu sein, in dem die gefällte Tonerde amorph ist. Gefälltes Eisenoxyd wird nach 1 Stde. bei 300° in Hämatit verwandelt. Ein Bauxit aus Arkansas scheint meist aus Gibbsit zu bestehen. Das System *Korund-Hämatit* wurde durch Unters. der zusammen gefällten Ndd. studiert. Sie wurden auf 1200° erhitzt. Hämatit nimmt bis 15% Korund in fester Lsg. auf, Korund nimmt sehr wenig Hämatit in fester Lsg. auf. Es wurden 2 neue Verbb. hergestellt: $4\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ u. $2\,CaO \cdot MgO \cdot Fe_2O_3$. Ihre Konstanten werden angegeben. Die folgenden Systeme bilden vollständige Mischungsreihen: $4\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$-$4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $4\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$-$2\,CaO \cdot MgO \cdot Fe_2O_3$, $2\,CaO \cdot MgO \cdot Fe_2O_3$-$2\,CaO \cdot Fe_2O_3$, $4\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$-$2\,CaO \cdot Fe_2O_3$, $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$-$2\,CaO \cdot Fe_2O_3$. Der Wandel im Brechungsindex in diesen Systemen wird gezeigt. Bis zu 2% Al_2O_3 kann in $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ u. in $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ durch Fe_2O_3 ersetzt werden. $MgO \cdot Al_2O_3$ u. $MgO \cdot Fe_2O_3$ werden hergestellt u. das Röntgenspektrum ermittelt. (Amer. Journ. Science [Silliman] [5] **15**. 225—42. Washington, Bureau of Standards.) Salmang.

W. C. Hansen, **L. T. Brownmiller** und **R. H. Bogue**, *Untersuchungen über das System CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3.* Vff. untersuchten die beiden binären Systeme CaO-Al_2O_3 u. CaO-Fe_2O_3, um daraus auf das für die Erforschung des Portlandzements wichtige Dreistoffsystem CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3 Schlüsse ziehen zu können. Die Schmelzen wurden in Platinöfen vorgenommen u. in möglichst kurzer Zeit durchgeführt, um eine Dissoziation des Fe_2O_3 zu vermeiden. Die Schmelzpunkte konnten nur durch Aufnahme von Erhitzungskurven bestimmt werden, da es nicht gelang, die Schmelzen zu Gläsern abzuschrecken. Es fand sich die ternäre Verb. $4\,CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$, die bei 1415 ± 5° kongruent schmilzt. Sie kann aus ihren Komponenten bei wesentlich niedrigeren Tempp. erhalten werden. Ihre physikal. u. opt. Konstanten wurden bestimmt. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 396—406.) Gottfried.

L. Vegard und **Hjalmar Dale**, *Untersuchungen über Mischkrystalle und Legierungen.* Das System $Pb(NO_3)_2$-$Ba(NO_3)_2$ zeigt lückenlose Mischbarkeit. Die Dimensionsänderungen im Gitter wurden gemessen u. ergaben, daß das Additivitätsgesetz genau gilt. Ebenso zeigt das System *Cu-Ni* lückenlose Mischbarkeit nach dem Additivitätsgesetz, während in dem System *Cu-Co*, obwohl beide ungefähr den gleichen Atomradius besitzen u. Co durch die ganze Mischungsreihe in der flächenzentrierten kub. Form auftritt, nur teilweise Mischbarkeit herrscht. Das Cu-Gitter kann maximal 13% Co u. das kub. Co-Gitter 8% Cu-Atome aufnehmen. Die kub. Form des Co-Gitters wird durch Spuren Cu stabilisiert. Das Auftreten des kub. u. des hexagonalen Gitters von Co ist daher auf geringe Mengen Fremdstoffe zu erklären. In dem System Cu-Au ergaben Messungen an schnell abgekühlten Legierungen die Erfüllung der Bedingungen des Additivitätsgesetzes. Die großen Abweichungen von Bain erklären sich durch das Auftreten von Metallverbb. In System $NaBr$-NH_4Br konnten trotz genauer Unters. keine Mischkrystalle festgestellt werden. Beschreibung der Meßmethoden. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 148—62. Oslo.) Enszlin.

D. Mc Intosh, *Die Systeme Chlorwasserstoff-Äthyläther und Chlorwasserstoff-Aceton.* Die Schmelzpunktskurve der beiden Systeme HCl-$(CH_3)_2 \cdot CO$ u. HCl—$(C_2H_5)_2O$ wurde aufgenommen. In einem Gefäß, welches mit elektromagnet. Rührung u. einem Thermoelement versehen war u. mit Ä.-CO_2 gekühlt war, wurden die Messungen vorgenommen. Schwierigkeiten bereiten die Übersättigungserscheinungen, welche durch kleine Krystalle $C_6H_{10}O \cdot HBr$ oder $C_6H_{10}O \cdot 2\,HBr$ aufgehoben wurden. Im System Ä.-HCl wurden 3 Verbb. festgestellt, welche bereits von Maass u. Mc Intosh beschrieben wurden. Im System Aceton-HCl wurden zwei Verbb. bei 50 Mol-% Säure (F. —77°) u. bei 76 Mol-% Säure (F. —81°) festgestellt. Lsgg. mit mehr als 60 Mol-% Säure erstarren unterhalb ihres F. zu einem Glas. Außerdem fallen 3 Punkte aus der Kurve, welche aus einem kreideartigen von den 2 Verbb. verschiedenen Prod. erhalten wurden, wenn dasselbe geschmolzen u. neu gekühlt wurde. Der F. dieser Verb. ist bei 50 Mol-% Säure

wesentlich tiefer (unter —90°). (Bull. chem. Soc. Japan **3**. 82—86. Halifax, Canada, Dalhousie Univ.) Enszlin.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. Bohr, *Das Quantenpostulat und die neuere Entwicklung der Atomistik.* Vortrag. (Naturwiss. **16**. 245—57. Nature Suppl. **121**. 580—90. Kopenhagen.) E. Josephy.

Jared Kirtland Morse, *Die Molekularstruktur von Methan.* In Fortsetzung früherer Betrachtungen (vgl. C. **1928**. I. 1614) entwickelt Vf. verschiedene Typen für das Methan-Molekül. In *Typ I* befindet sich C^{4+} im Mittelpunkt eines Würfels, dessen 8 Ecken mögliche Wasserstofflagen bedeuten; je ein Elektron befindet sich auf der Mitte der Verbindungslinien C—H-Lage (also „Einzel-Elektronen"-Bindung). Je nachdem, welche Stellen von H^+ tatsächlich besetzt sind, kommt man zu einem tetraedrischen oder pyramidalen Modell. Für beide berechnet sich das gleiche Trägheitsmoment $10{,}50 \cdot 10^{-40}$ g qcm. Cooley (C. **1926**. I. 1109) fand aus dem Bandenspektrum bei 7,7 μ $10{,}2 \cdot 10^{-40}$ g qcm. *Typ II* enthält in ähnlicher Anordnung 8 H-Kern-Lagen, aber „Doppel-Elektronen"-Bindungen. Je nach der Lage der H-Kerne ergeben sich: a) symmetr.; b) unsymmetr. u. c) pyramidales Methan. Trägheitsmoment a) u. c): $5{,}60 \cdot 10^{-40}$ g·qcm; gef. $5{,}66 \cdot 10^{-40}$ g·qcm bei 3,31 μ (Cooley, vgl. oben); für b) $3{,}73 \cdot 10^{-40}$ g·qcm; gef. bei 3,5 μ $3{,}61 \cdot 10^{-40}$ g·qcm (Cooley). Es kommen also alle berechneten Trägheitsmomente in den Bandenspektren zum Ausdruck; opt. ist zwischen tetraedr. u. pyramidalem Modell nicht zu entscheiden. Die Anwesenheit der unsymmetr. Form dürfte für die von Cabannes u. Ganzit (C. **1926**. I. 20) beobachtete Anisotropie verantwortlich zu machen sein. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 166—71. Chicago, Univ.) Klemm.

P. P. Ewald, *Die Krystallstruktur der Nichteisenmetalle.* Die Ergebnisse der Röntgenunterss. sind an einigen Beispielen erläutert. (Metall-Wirtschaft **7**. 435—37. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Wilke.

Kurt H. Meyer und **H. Mark**, *Über den Bau des krystallisierten Anteils der Cellulose.* Mit den Ergebnissen der *Cellulose*chemie u. der Röntgenanalyse steht die Auffassung am besten in Einklang, daß im krystallisierten Anteil der Cellulose etwa 40 Glucosereste in ihrer 1,5-Ringform miteinander durch β-glykosid. Bindungen in 1,4-Stellung zu einer gerade gestreckten Hauptvalenzkette vereinigt sind u. je 40 bis 60 solcher Ketten parallel zueinander gelagert sind u. durch Micellarkräfte zu einem Cellulosekrystalliten zusammengehalten werden. Die Identitätsperiode in der Faserrichtung kommt zustande durch Übereinanderlagerung von 2 durch digonale Schraubung verbundenen Hexoseresten. Einige der in monochromat. Cellulosediagrammen beobachteten Aufspaltungen ergeben sich von selbst, wenn man statt einer rhomb. quadrat. Form eine schwach monokline quadrat. Form zugrunde legt, deren *b*-Achse in der Faserachse liegt, u. deren monokliner Winkel nur einige Grade von 90° abweicht. Die in den Raumgruppen der Klassen C_2 u. V möglichen Anordnungen werden für beide Krystallsysteme diskutiert. Die von Herzog (C. **1926**. II. 387) u. von den Vff. an Ramie beobachteten Veränderungen in der Lage u. Intensität der Interferenzpunkte bei der Mercerisation weisen darauf hin, daß die Mercerisation ein leichtes Auseinanderdrängen der vorher miteinander nativ verketteten Cellobiosefäden bedeutet. Unter Berücksichtigung der Tatsachen über Alkalicellulosediagramme kann man sagen, daß die Alkalien in das Gitter eindringen, es aufweiten u. deformieren, wobei durch Einbiegen der Ketten eine Verkürzung der Identitätsperiode eintritt, die wohl mit für die Schrumpfung bei der Mercerisation verantwortlich zu machen ist. Auch die Vorgänge bei der Veresterung, beim Abbau, bei Quellung, Auflösung u. Koagulation von Cellulose u. ihren Estern lassen sich auf Grund der von den Vff. angegebenen Struktur verstehen. Auf die zur Faserrichtung parallelen Hauptvalenzketten ist die große Festigkeit der Struktur gegen äußere Eingriffe zurückzuführen; die Länge der Ketten in der Faserachse bestimmt auch die Festigkeit in den anderen Richtungen u. damit die Löslichkeit. Säuren u. gewisse Salze wirken glykosid. hydrolysierend, u. durch allmählichen Abbau erhält man eine Stufenleiter von Zwischenprodd. zwischen Cellulose u. Glucose, zu denen auch die krystallisierten Acetate u. Methylcellulosen von Hess u. das Acetylcellosan von Pringsheim zu rechnen sind. In dem amorphen Anteil der Cellulose herrscht wahrscheinlich das gleiche Bauprinzip der glykosid. Verknüpfung zu Ketten, indem an den Rändern der Krystallite die im Innern gut orientierten Ketten allmählich in Unordnung geraten u. in amorphe „Rindensubstanz" übergehen; möglicherweise sind auch andere

Bausteine als Glucose glykosid. an die Cellulose geknüpft. Bei der Nitrierung bleiben die Glucoseketten bestehen; die Säure dringt in die Zwischenräume zwischen den Cellobiosefäden ein, weitet das Gitter in der *a*- u. *c*-Richtung auf u. verbiegt es u. bringt daher die Interferenzen langsam zum Verschwinden; im Falle vollständiger Nitrierung stellt sich dann ein neuer Gleichgewichtszustand ein, der aber durch das Beisammenbleiben der Cellobiosefäden eine bestimmte Orientierung in der Faserrichtung beibehält. Ein Teil der bei den Diagrammen der regenerierten Cellulose beobachteten Unregelmäßigkeiten hängt wahrscheinlich mit der nicht ganz idealen Ordnung der Krystallite zusammen. Die Übertragung des klass. Molekülbegriffs auf die durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Cellobiosefäden wird abgelehnt. Bei der Einw. von Alkalien auf Cellulose dringt das hydratisierte Alkali zwischen die Hauptvalenzketten, u. das Gittergerüst wird erweitert, aber nicht gesprengt; bei Einw. von Säuren werden dagegen die Krystallite selbst zerschlagen, wobei sich ihre Oberfläche stark positiv auflad. Die Maskierung der endständigen Aldehydgruppe beruht wahrscheinlich darauf, daß die endständigen „Oxyamylenoxyd"-Gruppen in der nativen Cellulose als Lävoglucosanreste anhydrisiert sind (Zusammenschluß von 1- u. 6-Hydroxyl unter Austritt von W.). Bei der Koagulation der Lsgg. von Cellulose oder Celluloseestern ist eine Aneinanderlagerung von Teilchen an den Längsseiten anzunehmen; diese Aneinanderlagerung zu Sekundärteilchen hat mit einer wirklichen Rekrystallisation nichts zu tun. — Das gleiche Bauprinzip der Hauptvalenzverknüpfung in Ketten-, vielleicht auch in Netzbausteinen, findet sich bei zahlreichen anderen Naturprodd., u. auch die Technik bedient sich seiner für Materialien von hoher mechan. Widerstandsfähigkeit (Glyptal, Bakelit usw.). In allen diesen Stoffen spielen neben den Hauptvalenzen auch die die Ketten aneinanderhaltenden Micellarkräfte eine Rolle, die aber nur bei genügender Länge der Hauptvalenzketten die Größenordnung von Hauptvalenzen annehmen u. damit Festigkeit, Schwerlöslichkeit u. Zähigkeit des ganzen Gebildes herbeiführen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 593—614. Ludwigshafen, Hauptlab. der I. G. Farbenindustrie A.-G.) Krü.

R. O. Herzog und **W. Jancke**, *Zur Krystallitanordnung der Cellulose in einigen Pflanzenobjekten.* Vff. untersuchten Clematismark, Filamente von Centaurea montana, Stengeloberseite der Jerichorose u. Rotholz der Douglasfichte, bei denen in der Längsachse des Objekts die Doppelbrechung sich als negativ erweist, um eine zweite Identitätsperiode experimentell festzulegen, die für die Ermittlung der krystallograph. Zelle der Cellulose wichtig wäre. Mit Hilfe des Röntgendiagramms hat sich jedoch nur die bekannte Identitätsperiode tangential zur Spirale ermitteln lassen. (Naturwiss. **16**. 238. Berlin-Dahlem.) Micheel.

J. Frenkel, *Zur Wellenmechanik des rotierenden Elektrons.* Vorl. Mitt. (Ztschr. Physik **47**. 786—803. Leningrad.) E. Josephy.

J. Franek, *Beitrag zum Problem der Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen.* Vf. behandelt die Wiedervereinigung von Ionen u. Elektronen, u. zwar im 1. Teil der Arbeit die Wiedervereinigung unter Lichtemission, im 2. Teil die Wiedervereinigung unter der Einw. eines Dreierstoßes, an dem zwei Elektronen u. ein Ion beteiligt sind. Es wird die Hypothese aufgestellt, daß bei *Ionisationsprozessen* das abgegrenzte Elektron unter Ausstrahlung wieder vom Ion eingefangen werden kann, ehe es sich aus der Einflußsphäre des Atoms entfernt hat. Diese Hypothese ermöglicht im Bereich höherer Geschwindigkeiten die Deutung der Anregungsfunktion, d. h. des Ganges der Intensität der Spektrallinien als Funktion der kinet. Energie der sie anregenden Elektronen. Der vom Vf. angenommene Wiedervereinigungsprozeß, der auch als *Anregungsleuchten* der Kontinua an den Serienenden beschrieben werden kann, sollte die gleiche Größenordnung der Wahrscheinlichkeit haben, wie ein Prozeß der n. Wiedervereinigung bei einem Zusammenstoß. Verss., die Kontinua an den Serienenden unter Bedingungen zu beobachten, bei denen die n. Wiedervereinigung ausgeschlossen ist, verliefen bisher negativ. — Im 2. Teil der Arbeit wird die Wiedervereinigung unter der Einw. von *Dreierstößen* zwischen positiven Ionen, Primärelektronen u. Sekundärelektronen behandelt. Es wird versucht, durch die Annahme eines derartigen Prozesses, der eine Umkehrung der Stoßionisation darstellt, die Beobachtungen von Langmuir (C. **1926**. I. 1504) über das Entstehen einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung von Kathodenstrahlen in hochionisiertem Gas zu deuten. (Ztschr. Physik **49**. 509—16. Journ. Franklin Inst. **205**. 473—79. Göttingen, II. Physik. Inst.) Leszynski.

Leonard B. Loeb und **L. Dusault**, *Die Beweglichkeiten von Gasionen in H_2S-H_2-Gemischen.* (Vgl. C. **1928**. I. 1495.) Die früher (Physical Rev. [2] **27** [1926]. 642) ge-

gebenen Werte für Ionenbeweglichkeiten in H_2O u. H_2S sind nicht zuverlässig, da der verwendete H_2S vermutlich nicht ganz rein war. Es wird die Reindarst. von H_2S beschrieben. In diesem ergaben sich die Beweglichkeiten für negative Ionen zu 0,69 cm/sec pro Volt/cm u. für positive zu 0,71 cm/sec bei Atmosphärendruck. Für negative Ionen scheint die Beweglichkeit unabhängig vom Druck zu sein, das inverse Druckgesetz scheint aber für positive Ionen nicht ganz streng zu gelten; es findet sich ein geringer Abfall. Diese Tatsachen sprechen gegen die Theorie von Alexeievsky (Physical Rev. [2] **27** [1926]. 811), die einen Anstieg von etwa 10% bei geringen Drucken verlangen würde. — Ganz reines Gas zeigte unterhalb 50 mm Druck freie Elektronen. Damit steht H_2S in seinem Vermögen, Elektronen festzuhalten, zwischen Luft u. O_2. — In Gemischen von H_2S u. H_2O folgten die Beweglichkeiten nicht ganz der Mischungsregel von Blanc (Journ. Physique **7** [1908]. 825); geringe Mengen von H_2S erniedrigen die Beweglichkeiten von positiven u. negativen Ionen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 192—99. California, Univ.) Klemm.

B. Venkatesachar, *Dichte eines leuchtenden Gases und die Lichtemission von Atomen in metastabilen Zuständen.* Die Annahme von Bowen (C. **1928**. I. 297), daß kleine D. in den Sternen die Emission der verbotenen Linien begünstigt, wird durch den Befund des Vf. (C. **1928**. I. 644), daß die Intensität der verbotenen Hg-Linie λ 2270 zunimmt, wenn die D. des Dampfes im Hg-Bogen verringert wird, gestützt. (Nature **121**. 356. Bangalore [Ind.], Central Coll.) E. Josephy.

T. L. de Bruin, *Über das Funkenspektrum des Argons* (Ar_{II}). Vf. hat das „blaue" Spektrum des Ar_{II} analysiert, ein Dublett- u. Quartettermsystem gefunden u. eine große Anzahl von Linien klassifiziert. (Naturwiss. **16**. 238. Amsterdam, Univ.) E. Jos.

H. G. Gale, G. S. Monk und **K. O. Lee**, *Wellenlängen im sekundären Wasserstoffspektrum.* Die Wellenlängen von 3064 Linien zwischen 3394 u. 8902 Å wurden gemessen mit einer Genauigkeit von mindestens 0,0035 Å. Das sek. Spektrum des Wasserstoffs wurde mit einem Rowlandgitter mit einer Dispersion von 2,63 Å/mm u. einem theoret. Auflösungsvermögen von 80 000 in erster Ordnung photographiert. (Astrophysical Journ. **67**. 89—113.) E. Josephy.

B. Trumpy, *Die kontinuierliche Absorption im Natriumdampf.* Es wurde die kontinuierliche Absorption bei der Grenze der Hauptserie des Na untersucht. Von der Seriengrenze an nimmt der Absorptionskoeffizient des Grenzkontinuums mit abnehmender Wellenlänge rasch ab. Bei der Seriengrenze geht die Grenzabsorption kontinuierlich in die Linienabsorption über. Bei hohen Tempp. wird außer dem Grenzkontinuum auch eine kontinuierliche Absorption zwischen den Hauptserienlinien beobachtet. (Ztschr. Physik **47**. 804—13. Trondhjem, Techn. Hochsch.) E. Jos.

Arthur S. Fairley, *Die Breite der D-Absorptionslinien in Natriumdampf.* Die Breite der D-Linien in Absorption in Na-Dampf wurde im Temp.-Gebiet zwischen 180—380° gemessen. Die Messungen bestätigen die Ergebnisse von Stewart (C. **1924**. I. 1631). Ein Vergleich des Sonnenspektrums mit dem künstlich erzeugten Spektrum zeigt, daß die D-Linien im Sonnenspektrum durch eine Säule von nur 4×10^{13} nicht ionisierten Na-Atomen pro qcm in der Sonnenatmosphäre erzeugt werden können. (Astrophysical Journ. **67**. 114—22. Princeton, Univ.) E. Josephy.

J. C. Mc Lennan und **Richard Ruedy**, *Die mit der Bandenfluorescenz der Alkalimetalle verknüpften Atomspektrallinien.* Wenn das Bandenfluorescenzspektrum des Na-Mol. angeregt wird, treten gleichzeitig damit immer die gelben Linien des Na-Atoms auf, auch wenn das anregende Licht frei von λ 589 u. 330 mμ ist u. also nicht direkt die Atomlinien angeregt werden können. Die Emission der Atomresonanzlinien ist das Ergebnis der Dissoziation der angeregten Moll. u. eine Energiebetrachtung erklärt auch, daß die *D*-Linien in den Fluorescenzspektrogrammen auch bei niederen Tempp. u. Drucken sehr breit sind. Für *K* gelten dieselben Überlegungen. (Nature **121**. 500—01. Univ. of Toronto.) E. Josephy.

R. C. Gibbs und **C. V. Shapiro**, *Ein spektroskopisches Kriterium für die benzoide Struktur in einigen Typen von Triphenylmethanderivaten.* Im Verlaufe der Unters. der Absorptionsspektren von *Triphenylmethanderivv.* (vgl. Orndorff, Gibbs u. Mitarbeiter, C. **1926**. II. 537. **1927**. II. 786) stellte sich heraus, daß die Derivv. von benzoider (= lactoider) Struktur in ihrem Absorptionsspektrum in neutraler alkoh. Lsg. ein Paar von Banden aufweisen, die etwa 100 mm^{-1} auseinanderliegen u. in der Gegend zwischen den Frequenzzahlen 3500 u. 3700 (mm^{-1}) sich befinden. Beide Banden sind im allgemeinen verhältnismäßig schwach, haben etwa dieselbe Intensität u. ihr durchschnittlicher molekularer Absorptionskoeffizient war bei allen untersuchten Verbb.

von derselben Größenordnung. Außer in den schon untersuchten Verbb. wurden die beiden Banden festgestellt bei *o-Kresolphthalein, Phenoltetrachlorphthalein, o-Kresoltetrachlorphthalein, Hydrochinonphthalein, Fluoran, Dichlorfluoran, Fluoresceindiacetat, Hydrochinonphthaleindibenzoat, Phenolsulfonphthaleindiäthyläther, o-Kresolsulfonphthaleindiäthyläther.* Die beiden letztgenannten Diäthyläther sind sehr wahrscheinlich lactoid, liefern aber lachsfarbene alkoh. Lsgg., was die Tatsache bestätigt, daß die bloße Anwesenheit einer Färbung nicht ausreichend ist, um einen Schluß auf ausschließlich chinoide Struktur zu ziehen. Die einzige bisher gefundene Ausnahme ist *Dichlorsulfonfluoran*, das farblos u. sicher lactoid ist. Es zeigt ein Bandenpaar bei 3238 u. 3348, also etwa 300 mm^{-1} niedriger als die Bandenpaare der anderen Verbb. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 251—53.) Behrle.

G. Pokrowski, *Über das Reflexionsvermögen von komplexen Systemen.* Das Reflexionsvermögen von dispersen Systemen, welche aus verschiedenartigen Elementen aufgebaut sind, wird behandelt. Für den Fall pulverförmiger Systeme ergibt sich, daß die Reflexionsfähigkeit eines Gemisches nur durch die Reflexionsfähigkeiten der Komponenten bestimmt werden kann, was an den Systemen Kreide-Ruß, ZnO-Ruß, ZnO-Ocker, $PbCrO_4$-Ultramarin bestätigt wird. (Ztschr. Physik **47**. 898—903. Moskau, Techn. Hochsch.) E. Josephy.

C. V. Raman und **K. S. Krishnan**, *Ein neuer Typus von sekundärer Strahlung.* Wenn man annimmt, daß die Comptonsche „unmodifizierte" Röntgenstreustrahlung einem n. oder mittleren Zustand der Atome oder Moll. entspricht, während die „modifizierte" Röntgenstreustrahlung Schwankungen aus diesem Zustand entspricht, so sollten dementsprechend auch bei der Streuung von gewöhnlichem Licht 2 verschiedene Typen von Streustrahlung auftreten. Diesen Effekt haben Vff. sowohl in staubfreien Fll. u. in Dämpfen beobachtet. (Nature **121**. 501—02. Calcutta.) E. Josephy.

M. Polanyi und **G. Schay**, *Eine Chemilumineszenz zwischen Alkalimetalldämpfen und Zinnhalogeniden.* K- oder Na-Dampf von etwa 0,01 mm Druck wird mit Dämpfen von $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4 zusammen gebracht. Dabei werden die Sn-Salze je nach den Vers.-Bedingungen entweder zu den Dihalogeniden oder zu Sn reduziert. Die Vff. haben die Bedingungen so gewählt (Überschuß von Sn-Salz), daß die Red. beim Dihalogenid haltmacht u. haben das bei der Rk. auftretende intensive Lumineszenzlicht spektroskop. aufgenommen. Das Licht erscheint dem Auge bei Anwendung von $SnCl_4$ blau, bei $SnBr_4$ grün u. bei SnJ_4 gelb, aber die Spektren erstrecken sich bei der Rk. von K mit $SnCl_4$ etwa von 400—550 mμ, von Na mit $SnCl_4$ von 405 bis 540 mμ, mit $SnBr_4$ von 440—600 mμ, mit SnJ_4 von 500—620 mμ, u. zwar sind die Lumineszenzspektren kontinuierlich. Atome, Ionen u. Elektronen, deren Vereinigung als Ursache des kontinuierlichen Leuchtens in Betracht kommt, ließen sich nicht nachweisen. Es scheint demnach, daß es sich hier um Umsetzungen handelt, bei denen mit der chem. Rk. zusammen noch im gleichen Elementarakt eine Lichtaussendung erfolgt, wobei der kontinuierliche Charakter des Spektrums durch die mitauftretenden Translationsenergien der Rk.-Prodd. entsteht. Energieberechnungen legen nahe, daß es sich um die Lumineszenz $2\,SnCl_3 \longrightarrow SnCl_2 + SnCl_4 + h\nu$ handelt, wobei $SnCl_2$ u. $SnCl_4$ kinet. Energie mitnehmen. (Ztschr. Physik **47**. 814—18. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.) E. Josephy.

M. Poljakow, *Die Kontaktaktivierung des Wasserstoffs durch Metalle.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 847—49. — C. **1927**. II. 2264.) Röll.

S. S. Bhatnagar, **Hira Lal Anand** und **Amar Nath Gupta**, *Untersuchungen über photochemische Reaktionen.* III. *Der Einfluß polarisierter Strahlungen auf gewisse chemische Reaktionen.* (II. vgl. C. **1928**. I. 1503; vgl. auch C. **1928**. I. 883.) Vff. untersuchen die Geschwindigkeit folgender Rkk. in gewöhnlichem u. polarisiertem Licht: 1. Red. von *$HgCl_2$* durch *NH_4-Oxalat* in Ggw. von $FeCl_3$; 2. Zers. von H_2O_2 in alkal. Lsg.; 3. Zers. von *K*- u. *Na-Amalgam* durch W. Die beiden homogenen Rkk. werden durch polarisierte u. unpolarisierte Strahlen gleicher Intensität gleich stark beschleunigt, während bei der 3., heterogenen Rk. Selektivität besteht. (Journ. Indian Chem. Soc. **5**. 49—57. Lahore, Univ. of the Punjab.) Krüger.

Cl. Fromageot, *Die Inaktivität der infraroten Strahlen bei der thermischen Beschleunigung der Reduktion der Ceriionen durch Acetaldehyd in saurer Lösung.* Bei der Red. von *Ce* (IV)-Ionen durch *Acetaldehyd* in schwefelsaurer Lsg. werden bei Zimmertemp. nicht die gewöhnlichen Aldehydmoll., sondern eine besondere Form des Aldehyds oxydiert, u. die Red.-Geschwindigkeit entspricht der Umwandlungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Form in die andere (Dissertation Paris [1927]). Der aus der Temp.-

Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit zwischen 0 u. 20° nach der Gleichung $d \ln k/d T = h \nu/R T^2$ berechnete ν-Wert ($\lambda = 1{,}5\ \mu$) fällt mit keiner Absorptionsbande des Acetaldehyds zusammen. Unters. der Rk. 1. im gesamten Licht einer Bogenlampe, 2. durch ein 2 mm dickes Glasfilter, 3. durch eine 11 mm dicke Wasserschicht u. eine 2 mm dicke Quarzwand ergibt, daß nur die ultravioletten Strahlen die Rk. beschleunigen, die ultraroten vollständig inakt. sind. — Die radiochem. Theorie von Perrin ist also hier nicht anwendbar. (Bull. Soc. chim. France [4] **41** [1927]. 1585—88.) Krüger.

G. Kornfeld, *Bemerkungen zur Abhandlung „Zur Photochemie des Chlors" von F. Weigert und M. Nicolai.* (Vgl. C. **1928**. I. 1363.) Der frühere Einwand des Vf. (C. **1924**. I. 2566) bezog sich nicht auf die Fluorescenzvorstellung an sich, sondern auf ihre allgemeine Anwendung auf durch Chlor sensibilisierte photochem. Rkk. (vgl. Weigert, C. **1924**. I. 459). Bezüglich des Vers. von Weigert u. Nicolai ergibt eine kurze Überschlagsrechnung, daß auch bei intensiver Einstrahlung die dem stationären Zustand entsprechende Zahl der durch die Strahlung auf ein höheres Elektronenniveau gebrachten oder dissoziierten Moll. viel zu gering ist, um die Zahl der unangeregten Moll. u. daher deren Absorption merkbar zu verringern. Hingegen kann, wenn die Energiedichte genügend groß ist, die Zahl der Moll. beträchtlich sein, die durch Dissipation der Energie der großen Quantensprünge, also durch die der Absorption entsprechende lokale Temp.-Steigerung, aus dem schwingungslosen Grundzustand in einen Zustand mit höherer Schwingungsquantenzahl überführt sind. (Ztschr. physikal. Chem. **132**. 460—61. Berlin, Univ.) Krüger.

A. Seyewetz und **D. Mounier**, *Wirkung des Lichtes auf Nitrofarbstoffe.* Setzt man Nitrofarbstoffe (Phenole oder Amine), welche auf pflanzlicher oder tier. Unterlage fixiert sind, sei es durch Färbung oder durch einfaches Eintauchen, dem Licht der Sonne oder den ultravioletten Strahlen aus, so zeigt sich, daß diese Farbstoffe sich nicht wie die meisten anderen Farbstoffe verhalten, ausbleichen oder vollständig entfärbt werden, sondern sich braun färben. Diese Eig. ist nicht nur den nitrierten Farbstoffen eigentümlich, sondern auch den nicht färbenden nitrierten Verbb. Die Gruppen OH u. NH_2 haben bei dieser Rk. keinen Einfluß. Gegenüber wss.-alkoh. Lsgg. von Dinitrobenzol, Trinitranilin, o-Nitrophenol u. Pikrinsäure wirken organ. Reduktionsmittel als Sensibilisatoren, Oxydationsmittel als Stabilisatoren. Das Licht übt danach wahrscheinlich eine reduzierende Wrkg. aus. — Eine einigermaßen befriedigende Abtrennung des belichteten Körpers von der Unterlage gelang bei der Baumwolle; mit W. konnte der unveränderte nitrierte Farbstoff herausgewaschen werden, der vom Lichte veränderte Teil haftete auf der Faser fest wie ein substantiver Farbstoff. Er kann überdies die Rolle einer Beize gegenüber bas. Farbstoffen spielen. Er widersteht der Einw. sd. W. u. organ. Lösungsmm., kann aber durch alkal. Behandlung u. Fällung mit Säure ausgezogen werden. Aus der *Pikrinsäure* ergab sich so ein braunes Pulver, welches auf Baumwolle in schwach saurem Bade wieder fixiert werden kann; der Körper enthält N, NO_2 oder NO, aber kein NH_2. Vermutlich handelt es sich bei der Belichtung um Red. einer Nitrogruppe zur Azoxygruppe u. den Übergang der Azoxyverb. in die Oxyazoverb. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1279—81.) Bloch.

A. Seyewetz und **D. Mounier**, *Einwirkung des Lichtes auf die Diazoderivate.* Vff. haben die Einw. ultravioletter Strahlen auf Diazolsgg., welche sich in dünnen Röhren aus Pyrexglas befanden, untersucht. Die ersten Verss. wurden mit *p-Diazobenzolsulfonsäure* (20 ccm einer 4‰ig. Lsg.) ausgeführt. Nach wachsenden Bestrahlungszeiten wurde erstens der entwickelte N, zweitens die in der Lsg. noch vorhandene Diazoverb. durch Verkochen u. Messen des abgespaltenen N bestimmt. Die N-Entw. ist genau proportional der Bestrahlungsdauer, bis sie ca. 90% der Diazoverb. entspricht. Dann enthält die Lsg. keine Diazoverb. mehr; der Rest hat sich wahrscheinlich mit der gebildeten Phenolsulfonsäure zum Farbstoff verbunden. — Sodann wurde an Lsgg. derselben Diazoverb. u. von *Na-Diazonaphtholsulfonat-(1,2,4)* der Einfluß der Acidität u. Alkalinität ermittelt. Lsgg. von p_H unter 7 (saure Rk.) sind sehr empfindlich gegen Licht, dagegen relativ beständig gegen Wärme; Lsgg. von p_H über 7 (alkal. Rk.) zeigen die umgekehrte Erscheinung. — Die Lichtzers. steigt wenig mit der Temp., wird aber sehr schwach, wenn man sich der beginnenden Wärmezers. nähert, indem jetzt letztere vorherrscht. — Elektronegative Substituenten im aromat. Kern beeinflussen die Lichtzers. in umgekehrter Weise wie die Wärmezers. So ordnen sich die verschiedenen p-Derivv. des Diazobenzols mit abnehmender Lichtempfindlichkeit in folgende Reihe: *p-Oxy-, p-Sulfo-, p-Carboxydiazobenzol,* sämtlich als Anhydride, *p-Chlor-, p-Nitrodiazobenzol, Diazobenzol,* sämtlich als Chloride. Anhydridbldg. zwischen Diazogruppe

u. Substituent scheint die Lichtempfindlichkeit zu erhöhen. Ferner ist bei den beiden ersten Verbb. die Zers. total, bei den übrigen nur partiell, indem sich ein Gleichgewicht einstellt. — Die Stellung des Substituenten ist ohne Einfluß, wie Verss. mit den 3 *Nitrodiazobenzolen* zeigten. — Die Prodd. der Lichtzers. sind im wesentlichen — wie die der Wärmezers. — Phenole. *p-Diazobenzoesäure* liefert ca. gleiche Mengen *p-Oxy-* u. *p-Chlorbenzoesäure.* Die Nitrodiazobenzole liefern *Dinitrodiphenyläther,* $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2O$. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 953—55.) Lindenbaum.

H. Stanley Allen, The Quantum and its interpretation. 30 diags. London: Methuen 1928. (288 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

Bruno Borchardt, Wandlungen der Atomvorstellung. Berlin: J. H. W. Dietz Nachf. 1928. (85 S.) 8°. Lw. M. 2.75.

Blas Cabrera, El átomo y sus propriedades electromagnéticas. Madrid: Editorial Paez 1927. (191 S.) 8°. Biblioteca de Ensayos. Vol. II. 4.—.

Arthur Haas, Materiewellen und Quantenmechanik. Eine element. Einführg. auf Grund d. Theorien de Broglies, Schrödingers u. Heisenbergs. Leipzig: Akadem. Verlagegesellschaft 1928. (VII, 160 S.) 8°. M. 6.50; geb. M. 7.50.

Edvin Jönsson, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption. Uppsala: A.-B. Lundequistska Bokh. 1928. (IV, 102 S.) gr. 8°. = Uppsala universitets årsskrift 1928. Matematik och naturvetenskap. 1. Schwed. Kr. nn. 3.25.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. A. V. Butler, *Starke Elektrolyte.* Vf. stellt eine Gleichung für die Arbeit auf, die nötig ist, um in Lsgg. starker Elektrolyte ein Ion aus großer Entfernung an eine Stelle vom Potential ψ zu bringen. (Nature **121**. 500. Edinburgh.) E. Josephy.

Carl Fred Holmboe, *Über den Einfluß des Druckes auf das Spannungspotential der elektrolytischen Wasserspaltung bei konstanter Temperatur.* In einem Druckgefäß aus Stahl wurde NaOH-Lsg. bei 19,1° u. bei Atmosphärendruck, sowie bei 50 bzw. 100 at Überdruck elektrolysiert. Die Gesamtspannung war unabhängig vom Druck. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 67—68.) Stamm.

V. Schischkin und **Helen Gernet,** *Zur Theorie der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen.* Die Form der Abscheidung des *Chroms* bei der Elektrolyse von Lsgg., wie sie für die elektrolyt. Chromierung in der Praxis gewöhnlich angewandt werden (250 g CrO_3 u. 2—3 g SO_4 im Liter, bei einem Verhältnis $Cr^{III}:Cr^{VI} = 1:35$) an Messing- oder Cu-Kathoden wird untersucht. Bei niedrigen Tempp. sind die Cr-Ndd. mit einem ziemlich dichten, schwer abspülbaren Belag von braunem Oxyd bedeckt. Die Metallausbeute in den Ndd. strebt bei gegebener Stromdichte zu einer konst. Größe. Mit steigender Temp. wird die Deckschicht lockerer u. die Cr-Ndd. bekommen nach dem Abspülen eine hellgrau matte Oberfläche. Die Metallausbeute fällt dabei stark. Weitere Erhöhung der Temp. führt zu glänzenden, dann zu fein-matten u. schließlich zu opalisierenden Ndd., wobei die Metallausbeute je nach der Oberfläche der Ndd. verschieden schnell sinkt. Bei der mkr. Unters. geben die glänzenden Ndd. ein helles, glattes Feld, das von dunklen Linien, wohl Rissen des den Nd. bedeckenden gelatinösen Häutchens, durchschnitten ist; die Entstehung der matten Oberfläche (bei niedrigerer Temp.) ist durch unregelmäßige knollige Auswüchse auf der glänzenden Oberfläche bedingt, deren Zahl sich mit fallender Temp., steigender Stromdichte u. mit der Dauer der Elektrolyse vergrößert; die fein-matten Ndd. zeigen, auch bei starker Vergrößerung, keine krystallin. Regelmäßigkeit. Bei Tempp. über 40° werden bei Steigerung der Stromdichte die matten Ndd. gleichsam grob-krystallin. u. ergeben u. Mk. das Bild eines Netzes. Bei Verwendung einer rotierenden Kathode wird die depolarisierende Wrkg. des Elektrolyten erhöht. Die Konzz. von CrO_3 u. SO_4 im Elektrolyten sind neben Temp. u. Stromdichte von Einfluß für die Abscheidungsform des Metalles.

Es läßt sich nicht bestimmt sagen, ob die Red. der CrO_4-Ionen bis zum Metall unmittelbar an der leitenden Oberfläche der Kathode stattfindet (vgl. Müller, C. **1927**. I. 2516), oder ob während der Abscheidung des metall. Cr eine direkte Berührung der Chromsäure mit der Elektrode nicht vorhanden ist. Die geschilderten Erscheinungen bei der Abscheidung sprechen mehr für die letzte Anschauung. Die Bldg. der Schutzschicht kann man sich als Folge der kataphoret. Überführung von kolloidalem Chromhydroxyd u. der Zers. von teilweise red. Chromsäure unter Hydroxydabscheidung vorstellen. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 57—62. Leningrad, Elektrotechn. Inst.) Stamm.

Kwanji Murata, *Das Elektrodenpotential des Nickels. I. Messungen in einer Wasserstoffatmosphäre mit reduziertem Nickelpulver.* (Vgl. C. **1928**. I. 2058.) Eine reproduzierbare Ni-Elektrode mit einem konstanten Potential wurde aus aktivem Ni-Pulver, dargestellt durch Red. von NiO im Elektrodenraum mit H_2, zusammengestellt. Eine Vorr. zum Füllen bei Luftabschluß sorgt für Verhinderung der Oxydation. Die Potentiale von reduziertem Nickelpulver in 0,05 u. 0,005-molarer $NiSO_4$-Lsg. wurden bei 25° u. bei 18° in einer H_2-Atmosphäre gemessen. Sie betrugen im System $Ni/NiSO_4$/gesätt. KCl/0,1-n. $KCl Hg_2Cl_2/Hg$ in 0,05-molarer Lsg. 18° —0,63820 V, bei 25° —0,6386 V, in 0,005-molarer Lsg. bei 18° —0,66105 V u. bei 25° —0,6603 V. Aus diesen Werten wurde das Normalelektrodenpotential des Ni berechnet. Es beträgt bei 25° —0,2496 V u. bei 18° —0,2508 V bei einmolarer Ionenkonzentration u. bei 25° —0,2480 V u. bei 18° —0,2492 V bei einmolarer Ionenaktivität. Aus den beiden ersten Werten berechnet sich der Übergang $^1/_2 Ni^{++} + \ominus = {}^1/_2$ Ni bei 25° zu 5759 cal u. bei 18° zu 5787 cal u. aus den letzten Werten bei 25° zu 5723 cal u. bei 18° zu 5750 cal. (Bull. chem. Soc. Japan **3**. 57—69. Sendai, Tohoku Imp. Univ.) Enszlin.

Carl Barus, *Druckphänomene der mit einer Spitze versehenen Anode.* Während früher eine Spitzenkathode untersucht war, ist diesmal die Anode mit einer Nadelspitze versehen. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß scharfe Oberflächen von maximalem u. minimalem Potential die Elektroden in einer Entfernung von $^1/_2$ mm umgeben. Durchdringt die Nadel diese Grenzflächen, so wird ein Konvektionsstrom beobachtet, der schnell abnimmt, wenn die Nadel weiter vorgeschoben wird; in der Grenzfläche selbst ist meist ein spitzes Maximum. Wird die Nadel hinter die Grenzfläche gezogen, ist sie inert; es bildet sich kein Konvektionsstrom, sondern Funken springen unregelmäßig von verschiedenen Punkten der Elektrode. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **13** [1927]. 503—05.) Klemm.

Carl Barus, *Experimente mit modifizierten, mit einer Spitze versehenen Elektroden.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. werden wiederholt, da Störungen aufgetreten waren; für Anode u. Kathode werden spitze Maxima gefunden. Einige Folgerungen werden besprochen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 188—91. Providence, F. R. Univ.) Klemm.

N. Isgaryschew, *Ein Beitrag zur Theorie der galvanischen Elemente.* (Vgl. C. **1926**. II. 867.) Die gesamte Energie des im galvan. Elemente stattfindenden Vorgangs läßt sich in Form der algebraischen Summe der Energien folgender Einzelprozesse darstellen: 1. Hydratation bzw. Dehydratation der Ionen, 2. Aufnahme oder Abscheidung von Elektronen, 3. Kondensation bzw. Verdampfung, 4. Dissoziation der Moll. in Atome oder Vereinigung der Atome zu Moll. Auf Grund dieser Annahme wird für die Zellen Zn | $Zn^{\cdot\cdot}$ (1-n.) | $H^{\cdot}$ (1-n) | H_2/Pt, ferner Cd | $Cd^{\cdot\cdot}$ (1-n.) | $H^{\cdot}$ (1-n.) | H_2/Pt, sowie Pt/H_2 | $H^{\cdot}$ | Cl' | Cl_2/Pt u. Pt/H_2 | $H^{\cdot}$ | Br' | Br_2/Pt mit Hilfe der bekannten Daten für die entsprechenden Einzelvorgänge eine Überschlagsberechnung der Gesamtenergie durchgeführt u. das Ergebnis mit dem bekannten Werte derselben verglichen. Im ganzen gelangt Vf. zu der Schlußfolgerung, daß die von ihm erläuterten Vorstellungen über den Mechanismus der in galvan. Elementen stattfindenden Vorgänge auf einer reellen Grundlage ruhen. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 128—29. Moskau.) Stamm.

Ernst Cohen und **Ernest J. Joss**, *Übergangszellen der sechsten Klasse.* (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 727—33. — C. **1928**. I. 884.) Klemm.

P. Herasymenko, *Wasserstoffüberspannung und Reduktion von Oxalsäure an Quecksilberkathoden.* Die Abhängigkeit der Kathodenpotentiale der Wasserstoffabscheidung an Hg-Elektroden von der [$H^{\cdot}$], die sich in Übereinstimmung mit den beobachteten Werten durch die Formel $\pi = 2\,RT \cdot \lg [H^{\cdot}]/F + k$ darstellen läßt, wird von Heyrovský in folgender Weise erklärt (vgl. C. **1925**. II. 1258): Die Überspannung wird durch die Anhäufung von H-Atomen an der Metalloberfläche bedingt. Dieser atomare H verhält sich wie ein unedles Metall. Die Bldg. von H_2 erfolgt an Elektroden mit hoher Überspannung (Pb, Hg) nicht durch direkte Vereinigung von 2 H-Atomen, sondern auf folgendem Wege: 1. $H^{\cdot} + \varepsilon \rightleftharpoons H$, 2. $H + \varepsilon \rightleftharpoons H'$, 3. $H' + H^{\cdot} \longrightarrow H_2$. Die Rk.: $2\,H^{\cdot} + 2\,\varepsilon \longrightarrow H_2$ kann nur an Metallen mit kleiner Überspannung erfolgen. Das Kathodenpotential der Wasserstoffabscheidung wird bei einer Temp.-Steigerung um 1° um etwa 0,003 V positiver, was man der steigenden katalyt. Aktivität der H-Ionen zuschreiben kann. Ein Maximum der Überspannung wurde zwischen —4° u. +100° an Hg-Kathoden nicht gefunden. Die Abhängigkeit

der Stromintensität vom Kathodenpotential entspricht bei allen untersuchten Tempp. der Formel: $i = k\,[H^{\cdot}]^{4/3}\,e^{-\frac{2}{3}\frac{\pi F}{RT}}$.

Während Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Malonsäure u. Bernsteinsäure die Wasserstoffüberspannung nicht beeinflussen, beginnt der Stromanstieg bei der Elektrolyse konz. Oxalsäurelsgg. bei positiveren Kathodenpotentialen als die Wasserstoffabscheidung aus anderen Säuren mit derselben [H·]. Zur Erklärung wird eine Teilnahme der Oxalsäure an dem Kathodenprozeß angenommen: 1. undissoziierte Oxalsäure bildet mit H· den (Solvat-) Komplex $H^{\cdot}(C_2O_4H_2)_4$, 2. die H·-Ionen, die sich an der Kathode bilden, reagieren mit dem Komplex in der Lsg., was zur Red. der Oxalsäure (zu Glyoxylsäure) führt. Die Stromintensität ist durch die Geschwindigkeit der letzteren Rk. gegeben. Das „normale" Red.-Potential der Oxalsäure (molare Oxalsäurekonz., normale [H·]) ist —0,606 ± 0,007 V (gegen n-Kalomelelektrode). (Ztschr. Elektrochem. **34**. 129—36. Prag.) STAMM.

J. Frenkel, *Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit.* (Ztschr. Physik **47**. 819—34. Leningrad.) E. JOSEPHY.

O. Scarpa und **E. Denina**, *Über den elektrischen Widerstand der Übergangsschicht Elektrode—Elektrolyt.* Ausführliche Beschreibung u. Diskussion der Verss. von SCARPA (C. **1927**. I. 2397). (Ztschr. physikal. Chem. **130**. 449—71. Turin, R. Scuola di Ingegneria.) KRÜGER.

Robert Müller und **Hans Kumpfmiller**, *Studien zum elektrochemischen Verhalten des Acetylens.* Lsgg. von *Acetylen* in wasserfreiem Aceton werden in bezug auf Leitfähigkeit, Vorgänge bei der Elektrolyse u. Potentialbldg. untersucht. Die Best. des Acetylengeh. der bei 18 bzw. 25° hergestellten Lsgg. erfolgte unter Abänderung des Verf. von CHAVASTELON (Compt. rend. Acad. Sciences **125** [1907]. 245) bzw. KREMANN u. HÖNEL (C. **1913**. II. 1169) in folgender Weise: Eine abgemessene Probe der Acetylenlsg. wurde mit 5%ig. alkoh. $AgNO_3$-Lsg. umgesetzt, das ausgeschiedene Acetylensilber abfiltriert, ausgewaschen u. in h. Salpetersäure gel.; das in Lsg. gegangene Ag wurde dann elektrometr. titriert. Die so erhaltenen Werte der Löslichkeit liegen für 18° zwischen 21,38 u. 21,70, für 25° zwischen 15,60 u. 15,85 g C_2H_2 im Liter. Zur Kontrolle wurden nach dem Verf. von WILLSTÄTTER u. MASCHMANN (C. **1920**. IV. 162) Beststs. ausgeführt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmen untereinander u. mit den Werten von KREMANN u. HÖNEL gut überein.

Die molekulare Leitfähigkeit hat ein flaches Minimum bei der Verdünnung $v = 7$ l, um dann bis $v = 80$ l linear anzusteigen. Bei der Extrapolation des linearen Kurvenastes erhält man eine Grenzleitfähigkeit Λ_∞ von 0,0143. Wasserstoffpotentiale wurden für 0,005-molare Lsgg. von Chinhydron in Aceton mit wechselndem Acetylengehalt (Pt-Blechelektrode) gegen die Anordnung Ag | $AgNO_3$ in Aceton (0,1-n.) als konstante Bezugselektrode gemessen. Die Bezugselektrode besitzt das Potential 1,168 V im Mittel (bezogen auf Wasserstoff = 0). Die gemessenen Werte schwanken stark. An der Kette C | C_2H_2 in Aceton | $AgNO_3$ in Aceton | Ag wurde ein deutlicher Anstieg des Potentials beim Übergang zu verd. Acetylenlsgg. festgestellt. Die Elektrode C | C_2H_2 in Aceton | scheint daher qualitativ der NERNSTschen Formel für Konz.-Ketten zu genügen. Bei der Elektrolyse von Lsgg. von C_2H_2 in Aceton wurde keine konstante Zersetzungsspannung erhalten; die Abscheidungsprodd. dürften sekundär reagieren. Als Elektrolysenprodd. wurden Wasserstoff u. eine nach dem Abdest. des Acetons zurückbleibende braune, stechend riechende, nicht weiter untersuchte Fl. festgestellt. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 70—74. Graz, Univ.) STAMM.

Augusta Unmack, *Über das Gleichgewicht zwischen Methylat- und Hydroxylionen in Mischungen von Methylalkohol und Wasser.* III. *Berechnung der Gleichgewichtskonstante aus den Dissoziationskonstanten von Methylalkohol und Wasser.* (II. vgl. C. **1928**. I. 2165.) In Verfolg früherer Arbeiten bestimmt Vf. die Gleichgewichtskonstante für den Prozeß: $OCH_3 + H_2O = OH + CH_3OH$ auf einem vierten Wege, unter Benutzung der Dissoziationskonstanten von *Methylalkohol* u. W. Die gefundenen Werte weichen von den früheren bedeutend nach oben ab. Die Gründe hierfür werden diskutiert. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 45—50.) SÖRENSEN.

Edwin J. Cohn, **Francis F. Heyroth** und **Miriam F. Menkin**, *Die Dissoziationskonstante von Essigsäure und die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in verschiedenen Acetatlösungen.* Die Dissoziationskonstante wird in Ggw. des Na-Salzes untersucht. Die Kräfte zwischen den Ionen werden durch eine Kombination des Massenwirkungs-

gesetzes mit der Gleichung von Debye u. Hückel berücksichtigt. Arbeitet man mit Pufferlsgg. hoher molekularer Konz., aber geringer Ionenstärke, so lassen sich mit der H-Elektrode genaue Messungen machen, aus denen die Dissoziationskonstante extrapoliert werden kann. Jedoch werden diese Messungen alle dadurch unsicher, daß das Potential der Kalomelelektrode nicht sicher genug bekannt ist. Nimmt man für die 0,1-n. Elektrode 0,3380 Volt an, so ist $K = 1,86 \times 10^{-5}$, während Kendall (C. **1912**. II. 1513) aus Leitfähigkeitsmessungen $1,85 \times 10^{-5}$ schätzte. Nimmt man jedoch für die Calomelelektrode 0,3357 an, so wird $K = 1,7 \cdot 10^{-5}$. Für einige Fälle paßt dieser Wert für die Calomelelektrode besser. Die sich dauernd erhöhende Zahl von Beststt. läßt es dringend erwünscht erscheinen, den Wert für die Calomelelektrode nachzuprüfen u. erforderlichenfalls die ganze p_H-Skala zu erhöhen. Vielleicht kann die von den Vff. verwendete Methode — Vergleich von EK.-Messungen an Gemischen von schwachen Säuren u. ihren Salzen, korrigiert für Ionenzwischenkräfte — mit Leitfähigkeitsmessungen eine Basis für die Neubest. liefern. — Die für das Acetation geschätzten Aktivitätskoeffizienten sind von dieser Unsicherheit nicht betroffen. Werte für die Aussalzkonstanten werden für 0,02—4-molar u. Molenbrüchen CH_3COONa 0,1—0,9 gegeben. — Durch die vorliegenden Messungen wird es ermöglicht, Pufferlsgg. bekannter Ionenstärke für alle Rkk. zwischen $p_H = 3,6$ u. 7,6 herzustellen. Zur Bereitung solcher Pufferlsgg. mit konstanter Ionenstärke u. variierenden p_H (u. umgekehrt), werden Interpolationstafeln gegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 696—714. Boston [Mass.], Harvard Medical School.) Klemm.

L. Cagniard, *Über die Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten in starken elektrischen Feldern.* Vf. widerlegt eine von Herweg (C. **1921**. I. 704) im Anschluß an Verss. angestellte Rechnung, die die Dipoltheorie von Debye bestätigen sollte. Er zeigt, daß die Verss. Herwegs weder für noch gegen die Existenz von Dipolen sprechen. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1195—97.) Sörensen.

H. Hellmann und **H. Zahn**, *Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. Erwiderung auf den gleichnamigen Artikel von P. Walden, H. Ulich und O. Werner.* (Vgl. C. **1928**. I. 476.) Die Ergebnisse der Vff. sind durch die Arbeiten von Voigt (C. **1927**. II. 1490) u. Deubner (C. **1928**. I. 164) erneut bestätigt worden u. stimmen auch mit den Ergebnissen von Skanke u. Schreiner (C. **1927**. II. 2046) besser überein als diejenigen von Walden, Ulich u. Werner. (Ztschr. physikal. Chem. **132**. 399—400. Kiel u. Stuttgart.) Krüger.

Otto Laporte, *Zur Interpretation des Paramagnetismus der Eisengruppe.* Die Aufspaltungen der Grundterme werden mittels der relativist. Dublettformel berechnet. Die so erhaltenen Magnetonenzahlen stimmen in keinem Falle, auch bei den seltenen Erden nicht, mit den beobachteten überein. Für diese Diskrepanz werden verschiedene Erklärungsmöglichkeiten diskutiert. (Ztschr. Physik **47**. 761—69. Ann Arbor [Mich.], Univ.) E. Josephy.

A. Magnus, *Beitrag zur Theorie des Schmelzvorganges und der spezifischen Wärme flüssiger Metalle.* Nach F. A. Lindemanns kinet. Theorie des Schmelzvorganges muß die spezif. Wärme in der Nähe des F. stark ansteigen. Fraglich ist, ob nicht beim F. Gitterbruchstücke übrig bleiben, die erst bei höherer Temp. verschwinden. Die nötigen Daten für die spezif. Wärmen liegen nur beim Quecksilber mit genügender Genauigkeit vor. — Vf. leitet eine *Theorie der spezif. Wärmen von fl. Elementen* ab, wobei er annimmt, daß auch die Zickzackbewegung der Atome in der Fl. den Quantengesetzen unterworfen ist. $C_p - C_v$ berechnet Vf. für Hg zu $0,859 + 0,00192$ t. Die beobachteten u. berechneten Kurven stimmen am besten überein, wenn man annimmt, daß die Schwingungszahl T^2 proportional ist; bei tiefen Tempp. sind die beobachteten Werte für C_v auch dann noch zu groß, was durch geringe Assoziation des fl. Hg erklärt wird. Die beim Schmelzen anfangs noch zurückbleibenden Bruchstücke des Krystallgitters sollen aus Doppelmolekeln bestehen. Unter dieser Annahme stimmen die berechneten u. die beobachteten C_v-Werte befriedigend überein. Auch die beobachtete Druckabhängigkeit von C_v spricht für geringe Assoziation u. Übrigbleiben von assoziierten Gitterbruchstücken. — Ein Übergang zur klass. Gastheorie wird entwickelt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**. 73—81. Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Ch., Univ.) W. A. Roth.

Fritz Schmidt und **Hermann Schnell**, *Die mittleren spezifischen Wärmen der zweiatomigen Gase (N_2, CO, O_2, H_2), des Kohlendioxydes und des Wasserdampfes im Bereich zwischen 0 und 3000° abs.* Die Methoden zur Best. von C_p u. C_v u. die einschlägigen Arbeiten werden genau diskutiert, die Daten einheitlich neu berechnet, unter Anbringung

von Korrekturen. Folgende *mittlere Molarwärmen bei konstanten Volumen* leiten die Vff. als die wahrscheinlichsten ab:

Wasserdampf Zwischen 0 und t^0 C.			CO, O_2, N_2	H_2	H_2O	CO_2
			Zwischen 0 und T^0 abs.			
t^0	C_v	T^0				
0	6,17	0	4,81	4,70	5,96	5,96
100	6,25	100	4,84	4,73	5,96	5,98
200	6,33	200	4,87	4,75	5,98	6,07
300	6,42	300	4,90	4,78	6,03	6,25
400	6,50	400	4,92	4,80	6,09	6,55
500	6,58	500	4,95	4,82	6,16	6,90
600	6,66	600	4,98	4,85	6,23	7,24
Im Original bis 2700° C. bzw. 3000° abs.		700	5,01	4,87	6,31	7,54
		800	5,04	4,90	6,39	7,81
		900	5,07	4,92	6,47	8,04
		1000	5,09	4,95	6,56	8,25

(Ztschr. techn. Physik **9**. 81—92. München.) W. A. Roth.

A. Landé, *Entropie verdünnter Lösungen.* Die Planckscho Gleichung für die Entropie einer verd. Lsg., die auf n_0 Mole Lösungsm. n_1, n_2 . . . Mole gel. Substanz enthält, $S = n_0\ (s_0 - R \log c_0) + n_1\ (s_1 - R \log c_1) + \ldots$ wird auf neue Weise abgeleitet. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**. 143—45. Tübingen, Physik. Inst.) W. A. Roth.

E. Mathias, C.-A. Crommelin und **Garfit Watts**, *Der geradlinige Durchmesser des Äthylens.* (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1240—42. — C. **1928**. I. 1267.) Bloch.

Marcel Brillouin, *Kinetische Theorie eines Gases in der Nähe einer Wand.* Mathemat. Behandlung dieses Problems. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 553—57.) Bloch.

W. Herz, *Über die Gültigkeit von Gasgleichungen.* IV. (III. vgl. C. **1927**. II. 25.) Der Quotient aus dem Sättigungsdruck u. der Dichte des gesätt. Dampfes hat, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, bei der krit. Temp. T_k den kleinsten Wert. Bei $^9/_{10}\ T_k$ ist er etwa 2—2,5-mal so groß; bei $^2/_3\ T_k$ hat er ungefähr den gleichen Wert wie bei $^9/_{10}\ T_k$. Der Quotient steigt von der krit. Temp. ab, zuerst sehr schnell, dann langsamer, erreicht ein Maximum u. fällt dann wieder ab. Innerhalb eines umfangreichen Temp.-Gebietes ist er annähernd, aber nie völlig konstant. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 68—69. Breslau, Univ.) Stamm.

Worth H. Rodebush und **John C. Michalek**, *Der Einfluß intensiver Trocknung auf Dampfdruck und Dampfdichte von Ammoniumchlorid.* Vff. haben Verss. über den Dampfdruck u. die Dampfdichte von NH_4Cl ausgeführt, u. fanden, daß intensive Trocknung keinen Einfluß auf den Dampfdruck hatte u. daß auch nach dem Trocknen die Dissoziation des Dampfes vollständig war. Dies steht im Gegensatz zu Ergebnissen von Smits (C. **1927**. II. 1805), der fand, daß der Dampfdruck bei intensiver Trocknung sinkt u. daß das Mol.-Gew. der Formel NH_4Cl entspricht bzw. noch höher ist. Vff. weisen zunächst darauf hin, daß hierbei negative Verss. an sich nichts entscheiden, denn die Trocknung kann nicht ausreichend gewesen sein. Aber zunächst muß beachtet werden, ob beim Trocknen nicht chem. Rkk. erfolgen (vgl. z. B. Bodenstein u. Jost, C. **1927**. II. 1115; Balareff, C. **1927**. II. 411). Ferner beobachteten Vff., daß die Gleichgewichtseinstellung bei der Verdampfung u. Kondensation bei starker Trocknung ganz ungewöhnlich langsam erfolgte u. erst nach Stunden beendet war. Dies könnte bei Bakers Unterss. zu falschen Werten geführt haben. — Schließlich wird darauf hingewiesen, daß man nach dem Smitsschen Wert für die Verdampfungswärme für NH_4Cl annehmen müßte, daß die Dissoziation von trockenem NH_4Cl im Gaszustande exotherm ist, was merkwürdig wäre. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 131—32. Illinois, Univ.) Klemm.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Hans Werner, *Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen.* III. *Einfluß der Konzentration von disperser Phase und von Salz auf die Klärung.* (II. vgl. C. **1927**. II. 2652.) Es wird der Klärungsverlauf einer Aufschlämmung von *Bolus alba* in wss. *KCl*-Lsg. untersucht. Das Zusammentreten der

suspendierten Teilchen zu Aggregaten ist reversibel; durch Schütteln oder Strömung kann der ursprüngliche Dispersitätsgrad wieder hergestellt werden. Das Zusammentreten der Teilchen kann für das Fallen der Teilchen u. für das Zusammensinken des Bodensatzes je nach den Konz.-Verhältnissen vorteilhaft, nachteilig oder gleichgültig sein, auch kann sich der Grad der Wrkg. bei demselben Vers. mit der Zeit ändern. Bei hoher Bolus-Konz. vollzieht sich der Fallvorgang qualitativ anders als bei niedriger. Die optimale Fallgeschwindigkeit der Teilchen wird mit einer um so niedrigeren KCl-Konz. erreicht, je höher die Bolus-Konz. ist. Innerhalb weiter Grenzen kann unabhängig von der Bolus-Konz. jede Suspension bei einer KCl-Konz. > 0,1 Mol. in relativ kurzer Zeit blank geklärt werden; die Salzkonz., bei der konz. Trübungen gerade noch blank werden, liegt der optimalen Salzkonz. für das Absitzen sehr nahe. Die Struktur des Bodensatzes ändert sich mit der ursprünglichen Konz. der dispersen Phase u. des Salzes. Schon bei leichtem Umschütteln entsteht bei hoher KCl-Konz. im allgemeinen eine sehr beständige Schaumschicht, deren Höhe mit der Konz. des Salzes u. der dispersen Phase wächst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 802—09. Hamburg, Univ.) KRÜGER.

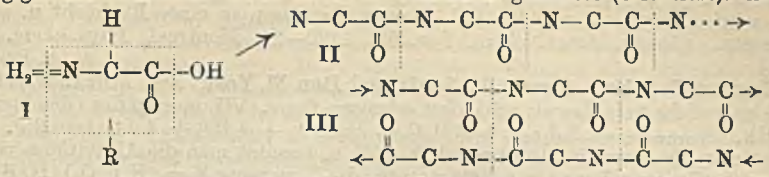
F. H. Ritter, *Über nephelometrische Untersuchungen an Stärkehydrosolen. Ein Beitrag zur Frage der nephelometrischen Verdünnungsgesetze.* Ein opt. gleichmäßiges Stärkehydrosol von hoher Dispersität u. Stabilität wird durch $2^1/_2$-std. Erhitzen von Stärkesuspension im Autoklaven bei $2^1/_2$ at. Druck hergestellt. Es zeigt sich, daß die mit W. verd. Lsg. in ihrem Trübungsgrad nicht der verringerten Schichtdicke der konz. Lsg. proportional sind u. zwar steigen die prozentualen Fehler mit fallenden Konzz. u. zwar ist dieser Fehler bei konz. Lsg. stärker als bei verd. Die Nephelometrie solcher Lsgg. entspricht also nicht den Verhältnissen bei einfachen Trübungen, bei denen Konz. u. Schichtdicke umgekehrt proportional sind. Diese Abweichungen beim Stärkehydrosol liegen wahrscheinlich in Veränderungen des kolloiden Systems, die eine erhöhte Strahlung desselben bedingen. (Biochem. Ztschr. **192**. 337—50. Berlin, Chem. Abt. des pathol. Instit. der Charité.) MEIER.

K. Stachorski, *Oberflächenspannung flüssiger Mischungen.* Nach VAN DER WAALS ist der Binnendruck von Fll. bei übereinstimmenden Zuständen proportional der Oberflächenspannung. Wenn die krit. Tempp. zweier Fll. ungefähr gleich groß sind, so sind die letzteren bei beliebigen Tempp. in übereinstimmenden Zuständen. Die Oberflächenspannung von Gemischen aus Fll., die der genannten Bedingung genügen, muß sich bei beliebiger Temp. durch eine Gleichung ausdrücken lassen, die der von E. BIRON (C. **1912**. II. 2008) zur Berechnung des Binnendrucks fl. Mischungen vorgeschlagenen hyperbol. Gleichung analog ist, nämlich: $\gamma = \gamma_1 \cdot \gamma_2 / [\gamma_1 (1 - x) + \gamma_2 \cdot x]$. Darin bedeutet γ die Oberflächenspannung der Mischung, γ_1 die der ersten, γ_2 die der zweiten Komponente, u. x den Molenbruch der ersten Komponente in der Mischung. Zum Nachweis der Gültigkeit seiner Gleichung stellt Vf. für 8 Paare nichtassoziierter Fll. die von ihm berechneten Werte der Oberflächenspannung mit den (von anderen Autoren) experimentell festgestellten zusammen. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 111—12. Charkoff, Ukrain. Inst. f. angew. Chem.) STAMM.

Karl Julius Anselmino, *Untersuchungen über die Durchlässigkeit künstlicher kolloidaler Membranen.* I. Mitt. *Die Wirkung der Säure-Basenquellung auf die Durchlässigkeit von Gelatine- und Agarmembranen.* Der Einfluß der $[H^+]$ auf die Permeabilität von in bestimmter Weise hergestellten Membranen für Anelektrolyte u. Elektrolyte wird untersucht. Bei der Gelatine ist die Durchlässigkeit für Glucose, gleiche Membrandicken vorausgesetzt, im isoelektr. Punkt, dem Quellungsminimum, am geringsten. Bei gleicher Ausgangsdicke der Membran wird durch die Verlängerung der Wegstrecke bei der Quellung die Durchlässigkeitserhöhung durch die Quellung überkompensiert. Elektrolyte werden in ihrer Diffusion durch das Verhältnis der Membranladung zu dem des Elektrolyten bestimmt. Bei Agarmembranen kommt eine Änderung der Dispersität der Membran bildenden Komplexe hinzu, die eine Permeationsänderung entsprechend dem Molekularvolumen hervorruft. (Biochem. Ztschr. **192**. 390—425. Kiel, Physiolog. Inst.) MEIER.

R. Ferrier, *Molekulare geometrische Eigentümlichkeit.* Der Zusammenhang zwischen physikal. Eigg. der Körper u. ihrer geometr. Anordnung wird hier am *Adsorptionsphänomen* studiert, nämlich an der Adsorption kolloider Substanzen, welche sich gegenseitig aus ihren Lsgg. fällen, u. zwar an der streng spezif. Adsorption, wobei eine Lsg. nur auf bestimmte andere reagiert, ohne daß der geringste Unterschied in den chem. Eigg. der einen oder anderen zutage tritt. Solche Substanzen sind die *Proteine*; sie zers. sich bei einmaliger Hydrolyse in Aminosäuren nach I. Diese Säuren unterscheiden

sich voneinander nur durch die Gruppe R. Durch Zusammenfügen von Aminosäuren unter Austritt von W. können Proteinketten erhalten werden, welche eine Gruppierung von unbestimmter Länge u. der Natur nach von den Ausgangssäuren vollständig unabhängiger Art enthalten. Diese Kette ist außerdem gerichtet (orientiert). Der Vf.



nimmt nun an, daß die zur spezif. Adsorption fähigen Substanzen aus ähnlichen Ketten gebildet sind. Die Ketten können mehr oder weniger verzweigt sein u. geometr. definierte Molekülvielecke enthalten. Die spezif. Erscheinung wird so erklärt: wenn zwei verschiedene Substanzen so sind, daß gewisse Vielecke der einen genau gleich sind gewissen Vielecken der anderen, aber jede der Ketten gerichtet (orientiert) ist in umgekehrtem Sinne zur korrespondierenden Kette des anderen Vielecks, dann kann sich das Zusammenfließen zum Gesamtbild der Vielecke nach III ergeben. Eine Substanz ist unfähig, sich selbst zu fällen, wenn ihre Vielecke haben gleichen Sinn; die Fällung ist nur möglich für streng bestimmte Substanzen. — Die chem. Eigg. der verschiedenen Gruppen R haben bei der rein geometr. Ordnungsweise keinen Einfluß, können diese unter Umständen aber doch verhindern. — Dieser allgemeine geometr. Charakter, welcher die Anwesenheit u. die Länge der Ketten von period. u. orientierter Anordnung dartut, kann vielleicht Ursache sein der Eigentümlichkeit mancher Eiweißfasern, bei denen eine Art gegenseitiger Beeinflussung bemerkt worden ist. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 577—78.) BLOCH.

Sophie Pewsner, *Adsorptionserscheinungen in Lösungen. X. Über den Zusammenhang zwischen Adsorption und* p_H*-Wert der Lösungen.* (IX. vgl. C. **1927**. II. 1136.) Vf. untersucht den Einfluß von variablen p_H-Werten von Pufferlsgg. auf die Adsorption der schwachen Elektrolyte bzw. der Nichtelektrolyte durch aktivierte Kohle. Die Verss. erstrecken sich auf *Harnstoff, Glucose, Formaldehyd, arsenige Säure, Phenol, Anilin, Aceton, Blausäure* u. *Borsäure.* (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 122—28.) SÖR.

M. Dubinin, *Adsorption von Stoffen aus verdünnten wässerigen Lösungen in Gegenwart von Nichtelektrolyten.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 1043—60. — C. **1927**. II. 2441.) RÖLL.

A. Lottermoser und **W. Petersen**, *Die Adsorption von überschüssigen Ionen an positiven und negativen Halogen- und Rhodansilbersolen.* Vff. untersuchen die Adsorption überschüssiger Ag-, Halogen- u. Rhodanionen bei der Bldg. von positiven u. negativen Halogen- bzw. Rhodansilbersolen an denselben u. den entsprechenden Hydrogelen durch potentiometr. Messung der Silberionenkonz. Der Grad der Adsorption zeigt sich in dem Eintreten der Flockung, der verschieden schnellen Einstellung der Adsorptionsgleichgewichte (Inkonstanz der Potentiale) u. in der Größe der Potentialänderungen im Äquivalenzpunkt. Es ergibt sich, daß die Adsorption mit abnehmender Löslichkeit der Salze wächst, daß die Adsorption von Brom- u. Jodionen durch die negativen Sole wesentlich größer ist als die Adsorption von Silberionen durch die positiven Sole u. daß die Bromionen trotz des geringen Löslichkeitsunterschiedes von den AgBr-Solen wesentlich stärker adsorbiert werden als die Rhodanionen von den *AgSCN*-Solen. Negative *AgCl*- u. *AgBr*-Sole erweisen sich kurz vor dem Äquivalenzpunkt als besonders lichtempfindlich, im Gegensatz zu den positiven Solen u. zum AgJ-Sol. Die *AgJ*- u. AgBr-Sole sind mehr als die anderen Sole ausgesprochene kolloide Elektrolyte, bei denen der größte Teil der Adsorption in einer Aufladung des Sols besteht. Die Hydrogele außer Rhodan- u. Jodsilberhydrogel adsorbieren nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes nur noch geringe Mengen überschüssiger Ionen. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 69—121.) SÖRENSEN.

B. Anorganische Chemie.

Giovanni Canneri, *Fortschritt in der anorganischen Chemie.* (Vgl. S. 2493.) Fortsetzung der Besprechung des neuesten Schrifttums. (Giorn. Chim. ind. appl. **10**. 73—76.) GRIMME.

A. C. Cuthbertson, G. L. Matheson und **O. Maass**, *Gefrierpunkt und Dichte von reinem Wasserstoffsuperoxyd.* Der früher angegebene Wert für den *F.* ist zu tief, der richtige ist —0,89°. $s^0_4 = 1,4649$. In Pyrexglas tritt kaum Zers. ein. Enthält eine Lsg. A % H_2O_2, so ist $s^0_4 = 0,9486 + 0,005163$ A (gültig bis 5% W.). Eine Vorr. wird angegeben, um das Vol. kleiner Gasblasen in einer Fl. leicht u. schnell zu messen. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1120—21. Montreal, Phys.-chem. Lab., Univ.) W. A. Roth.

Herman F. Schott, Ernest H. Swift und **Don M. Yost**, *Das Reduktionspotential von Selen und die freie Energie wässeriger seleniger Säure.* Vff. messen das Gleichgewicht der Rk. $Se_{(schwarz)} + 2\,J_{2fest} + 3\,H_2O = H_2SeO_3 + 4\,H^+ + 4\,J^-$ bei 25°. Berechnet man die Konz. in Molen pro 1000 g W. u. benutzt man die Aktivitäten von H^+ u. J^- an Stelle ihrer Konz., so erhält man für die Konstante $K = (H_2SeO_3)\,(H^+)^4 \cdot (J^-)^4$ $1,46 \cdot 10^{-14}$. Daraus berechnet sich die Abnahme der freien Energie u. man erhält $Se_{fest} + 2\,J_{2fest} + 3\,H_2O_{fl.} = H_2SeO_3 + 4\,H^+ + 4\,J'$ — 18 800 Cal. Unter Benutzung bekannter thermochem. Werte ergibt sich das Reduktionspotential von schwarzem Selen gemäß $Se_{(schwarz)} + 3\,H_2O_{fl.} = H_2SeO_3 + 4\,H^+ + 4\,E^-$ zu —0,740 V. Die Reduktionskraft von Se entspricht bei der H^+-Konz. 1 etwa der von Fe^{++}/Fe^{+++} (— 0,747) u. liegt zwischen der von J^-/J_{2fest} (—0,536) u. Ag/Ag^+ (— 0,800). Die entsprechenden freien Energien ΔF^0 für H_2SeO_3, $HSeO_3^-$ u. $SeO_3^=$ bei 25° in 1-mol. Lsg. berechnen sich zu —101,360, —97,850 u. —87,890 Cal. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 721—27. Pasadena, Cal., Univ.) Klemm.

Hugh M. Smallwood und **H. C. Urey**, *Ein Versuch zur Darstellung von dreiatomigem Wasserstoff.* Da die Angaben über die Darstellbarkeit von H_3 in der Literatur sehr schwanken, wiederholen Vff. folgende Darstellungsmethoden: Koronaentladung, Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff, Durchleiten von Wasserstoff durch h. Metalle u. Vakuumentladung. Durchweg waren die Ergebnisse negativ. Bei der Diskussion wird darauf hingewiesen, daß bei sehr vielen der früheren Unterss. Blindverss. fehlen; auch ist auf die Aufnahme von H_2 durch Elektroden u. den dadurch bewirkten Druckabfall zu wenig geachtet. Vff. schließen, daß die Existenz von H_3 noch unbewiesen ist; zum mindesten ist die Darst. sehr viel schwieriger als man bisher annahm. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 620—26. Baltimore [Md.], John Hopkins Univ.) Klm.

M. Proskurnin und **J. Kasarnowsky**, *Über salzartige Hydride.* III. Mitt. (II. vgl. C. **1927**. II. 1231.) Mit Hilfe einer Anordnung u. Arbeitsweise, welche gestatteten, sämtliche Operationen unter Ausschluß der Luft auszuführen, wurden pyknometr. die D.D. der Alkalihydride AlkH, nämlich des *Natrium-, Kalium-, Rubidium-* u. *Caesiumhydrids* bestimmt zu 1,38 ± 0,04, bzw. 1,47, bzw. 2,60 ± 0,07, bzw. 3,42 ± 0,1, wobei die erwartete Größenordnung bestätigt werden konnte. Die Aufnahme von H_2 bei der Bldg. salzartiger Hydride erfolgt — im Gegensatz zu den metallähnlichen — unter starker Kontraktion des Metallgitters, welche bei den Alkalihydriden 25—45%, bei den Erdalkalihydriden CaH_2 u. BaH_2 4—13% beträgt. Mit Hilfe der neuen Daten wird für den *Ionenradius des H^--Ions* der Wert 1,45 Å abgeleitet. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 301—10.) Bloch.

J. Kasarnowsky, *Über salzartige Hydride.* IV. Mitt. (III. vgl. vorst. Ref.) Für das Normalpotential des negativen *Wasserstoffions* wird aus Lithiumhydrid LiH u. Erdalkalihydriden, besonders CaH_2, der Wert —2,38 Volt abgeleitet. Damit ist Wasserstoff das edelste der bisher untersuchten Metalloide. Für die Hydratationsenergie des negativen Wasserstoffions ergibt sich dann $W_{H^-} = 91$ kcal; das H-Ion steht hier von den Halogenionen dem F-Ion am nächsten. — An Hand des früher gefundenen Wertes für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs $E \sim 0$ kcal werden einige Eigg. der salzartigen Hydride besprochen (Hydrolyse, Leitfähigkeit, bzw. Auflockerungsgrad besonders von Alkalihydriden). Ferner werden die Bildungswärmen u. Gitterenergien der hypothet. Hydride des NH_4 u. Mg berechnet u. es wird die Richtung der Affinitätsäußerung bei Zwitterelementen diskutiert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 311—19. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.) Bloch.

P. Budnikow, *Die Bildungsgeschwindigkeit des unlöslichen Anhydrits.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 881—89. — C. **1927**. I. 871.) Röll.

Alfred Benrath, *Über das reziproke Salzpaar $MgSO_4$-$Na_2(NO_3)_2$-H_2O.* I. Die vier Randsysteme sind: $MgSO_4$-$Mg(NO_3)_2$-H_2O; $Mg(NO_3)_2$-$Na_2(NO_3)_2$-H_2O; $Na_2(NO_3)_2$-Na_2SO_4-H_2O; Na_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O. — Isotherme bei 15°. Bearbeitet von **H. Pitzler** u. **N. Ilieff**. Das einzige Doppelsalz, welches in den Randsystemen auftritt, ist der *Darapskit*, $Na_2SO_4 \cdot NaNO_3 \cdot H_2O$. Das Natriumsulfat ist als Glaubersalz,

das Magnesiumsulfat als Bittersalz, das Magnesiumnitrat als Hexahydrat u. das Natriumnitrat wasserfrei vorhanden. Beim Innensystem nehmen die beiden Sulfate, weil sie verhältnismäßig wl. sind, den größten Raum des Diagramms ein. — Isotherme bei 25°. Bearbeitet von **W. Beu.** In den Randsystemen treten die Doppelsalze Darapskit u. *Astrakanit*, $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4\,aq$ auf. Das Natriumnitrat entwässert außerdem das Glaubersalz so stark, daß neben diesem auch *Thenardit* als Bodenkörper beständig ist. Beim Innensystem drängen das Magnesiumsulfat u. sein Doppelsalz, der Astrakanit, das Natriumsulfat zurück, während das Verh. gegen die Nitrate dasselbe bleibt wie bei 15°. — Isotherme bei 50°. Bearbeitet von **A. Schloemer, J. Clermont** u. **S. Kojitsch.** Im Innensystem ist der Darapskit bis auf ein kleines Feld verschwunden. An die Stelle von Glaubersalz u. Bittersalz sind Thenardit u. Hexahydrat getreten. Das Gebiet des Astrakanits hat sich stark erweitert. — Isotherme bei 97°. Bearbeitet von **A.** u. **H. Benrath.** Das Magnesiumnitratfeld ist verschwunden, weil sich in der bei 90° entstehenden Schmelze des Hexahydrats kein Magnesiumsulfat auflöst, ebensowenig wie in den gemischten Schmelzen des Hexahydrats mit Natriumnitrat. Dem Randsystem $Mg(NO_3)_2$-$Na_2(NO_3)_2$-H_2O fehlt der Magnesiumnitratast, weil das Hexahydrat bei dieser Temp. geschmolzen ist u. keine niederen Hydrate entstehen. Hält man die Schmelze längere Zeit bei Tempp. oberhalb 100°, so bildet sich ein Nd., der aus einem bas. Salz besteht. Der Hexahydratkomplex scheint also so beständig zu sein, daß er sich weniger leicht zers. als das Nitration. Der Astrakanit ist verschwunden. An seine Stelle sind die wasserfreien Doppelsalze $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4$ u. $MgSO_4 \cdot 3\,Na_2SO_4$ (*Vanthoffit*) getreten. Beide entstehen auch im binären System der beiden Komponenten. Aus wss. Lsgg. entsteht bei tieferen Tempp. neben Vanthoffit der wasserhaltige *Loeueit*, $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$. Dieser ist aber bei 97° verschwunden. Das Magnesiumsulfat u. seine Doppelsalze haben in dem Diagramm stark an Raum gewonnen. Die Nitratfelder sind sehr klein geworden u. werden bei noch höherer Temp. ganz verschwinden. Auch das Natriumsulfatfeld ist bedeutend zusammengeschrumpft. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170.** 257—87. Aachen, Techn. Hochsch., Anorg. Labor.) Bloch.

W. Guertler und **L. Anastasiadis**, *Zur Frage eines allotropen Umwandlungspunktes des Aluminiums.* Die Verss. erstreckten sich auf dilatometr., therm. u. elektr. Messungen. 7 Sorten Al mit verschiedenen Reinheitsgraden wurden untersucht. Die Annahme, daß das Al bei 560° eine Modifikationsänderung erleidet, ist nach den Verss. zu verneinen. Die beobachteten therm. u. elektr. Effekte sind nicht dem reinen Al selber, sondern seinem Si-Geh. zuzuschreiben. Die Effekte sind also als durch Schmelzung bzw. Erstarrung des Eutektikums oder Resorption oder Ausscheidung des Siliciumsegregats hervorgerufen anzusehen. (Ztschr. physikal. Chem. **132.** 149 bis 156. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) Wilke.

F. W. Bergstrom, *Verdrängung von Metallen aus Lösungen ihrer Salze durch weniger elektropositive Elemente. IV. Kaliumammonoberyllat und Natriumammonoberyllat.* (III. vgl. C. **1927.** I. 845.) Be gibt zwar mit fl. NH_3 keine blaue Lsg., wie etwa Mg, löst sich aber doch etwas u. reagiert dann mit gel. KNH_2 gemäß $Be + 2\,KNH_2 \rightleftharpoons Be(NH_2)_2 + 2\,K$; das Gleichgewicht dürfte wegen der geringen Löslichkeit von $Be(NH_2)_2$ stark nach rechts verschoben sein; außerdem reagiert unter dem katalyt. Einfluß von Be-Metall K sofort mit NH_3 unter Bldg. von $KNH_2 + H_2$ u. man erhält schließlich: $Be(NH)_2 + KNH_2 = Be(NH_2) \cdot NHK \cdot NH_3$, oder nach Werner $K[Be(NH_2)_3] \cdot NH_3$; das NH_3 wird bei 160° im Vakuum abgegeben, nachdem das Salz im Krystallammoniak geschmolzen war. Die Darst. des Salzes nach dieser Rk., die zuerst von **Jones** u. **Frohring** (Western Reserve Univ.) entdeckt wurde, erfolgt am besten so, daß in einen Schenkel eines gebogenen Glasrohres 0,35 g K mit 2 Äquivalenten Be gegeben u. NH_3 eindest. wird. Nach 1—2 Tagen ist eine farblose Fl. entstanden, die in den anderen Schenkel übergegossen wird. Nach dem Abdunsten des NH_3 u. Trocknen im Vakuum erhält man das beschriebene Salz. — In gleicher Weise wird $Be(NH_2) \cdot NHNa \cdot NH_3$ dargestellt. — Verss. zur Darst. von $Be(NH_2)$ mißglückten. — Neben einigen Bemerkungen über die Rkk. der ammoniakal. Lsg. des oben dargestellten Salzes mit Mg-Amalgam u. $Mg(SCN)_2$, die nur zu Gemischen führten, wird schließlich auf die Rk. von Be mit einer ammoniakal. Lsg. von S in fl. NH_3 hingewiesen. Es fällt zunächst ein gelber Nd. ($BeS \cdot x\,NH_3$ bzw. $BeS_y \cdot x\,NH_3$); im Überschuß von S-Lsg. löst sich dieser zu stabilen Be-Polysulfiden. (Journ. Amer. chem. Soc. **50.** 652—56.) Klemm.

F. W. Bergstrom, *Die Einwirkung von Lösungen von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak auf metallisches Beryllium. Ammoniakhaltige Berylliumhalogenide und*

ammonbasische Berylliumsalze. Löst man Be in einer Lsg. von mehr als 2 Äquivalenten NH_4Cl in fl. NH_3, so krystallisiert bei —40° $BeCl_2 \cdot 4\,NH_3$; daraus läßt sich bei 210—255° im Vakuum leicht $BeCl_2 \cdot 2\,NH_3$ gewinnen (vgl. BILTZ u. MESSERKNECHT, C. **1926**. I. 571). Entsprechend gewann man krystallisiertes $BeBr_2 \cdot 4\,NH_3$; allerdings fiel dies erst nach 1-wöchigem Stehen aus, während das NH_3 sehr langsam abdunstete. — Lsgg. dieser so gebildeten Halogenidammoniakate in fl. NH_3 lösten weiteres Be, dabei wurde beim *Chlorid* kein einheitliches Präparat erhalten. Beim *Bromid* fiel $3\,Be(NH_2)_2 \cdot BeBr_2 \cdot 8\,NH_3$ aus (Trocknen im Vakuum bei —40°, beim Trocknen bei 20° enthielt das Salz nur $4\,NH_3$). Aus der überstehenden Lsg. gewann man durch Abdampfen des NH_3 einen Rückstand, der die Zus. $3\,Be(NH_2) \cdot BeBr_2 \cdot 4\,NH_3$ hatte (bei 20° getrocknet). Obwohl dieses Salz nicht krystallisiert erhalten wurde, werden Gründe dafür angegeben, daß es eine wirkliche Verb. ist. — Beim Jodid erhält man in ähnlicher Weise — Einzelheiten im Original — ein schwerlösliches $3\,Be(NH_2) \cdot BeJ_2 \cdot 4\,NH_3$ u. ein ll. $5\,Be(NH_2)_2 \cdot BeJ_2 \cdot 4\,NH_3$. Aus der Lsg. des erst genannten Salzes in NH_3 ließ sich mit KNH_2 ein flockiger Nd. fällen, der Be : J etwa im Verhältnis 10 : 1 enthielt. — $Hg(CN)_2$ in fl. NH_3 reagiert mit Be ebenso wie mit Al (vgl. C. **1924**. II. 1169), reine Prodd. wurden nicht festgestellt. — Am Schluß betont Vf., daß es viel leichter ist, NH_2-haltige, bas. krystallisierte Be-Salze zu bekommen, als OH-haltige. Merkwürdig ist, daß die stärker bas. Verb. $5\,Be(NH_2)_2 \cdot BeJ_2$ sehr viel leichter l. in NH_3 ist, als die weniger bas. $3\,Be(NH_2)_2 \cdot BeJ_2$. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 657—62. STANFORD Univ. California.) KLEMM.

Rudolf Lang, *Über die Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz.* Entsprechend der benachbarten Lage der Potentiale für die Vorgänge:

$$Cr_2O_7'' + 14\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7\,H_2O + 6\,(^{\cdot}) \quad \text{u.} \quad Mn^{\cdot\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + (^{\cdot})$$

ist bei der Einw. äquivalenter Mengen von Cr_2O_7''- u. $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion aufeinander eine prakt. einseitige Rk. nicht zu erwarten. Tatsächlich zeigte die Einw. von 20 ccm $^1/_{10}$-n. $K_2Cr_2O_7$ selbst auf überschüssige $MnSO_4$-Lsg. bei $^1/_1$-n. H_2SO_4-Konz. sowohl bei gewöhnlicher Temp. als auch bei Siedehitze weder eine qualitativ wahrnehmbare umfangreichere, noch auch nach quantitativer Unters. eine nur spurenweise Bldg. von Manganisalz. Auch bei Ggw. von Orthophosphorsäure war das Ergebnis nicht anders. Wenn also das zwischen Chromsäure u. Manganosalz sich ausbildende Gleichgew. prakt. ganz auf der Seite des Chromats liegt, so hat dies wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die Red. des Chromats stufenweise erfolgt. Ist das — unbekannte — Potential Cr^{VI}/Cr^{V} sehr viel negativer als das Potential Mn^{III}/Mn^{II}, dann erscheint die einseitige Gleichgewichtslage verständlich. Macht man aber das letztere Potential durch Überführung von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion in Komplexe negativer als das erstere, dann wird eine Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion erfolgen können. Tatsächlich wurde nach Zusatz von Alkalifluorid oder nach Zusatz von Metaphosphorsäure (hier Rotfärbung!) zu obigen schwefelsauren Rk.-Gemischen Oxydation zu Manganisalz beobachtet, die bei gewöhnlicher Temp. mit meßbarer, beim Erwärmen mit größerer Geschwindigkeit erfolgt. Fügt man nun 10 ccm HCl (1 : 1) zu u. erhitzt weiter, so entfärbt sich die Lsg. rasch u. nimmt wieder die ursprüngliche Färbung des Chromats an. Der Prozeß verläuft also in umgekehrter Richtung. Dies erklärt sich daraus, daß alle kondensierten Phosphorsäuren unter der katalyt. Wrkg. von $H^{\cdot}$-Ionen rasch H_2O aufnehmen u. in Orthophosphorsäure übergehen. Diese vermag jedoch nicht zu verhindern, daß das Potential Mn^{III}/Mn^{II} sogar positiver wird als die Potentiale $Cr^{V,\,IV}/Cr^{III}$ u. der Oxydationsvorgang muß seine Richtung ändern. Die erneute Zugabe von Metaphosphorsäure ruft dann, so lange letztere unzers. bleibt, wieder die Bldg. von Mn^{III}-Salz hervor. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 387—88.) BLOCH.

Rudolf Lang und **Josef Zweřina**, *Über die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz durch arsenige Säure.* Es sind zahlreiche induzierte Rkk. bekannt, an denen einer oder zwei von den im Titel genannten Stoffen beteiligt sind. Die induzierte Rk. unter Beteiligung aller drei Stoffe ist noch nicht beschrieben. — Läßt man auf ein $^1/_2$-n. bis $^1/_1$-n. salz- oder schwefelsaures Gemisch einer Chromat- u. Manganosalzlsg., die hier in keinerlei Wechselwrkg. treten (vgl. vorst. Ref.), Arsenitlsg. einwirken, so wird das Chromat von Arsenit reduziert, gleichzeitig findet jedoch auch eine Oxydation des Mn^{II}-Salzes zu Mn^{III}-Salz statt, was man an dem Braunwerden der Lsg. erkennt. Der Chromsäure fällt hierbei die Rolle des Aktors, der arsenigen Säure die des Induktors u. dem Manganosalz die des Akzeptors zu. Der Induktionsfaktor — das Verhältnis der umgesetzten Äquivalente des Akzeptors zu

den umgesetzten Äquivalenten des Induktors $\frac{\text{ccm } {}^1/_{10}\text{-n. } Mn^{III}}{\text{ccm } {}^1/_{10}\text{-n. } As_2O_3}$ — ist berechenbar, da ccm $^1/_{10}$-n. Mn^{III} = ccm $^1/_{10}$-n. $K_2Cr_2O_7$ — ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3 — ccm $^1/_{10}$-n. $FeSO_4$. Er beträgt zu Beginn der Rk. 0,5 u. daraus würde nach MANCHOT die Oxydation des Arsenits mit Chromsäure über sechswertiges As $[I_1 = 5 + 0{,}5(5-3) = 6]$ führen, während nach LUTHER das intermediäre Aktoroxyd vierwertiges Cr $\left[A_i = \frac{(0{,}5 \cdot 6) + 3}{0{,}5 + 1} = 4\right]$ wäre. Zugunsten der LUTHERschen Auffassung spricht — abgesehen von anderen Erwägungen — der Umstand, daß Chromsäure der spezifische, nicht ersetzbare Bestandteil der Rk. ist. Dagegen kann der Induktor durch Sb^{III}-Salz oder Oxalsäure vertreten werden. Auch der Akzeptor kann ersetzt werden, z. B. durch Vanadylsalz. — Die untersuchte Rk. spielt sich demnach in 2 Hauptphasen ab:

$$Cr^{VI} + As^{III} = Cr^{IV} + As^{V}; \quad Cr^{IV} + Mn^{II} = Cr^{III} + Mn^{III}.$$

Die prakt. Bedeutung der Rk. liegt in ihrer Anwendbarkeit zur Lsg. maßanalyt. Aufgaben. Die Rk. kann als Schulbeispiel einer induzierten Oxydations-Red.-Rk. gelten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170.** 389—96. Brünn, Dtsche. Techn. Hochsch.) BLOCH.

G. Tammann und **A. Sworykin**, *Zur Dynamik der Reduktion durch Kohle.* Die Red. von Metalloxyden durch Kohle findet weit unter den FF. der Oxyde statt. Stürm. wird die Red. nur bei exothermer Rk. u. wenn der O_2-Druck über dem Oxyde erst einen gewissen kleinen Wert erhält bei einer Temp., die über der Temp. des Beginns der Kohleverbrennung liegt. Die Red. des MnO_2 durch Kohle beginnt bei der Temp. des Beginns ihrer Verbrennung. Die Red. des Fe_2O_3 durch Kohle ist eine stark endotherme Rk. Die Red. verläuft aber nicht in einem Zuge von Fe_2O_3 bis zum Fe. sondern in mehreren Abschnitten. Bei mindestens 670° tritt eine geringe Verzögerung auf den Erhitzungskurven auf. Nach der ersten Verzögerung, nach dem Auftreten des Knickes, wächst die Temp. weiter an, um dann zu fallen, weil kurz vor dem Maximum eine zweite Rk. einsetzt. Auf den Erhitzungskurven von *CoO* findet sich entweder ein Sinken der Temp. nach Eintritt der Rk. oder ein Haltepunkt. Auch *CdO* wurde untersucht. Die Erhitzungskurven von Ni_2O_3 u. *NiO* mit Kohle lassen keinen therm. Effekt erkennen, ebenso ist es mit *PbO* u. SnO_2. Die endothermen Redd. der Oxyde Fe_3O_4, NiO, PbO u. SnO_2 verlaufen also langsam in einem großen Temp.-Bereich. Die Geschwindigkeit der Red. der anderen Oxyde ist so groß, daß sie nur durch den Wärmefluß reguliert wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170.** 62—70. Göttingen, Univ.) WILKE.

Prafulla Chandra Rây und **Nirmalendunath Rây**, *Über eine neue Reihe von Doppelsulfaten der Kupfer-Magnesiumgruppe und der Sulfoniumbasen.* II. (I. vgl. C. **1927.** II. 403.) Durch Mischung der Lsgg. von Sulfaten 2-wertiger Metalle u. *Trimethylammoniumsulfat* im Verhältnis 1 Mol. Metallsulfat : 2 Moll. Trimethylammoniumsulfat u. Einengen wurden eine Reihe krystalliner Doppelsulfate hergestellt, die außer bei Co u. Ni die allgemeine Zus. (I) $Me''SO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$ besitzen. Bei Co u. Ni krystallisieren zuerst Doppelsulfate der Zus. (II) $2\,Me''SO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 11\,H_2O$ oder Gemische vom Typ I u. II, später Salze vom 1. Typus. Die Trimethylammoniumdoppelsulfate unterscheiden sich von den entsprechenden Triäthylverbb. durch ihre Krystallform (Platten), ihre größere Stabilität u. geringere Hygroskopizität u. ihre geringe Löslichkeit in A. Ll. in W. Aus den konz. wss. Lsgg. fällt A. im allgemeinen Heptahydrate, bei Co ein Hexahydrat, bei Ni das ursprüngliche Doppelsulfat aus.

Versuche. $FeSO_4 \cdot \{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$ u. durch Behandlung der konz. wss. Lsg. mit A. weißes krystallines $FeSO_4 \cdot \{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$. — $ZnSO_4\{(CH_3)_3S\}_2 \cdot SO_4 \cdot 8\,H_2O$, weiß u. $ZnSO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$, fein verteilte, weiße, krystalline Verb. — $CdSO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$, weiß u. $ZnSO_4 \cdot \{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$, weißer, krystalliner Nd. — $MgSO_4 \cdot \{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$, durchsichtig, krystallin, u. $MgSO_4 \cdot \{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$, weiß. — $CuSO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$ u. $CuSO_4 \cdot \{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$, blaue, krystalline Verbb. — $MnSO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$ u. $MnSO_4 \cdot \{(CH_3)_3S\}_2 \cdot SO_4 \cdot 7\,H_2O$, schwach rosa. — Bei Ni war bei der 1. Krystallisation Ni : SO_4 = 2 : 3, die späteren Krystallisationen hatten die Zus. $NiSO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$, grün. — Bei Co zeigte die 1. Krystallisation unbestimmte Zus., die späteren entsprachen der Formel $CoSO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$; aus der konz. wss. Lsg. fällt A. $CoSO_4 \cdot \{(CH_3)_3S\}_2 \cdot SO_4 \cdot 6\,H_2O$. — Die Stabilität der Doppelsulfate beim Erhitzen ist verschieden. Aus dem Cd-Salz können bei 115° fast 7 Moll. W. zugleich mit Spuren der organ. Komponente ausgetrieben werden; das Mg-Salz verliert bei 115° 8 Moll. W. u. entspricht

dann annähernd der Formel $MgSO_4\{(CH_3)_3S\}_2SO_4$. Bei höheren Tempp. tritt kontinuierliche Gewichtsabnahme u. Geruch nach Methylsulfid auf. (Journ. Indian chem. Soc. **5**. 69—72. Calcutta, Univ.) KRÜGER.

H. Remy und **L. Pellens**, *Über Chlorokomplexsalze des Wismuts.* (Vgl. REMY, C. **1926**. I. 37.) Zum Studium der Frage, weshalb die verschiedenen Stoffe als Zentralatome ganz bestimmte Koordinationszahlen bevorzugen, werden die Bldg.-Energien einfach gebauter Komplexe, wie z. B. der Halogenokomplexe, herangezogen. Für die Berechnung dieser Bldg.-Energien scheinen die von V. M. GOLDSCHMIDT (C. **1927**. II. 2) aus krystallograph. Messungen abgeleiteten Ionenradien eine zuverlässige Grundlage zu bilden. Für die Beständigkeit solcher Komplexe im Krystallgitter kommt außer der Bldg.-Energie des Komplexes noch der Einfluß des mit dem Komplexion zusammentretenden Ionenpartners in Betracht. Um den Einfluß des letzteren in den Hintergrund treten zu lassen, werden möglichst großvolumige Komplexionen (Kationen) gewählt, als solche organ. substituierte Ammoniumionen. Berechnet man unter Zugrundelegung des COULOMBschen Gesetzes u. der GOLDSCHMIDTschen Ionenradien die Bldg.-Energien für *Chloroferriat*-Ionen, so ergeben sich die Tetrachloroferriationen als die stabilsten. In der Tat waren alle von REMY u. ROTHE (C. **1927**. I. 2290) untersuchten organ. substituierten Ammoniumbasen zur Bldg. von *Tetrachloroferriaten* $M^I[FeX_4]$ befähigt. — Bei *Wismut* sollten auf Grund der Energieberechnungen Verbb. mit der Koordinationszahl 5, also *Pentachlorobismutiate*, besonders stabil sein. In der Tat hat sich die Erwartung, daß Bi in den Chlorokomplexsalzen mit organ. substituierten Kationen die Koordinationszahl 5 bevorzugt, bestätigt. — Außer Pentachloro- wurden auch einzelne Tetra- u. Hexachloroverbb. erhalten. Häufig ergeben sich Chlorobismutiate komplizierterer Zus. Diese lassen sich als mehrkernige Komplexsalze deuten oder aber, wenigstens formal, als Doppelsalze einkerniger Komplexsalze. Bei dieser Formulierung liegt auch solchen komplizierteren Verbb. immer wieder die Pentachlorogruppe zugrunde. Weiter sind noch Heptachloroverbb. (in bemerkenswert großer Zahl) u. Enneaverbb. isoliert worden. — Wir sind auf dem Wege, die Existenzfähigkeit u. Zus. von Komplexverbb. auf Grund der Kenntnis der Atom- bzw. Ionenradien im voraus angeben zu können.

Zur Herst. der Komplexsalze wurden die salzsauren Ammoniumbasen u. $BiCl_3$, in wenig W. bzw. HCl gel., in verschiedenen Molekularverhältnissen zusammengebracht u. das Chlorobismutiat aus salzsäurehaltigem W. umkrystallisiert. — *Methylammoniumenneachlorodibismutiat*, $[CH_3 \cdot NH_3]_3[Bi_2Cl_9]$; wl. Nadeln; F. 302°. — *Methylammoniumhendekachlorodibismutiat*, $[CH_3 \cdot NH_3]_5[Bi_2Cl_{11}]$; zers. sich von 240° an langsam. — *Methylammoniumheptachlorobismutiat*, $[CH_3 \cdot NH_3]_4[BiCl_7]$; erweicht von 210° an u. schm. unter gleichzeitiger Zers. — *Dimethylammoniumpentachlorobismutiat*, $[(CH_3)_2NH_2]_2[BiCl_5]$; mit A. gefällt; F. 228°. — *Dimethylammoniumheptachlorobismutiat*, $[(CH_3)_2NH_2]_4[BiCl_7]$; säulenförmige Krystalle, F. 208°. — *Trimethylammoniumenneachlorodibismutiat*, $[(CH_3)_3NH]_3[Bi_2Cl_9]$; wl. Kryställchen; erweichen bei 264°, schm. unscharf bei 284°. — *Trimethylammoniumhexachlorobismutiat*, $[(CH_3)_3NH]_3[BiCl_6]$; schm. unscharf bei etwa 272°. — *Tetramethylammoniumtetradekachlorotribismutiat*, $[(CH_3)_4N]_5[Bi_3Cl_{14}]$; mkr. sechsseitige Blättchen, F. 286° (Zers.). — *Äthylammoniumtetrachlorobismutiat*, $[C_2H_5 \cdot NH_3][BiCl_4]$; Nädelchen, F. 158°. — *Äthylammoniumpentachlorobismutiat*, $[C_2H_5 \cdot NH_3]_2[BiCl_5]$; dünne Säulen; F. 268°. — *Äthylammoniumhexachlorobismutiat*, $[C_2H_5 \cdot NH_3]_3[BiCl_6]$; säulenförmige Krystalle, F. 239°. — *Äthylammoniumheptachlorobismutiat*, $[C_2H_5 \cdot NH_2][BiCl_7]$; dünne Säulen; F. 199°. — *Propylammoniumtetrachlorobismutiat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3][BiCl_4]$; Nadeln, F. 157°; wird beim Eintragen in $^2/_1$-n. H_2SO_4 oder HNO_3 sofort teilweise hydrolyt. gespalten unter Abscheidung von BiOCl, dagegen vollständig l. in $^2/_1$-n. HCl. — *Propylammoniumpentachlorobismutiat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_2[BiCl_5]$, quadrat. Blättchen, F. 243°. — *Propylammoniumheptachlorbismutiat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_4[BiCl_7]$; säulenförmige Krystalle, F. 170°. — *Butylammoniumpentachlorobismutiat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2[BiCl_5]$; glimmerartige, zuweilen quadrat. Blättchen; F. 225°. — *Butylammoniumenneachlorobismutiat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_6 \cdot [BiCl_9]$; F. 180°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 862—68. Hamburg, Chem. Staatsinst. Univ.) BLOCH.

C. Eichner, *Über die Zersetzung der Vanadylsulfate bei hoher Temperatur.* In Verfolg einer Arbeit von AUGER (C. **1921**. III. 1346) u. im Gegensatz zu den Vermutungen von ROSENHEIM u. HSIN YÜ MONG (C. **1927**. I. 337) stellt Vf. fest, daß sich vierwertiges *Vanadium* in schwefelsaurer Lsg. beim Erhitzen oxydiert u. daß sich andererseits fünfwertiges V reduziert bis zum Gleichgewicht. Bei längerem Erhitzen fällt

das meiste V als $VOSO_4$ aus. Das Gleichgewicht wird hierdurch gestört, stellt sich aber in der Lsg. von neuem her. Das Auftreten des dreiwertigen V in den Verss. von ROSENHEIM u. HSIN YÜ MONG erklärt sich durch die Verwendung von NH_4VO_3 statt des reinen V_2O_5, da sich dann zunächst Ammoniumsulfat bildet, dessen Zers. die Red. zum dreiwertigen V bewirkt. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1200—02.) SÖRENSEN.

N. Jefremow und **A. Rosenberg**, *Verfahren zum Niederschlagen von Vanadinsäure auf Faserasbest.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 701—14. — C. **1927**. II. 1994.) ROLL.

Gulbrand Lunde, *Über die Oxyde der edlen Metalle.* Die Zahl der mit Sicherheit in reinem Zustande dargestellten Platinmetalloxyde ist nicht groß. Wir kennen PdO, (PtO), PtO_3, Rh_2O_3, IrO_2, RuO_2, RuO_4, OsO_2 u. OsO_4. Von diesen kennen wir die Krystallstruktur nur von den Verbb. PdO, Rh_2O_3, IrO_2, RuO_2 u. OsO_2; die 3 letzteren sind isomorph. (Metall-Wirtschaft **7**. 417—18. Oslo, Univ.) WILKE.

Handbuch der anorganischen Chemie in 4 Bänden. Hrsg. von **Richard Abegg, Friedrich Auerbach** u. **Ivan Koppel**. Bd. 4, Abt. 3, Tl. 1. Leipzig: S. Hirzel 1928. 4°. 4. 3. 1. Die Elemente d. achten Gruppe d. period. Systems. Tl. 1. Die Edelgase von **Eugen Rabinowitsch**. Aus Abeggs Handbuch d. anorgan. Chemie. Bd. 4, Abt. 3, Tl. 1. Hrsg. v. **I. Koppel**. (XII, 522 S.) M. 45.—; Lw. M. 48.—.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Edward H. Kraus, *Paul Heinrich von Groth.* Übersicht über Leben u. wissenschaftliche Tätigkeit. (Science **67**. 150—52. Michigan, Univ.) KLEMM.

P. W. Bridgman, *Die Linearkompressibilität von dreizehn natürlichen Krystallen.* Die Linearkompressibilität von Mineralien wurde bei 30 u. 75° in verschiedenen Achsenrichtungen gemessen u. die Volumkompressibilität berechnet. Krystallisierter Granat hat eine geringere Kompressibilität (k) als dichter. Beryll hat parallel der hexagonalen Achse einen negativen Temp.-Koeffizienten von k. Bei Quarz wechselt k bei verschiedenen Vorkk. in meßbarer Weise. Topas zeigt ebenfalls einen stark negativen Temp.-Koeffizienten für k in der C-Richtung. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] **15**. 287—96. Cambridge Mass., Harvard Univ.) ENSZLIN.

Gerald R. Mac Carthy, *Ein ungewöhnlicher Quarzkrystall von Grassy Creek. N. C.* Beschreibung eines Quarzkrystalls mit merkwürdigen noch nie festgestellten Trapezoederflächen. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 29—32.) ENSZLIN.

F. Heide, *Über eine hydrothermale Paragenesis von Quarz und Arsenmineralien im veränderten Quarzporphyr vom Saubach i. V. und über einige Eigenschaften des Pharmakosiderits und des Symplesits.* Besprechung des Zusammenhangs der Zwillingsbildungen beim Quarz mit der Bildungstemp. Die hydrothermalen Quarze auf dieser Lagerstätte sind unter 575° gebildet. Die Paragenesis mit den As-Mineralien weist auf eine obere Temp.-Grenze von etwa 200° hin. Der *Pharmakosiderit* verliert bis 233° ± 1° etwa 5 Mol W., welches zeolith. gebunden ist u. wieder in das Gitter durch Wässerung eintreten kann. Bei 233° tritt Zers. ein. Der Rest des W. ist chem. gebunden u. entweicht bis 291°. Beim Behandeln mit Laugen u. Säuren treten infolge beginnender Zers. Farbänderungen ein. Über 200° ist er auch gegen W. unbeständig. Der *Symplesit* nimmt infolge Oxydation des Fe^{II} zu Fe^{III} Blauschwarzfärbung an, die auch künstlich durch H_2O_2 hervorgerufen werden kann. KOH wirkt zersetzend. *Skorodit* reagiert gegen KOH u. HCl ähnlich wie Symplesit. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 33—90. Göttingen.) ENSZLIN.

Felix Machatschki, *Über die Krystallgestalt des Magnesiumwolframates.* Das *Magnesiumwolframat* ($MgWO_4$) ist monoklin prismat. mit a : b : c = 0,8263 : 1 : 0,8703 u. β = 89° 40′. Vergleich der Achsenverhältnisse mit denen von Hübnerit u. Wolframit. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 163—65. Göttingen, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZ.

Ichizo Suganuma, *Über die Zusammensetzung und den Ursprung einiger Mineralien aus den heißen Quellen und ihrer Umgebung in Japan.* I. u. II. Mitt. I. *Der Akita Hokutolit.* Der *Akita Hokutolit* besteht hauptsächlich aus $BaSO_4$ u. $PbSO_4$ u. ist eine isomorphe Mischung dieser beiden. Er unterscheidet sich von dem Taiwan-Hokutolit durch das weite Schwanken seines Gehaltes an $BaSO_4$ u. $PbSO_4$. $BaSO_4$ ist immer vorherrschend. Er ist weiß bis gelblich, während letzterer braune Farbe besitzt, auch hat er einen höheren Geh. an seltenen Erden u. eine Radioaktivität hervorgerufen durch Elemente

der Th- u. Ra-Gruppe. Die braune Farbe wird der Ggw. von PbS_5O_6 u. FeS_5O_6 zugeschrieben. Qualitativ wurden festgestellt Ca, Sr, Mg, Al, Fe, Ti, Zr, Th, Ce, La, Pd u. Nd, Ra, Rn, Po. Er bildet sich bei 40° unter Mitwrkg. von Cyanophyceen. Der Geh. an $PbSO_4$ steigt mit der Entfernung von der Quelle. Zus. eines weißen Sinters. 6,45 PbO, 55,33 BaO, 0,11 SrO, 0,34 CaO, 0,25 MgO, 0,43 Fe_2O_3 (Ce_2O_3, ThO_2 usw.), 0,53 Al_2O_3, 0 K_2O u. Na_2O 4,61 SiO_2, 31,43 SO_3, (0,01) As_2O_5. Der Geh. an PbO schwankt zwischen 4,61 u. 15,04%. Das W. der Quelle ist stark sauer, es enthält 0,0011 $BaSO_4$, 0,0009 $PbSO_4$, 0,1832 $FeSO_4$, 0,861 $Al_2(SO_4)_3$, 0,0033 $CaCl_2$, 0,0581 $MgCl_2$, 0,0027 $AsCl_3$, 0,0752 KCl, 0,1121 NaCl, 0,0003 NH_4Cl, 2,5497 HCl, 0,4247 H_2SO_4, 0,3436 H_2SiO_3 u. Spuren von H_3BO_3 u. $ZrCl_4$. — II. *Zusammensetzung und Ursprung der löslichen Sulfate in der Umgebung einer Schwefelquelle.* Die Gase der Schwefelquelle (Wasserdampf, H_2S u. CO_2) wirken auf die Andesite u. Tone ein. Dabei entsteht *Almogen* ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16\,H_2O$), *Halotrichit* ($Al_2(SO_4)_3 \cdot FeSO_4 \cdot 24\,H_2O$), *Melanterit* ($FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) u. *Pyrit* u. zwar die ersteren durch Einw. von H_2SO_4 aus dem oxydierten H_2S auf die Gesteine bei Luftzutritt u. letzterer bei Luftabschluß. (Bull. chem. Soc. Japan **3**. 69—73. 73—76. Tokyo, The first Higher School.) ENSZLIN.

Victor T. Allen, *Anauxit von der Ione Formation Californiens.* Das Mineral, welches unter dem Namen *Jonit* beschrieben war, bildet einen Hauptbestandteil der Ioneformation Kaliforniens. Der Ionit ist ident. mit dem *Anauxit* von Bilin u. wahrscheinlich aus Biotit oder Chlorit durch Verlust von MgO, CaO, FeO u. Alkalien entstanden. Es hat die Zus. $2\,Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot 5\,H_2O$. Er ist monoklin mit der Lichtbrechung $\alpha = 1{,}559$, $\beta = 1{,}564$ u. $\gamma = 1{,}564$. Das Röntgendiagramm ist dasselbe wie das des Anauxits von Bilin. (Amer. Mineralogist **13**. 145—52.) ENSZLIN.

Clarence S. Ross und **William F. Foshag**, *Anauxit, eine Mineralart, auf Grund von Material von Bilin, Tschechoslovakei.* Analysen des durch thermale Verwitterung in *Anauxit* übergegangenen Augits u. Glimmers aus dem Basalt von Bilin. Der Anauxit aus dem Augit hat die Zus. $Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, während für den Anauxit aus Glimmer die Zus. weniger scharf ist. Er ist weiß mit der Lichtbrechung $\alpha = 1{,}559$, $\beta = 1{,}564$ u. $\gamma = 1{,}565$. Härte 2,5, D. 2,524. (Amer. Mineralogist **13**. 153—55.) ENSZLIN.

—, *Antamokit. Ein neues Tellurid von den Philippinen.* Der *Antamokit*, ein neues Gold-Silber-Tellurid bildet zusammen mit Quarz, Pyrit, Fahlerz, Calaverit u. Kupferkies die Spaltenfüllung eines Andesits auf den Philippinen. Seinen Namen hat er nach der Stadt Antamok, in deren Nähe er gefunden wurde. Er läßt sich durch HNO_3, $HgCl_2$ u. $FeCl_3$, nicht aber durch HCl, KCN u. KOH ätzen u. besteht aus viel Au u. Te u. wenig Ag. (Engin. Mining Journ. **125**. 616.) ENSZLIN.

T. V. M. Rao, *Eine Untersuchung über Bauxit.* Der Laterisierungsprozeß kommt durch eine Einw. von Alkalicarbonaten auf die Al-Silicate der Gesteine zustande, wobei sich Al-Carbonat bilden soll, das sofort in wasserhaltiges Al_2O_3 zerfällt, sich als Bauxit absetzt u. mit den unzersetzten Mineralien des Gesteins die Laterite bildet. Der Bauxit ist ein definiertes Mineral mit der Zus. $Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$. Aus diesem bildet sich durch weitere Wasseraufnahme der Gibbsit, der ebenfalls in Lateriten angetroffen wird, während Diaspor nie in Lateriten anzutreffen ist. Feldspat, Glimmer, Cyanit, Turmalin, Hämatit, Fe_3O_4, Limonit, FeS_2, Ilmenit, Rutil, Anatas u. Sphen sind in den Lateriten zu finden. Die Laterisierung wurde künstlich durchgeführt u. die Apparate beschrieben. (Mineral. Magazine **21**. 407—30. Imp. Coll. of Sc. and Technol. London.) ENSZLIN.

Josef Krenner, *Mineralogische Mitteilungen aus Ungarn. 2. Beitrag zur näheren Kenntnis des Felsöbanyits. 3. Inesit von Nagybanya. 4. Scheelit von Csiklova.* (1. vgl. C. **1928**. I. 481.) Opt. u. krystallograph. Unters. der Mineralien. (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. **1928**. 138—42. Budapest.) ENSZLIN.

C. Palache, **L. H. Bauer** und **H. Berman**, *Larsenit und Calcium-Larsenit, neue Glieder der Chrysolitgruppe von Franklin, New Jersey.* Vorl. Mitt. *Larsenit* ist ein Blei-Zink-Orthosilicat der Zus. $PbO \cdot ZnO \cdot SiO_2$ u. führt seinen Namen zu Ehren des Prof. LARSEN. Das andere Mineral, der *Ca-Larsenit*, ebenfalls zur Chrysolitgruppe gehörig, hat die Zus. $(Pb,Ca)O \cdot ZnO \cdot SiO_2$, wobei etwa die Hälfte des PbO durch CaO ersetzt ist. Der Larsenit ist orthorhomb., weiß durchscheinend. D. 5,90. Lichtbrechung $\alpha = 1{,}92$, $\beta = 1{,}95$ u. $\gamma = 1{,}96$ je $\pm 0{,}01$. Der Ca-Larsenit ist weiß, opak. D. 4,421, Lichtbrechung $\alpha = 1{,}760$—$1{,}762$, $\beta = 1{,}769$—$1{,}770$ u. $\gamma = 1{,}709$—$1{,}774$. (Amer. Mineralogist **13**. 142—44.) ENSZLIN.

L. J. Spencer, *Potarit, ein neues Mineral, entdeckt von dem verstorbenen Sir John Harrison in British Guyana. Potarit* von den Diamantwäschereien vom Potarofluß

ist eine definierte Pd-Hg-Verb. der Zus. PdHg u. krystallisiert kub. D. 15,0—16,1. Härte 3,5. Er ist l. in HNO_3 zu einer braunen Lsg. Das Hg kann im geschlossenen Rohr nur ganz langsam bei etwa 1400° ausgetrieben werden, wodurch die D. bedeutend abnimmt, welche erheblich höher ist als die D. der einzelnen Komponenten. Das *Allopalladium* von British Guiana ist Potarit, während das ursprüngliche *Allopalladium* oder *Selenpalladium* aus dem Harz wahrscheinlich gewöhnliches kub. Pd darstellt, welches durch Selenide verunreinigt ist. Das vermutete Bestehen einer hexagonalen Modifikation von Pd wird stark angezweifelt. (Mineral. Magazine **21**. 397 bis 406.) Enszlin.

G. Berg, *Die neuen großen Platinvorkommen in Südafrika.* Im sog. Bushveld befindet sich ein gewaltiges Massiv von Eruptivgesteinen. Hier geht das über weite Gebiete ausgebreitete Gestein von seiner oberen nach seiner unteren Grenze hin ganz allmählich aus einem granit. Gestein in ein Noritgestein über. Einzelne besonders reiche Gesteinpartien wechseln mit anderen tauben oder ganz armen. Es folgt dann eine Beschreibung der Vorkommen. Das Pt ist an etwas As gebunden. Das Roh-Pt enthält nach der Abröstung des As: 98,3% Pt, nur 1% Ir + Os, 0,3% Rh, 0,4% Pd u. gar kein Fe. Am ausgedehntesten kommt das Pt im Merensky-Reef vor, für das noch keine rationelle Ausbeutung gefunden worden ist. (Metall-Wirtschaft **7**. 409—11. Berlin.) Wilke.

Walter Zwanzig, *Die Zechsteinsalzlagerstätte im oberen Allertale bei Wefensleben-Belsdorf.* Fortsetzung der Arbeiten (vgl. C. **1928**. I. 1642) über die Tektonik des Allertals u. seiner Salzlagerstätte. Beschreibung der Mineralien. (Kali **22**. 62—66. 76—77. 92—94.) Enszlin.

P. K. Ghosh, *Über die biotithaltigen Grünsteine und über einen rhyolitischen Bimsstein in dem Kontakthof des Falmouth-Granits.* (Mineral. Magazine **21**. 436—39.) Ensz.

A. O. Woodford, *Die San Quintin Vulkangebiete, Nieder-Californien.* Beschreibung der tertiären u. nachtertiären Basalte u. ihrer Mineralien. (Amer. Journ. Science [Silliman] [5] **15**. 337—45. Claremont, Calif. Pomona College.) Enszlin.

F. Egger und **Karl Franz Schmitt**, *Beiträge zur Zusammensetzung der Mineralquellen in Berg-Cannstatt.* I. Mitt. Angabe von neuen Analysen für den Berger Sprudel, den Cannstatter Wilhelmsbrunnen u. für die Inselquelle mit Bemerkungen über die Temp. u. Schüttungsmenge mit Vergleichen zu früheren Beatst. Das Erdbeben am 10. Nov. 1911 hat vorübergehende starke Schwankungen in dem CO_2-Geh. des W. hervorgerufen, welcher nach dem Erdbeben auf die Hälfte herabsank (0,638 g gegen 1,282 g) aber im Nov. 1912 seinen n. Wert wieder erreichte. (Jahreshefte d. Vereins f. vaterländ. Naturkunde i. Württemberg **83** [1927]. 8 Seiten Sep.) Enszlin.

D. Organische Chemie.

A. Nekrassow, *Über die Einwirkung des Bromcyans auf Acetylendimagnesiumdibromid.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 915—19. — C. **1927**. II. 2275.) Röll.

Yoshio Tanaka und **Tsutomu Kuwata**, *Über die Darstellung von Tetraäthylblei.* Tetraäthylblei wird aus C_2H_5MgCl u. $PbCl_2$ mit guter Ausbeute hergestellt; das im Rohprod. in beträchtlicher Menge enthaltene Triäthylblei wird mit Luft oder O in Ggw. von verd. HCl, wobei Tetraäthylblei nicht angegriffen wird, in $(C_2H_5)_3PbCl$ übergeführt u. dieses mit C_2H_5MgCl zu Tetraäthylblei umgesetzt. Zur Darst. von C_2H_5MgCl benutzt Vf. als Anfangskatalysator C_2H_5MgJ, das sich auf Zusatz von C_2H_5J u. J zu Mg sofort bildet, das dann entstehende C_2H_5MgCl wirkt selbst katalyt. weiter.

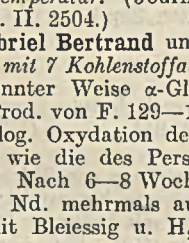
Versuche. Zur Darst. von *Äthylmagnesiumchlorid* wird gepulvertes Mg erst mit wenigen Tropfen einer äth. Lsg. von Äthyljodid u. Jod u. dann unter kräftigem Rühren unterhalb 5° mit Äthylchlorid in Ä. versetzt. Ausbeute 99,2%. — *Tetraäthylblei* wird durch Umsetzung von C_2H_5MgCl in absol. Ä. mit trockenem $PbCl_2$ unter starkem Rühren unterhalb 5° mit 75% Ausbeute (auf C_2H_5Cl bezogen) erhalten. Aus dem grünlichgelben Rohprod. fällt an der Luft ein gelber Nd. aus [Gemisch von $(C_2H_5)_6Pb_2O$ u. PbO_2], der mit HCl ein Gemisch von $(C_2H_5)_3PbCl$ u. $PbCl_2$ ergibt. Zur Reinigung wird das Rohprod. in äth. Lsg. in Ggw. von verd. HCl mit Luft oder O bis zum Verschwinden der Gelbfärbung behandelt. Nach Abdunsten des Ä. hinterbleiben reines farbloses Tetraäthylblei u. krystallin. *Triäthylbleichlorid*, das bei 170° sich in Tetraäthylblei, $PbCl_2$ u. KW-stoffe, wohl nach $2\,(C_2H_5)_3PbCl = Pb(C_2H_5)_4 + PbCl_2 + C_2H_4 + C_2H_6$, zers.; durch Behandlung mit C_2H_5MgCl wird es mit 95% Ausbeute in $Pb(C_2H_5)_4$ ver-

wandelt. Die Ausbeute an reinem Tetraäthylblei erreicht so 74% (auf C_2H_5Cl bezogen). — $Pb(C_2H_5)_4$ ist eine farblose Fl. von unangenehmem Geruch. Verbrennt mit langer Flamme unter Entw. weißer PbO-Dämpfe. Kp.$_{11}$ 81,6—82,0°; Kp.$_{13}$ 85,4—85,7°; D.$^{18}{}_{4\,vac.}$ 1,6600; n_D^{18} = 1,5206. Zersetzt sich gegen 400° unter Abscheidung von metall. Pb. Wird auch bei gewöhnlicher Temp. an der Luft, besonders schnell im Sonnenlicht, trübe; die zers. Fl. reagiert alkal. u. gibt mit HCl Triäthylbleichlorid. (Aeronautical Research Institute, Tokyo Imp. Univ. 2 [1927]. Nr. 15. 9 Seiten Sep.) RADT.

Marthe Montagne, *Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf einige fette Dialkylamide.* (Vgl. C. **1926**. II. 1262.) Vf. hat schon l. c. angedeutet, daß bei der Einw. von CH_3MgJ auf *N-Diäthylbutyramid* neben dem 2-Methyl-2-diäthylaminopentan eine um CH_2 reichere tertiäre Base entsteht. Diese verdankt ihre Bldg. der Mitwrkg. von freiem CH_3J u. wird ausschließlich u. mit guter Ausbeute erhalten, wenn man aus der CH_3MgJ-Lsg. nach Zusatz von Bzl. den Ä. abdest., je 1 Mol. Amid u. CH_3J zugibt u. erhitzt. Die neue Base ist eine bewegliche Fl. von Kp.$_{16}$ 81°. *Pikrat*, F. 78°. *Perchlorat*, F. 154°, zur Reinigung der Base besonders geeignet. *Chloroaurat*, F. 84°. *Chloroplatinat*, F. 199°. Das Hydrochlorid zerfällt bei 170—180° quantitativ in $NH(C_2H_5)_2$, HCl u. *3-Methylhexen-(2)*, $C_3H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$, Kp. 93—97°. Letzteres wird durch $KMnO_4 \cdot H_2SO_4$ zu Methylpropylketon oxydiert, liefert ein schwer zu reinigendes *Nitrosat* u. ein charakterist. *Nitrolanilid*, F. 122°, ident. mit einem Präparat, welches aus dem durch Dehydratisierung von 3-Methylhexanol-(2) synthetisierten KW-stoff erhalten wurde. Die daraufhin der neuen Base zu erteilende Konst. eines *3-Methyl-3-diäthylaminohexans*, $C_3H_7 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$, wurde durch Synthese aus *α,α-Methyläthyl-n-valeramid*, $C_3H_7 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, bewiesen. — Bei der Bldg. der neuen Base spielt der Ä. keine Rolle, denn in Propyläther verläuft die Rk. ebenso. Auch Austausch von CH_3 gegen N-ständiges C_2H_5 im 2-Methyl-2-diäthylaminopentan kommt nicht in Frage, denn bei der Einw. von CH_3MgJ u. CH_3J auf *N-Dimethylbutyramid* erhält man neben dem l. c. beschriebenen 2-Methyl-2-dimethylaminopentan eine andere Base, das *3-Methyl-3-dimethylaminohexan*, $C_3H_7 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. Es werden demnach 2 CH_3 aneinander gekettet. Eine Erklärung dieser Rk. kann vorläufig nicht gegeben werden. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 874—77.) LB.

G. Rasuwajew, *Kombinierte Einwirkung der Katalysatoren Nickeloxyd und Tonerde auf Lösungen substituierter Oxybernsteinsäuren unter hohem Wasserstoffdruck und hoher Temperatur.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 1071—76. — C. **1927**. II. 2504.) RÖLL.

Gabriel Bertrand und **Georges Nitzberg**, *Darstellung eines neuen reduzierenden Zuckers mit 7 Kohlenstoffatomen mittels des Sorbosebakteriums.* Vff. haben aus Glykose in bekannter Weise α-Glykoheptit dargestellt. 3 kg Glykose lieferten über 100 g reines Prod. von F. 129—130°, opt.-inakt., zu 1,70 g l. in 100 ccm 80%ig. A. von 18°. Die biolog. Oxydation des Heptits mittels Sorbosebakteriums wurde genau so ausgeführt wie die des Perseits zu Perseulose (ausführliche Beschreibung an anderer Stelle). Nach 6—8 Wochen wird die Fl. im Vakuum eingeengt u. A. zugesetzt, brauner Nd. mehrmals aus W. + A. umgefällt, Gesamtfl. im Vakuum vom A. befreit, mit Bleiessig u. H_2S gereinigt, zur Sirupdicke eingeengt. Die so erhaltene



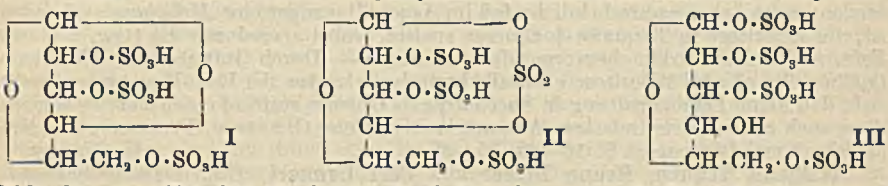
α-Glykoheptulose, $C_7H_{14}O_7$, bildet nach mehrfachem Umkrystallisieren harte Prismen von deutlich süßem Geschmack, F. 173,5°, ll. in W. 100 ccm A. von 60, 80 u. 95% lösen bei 21° 12,07, 3,35 u. 0,37 g. $[\alpha]_D^{22}$ = —67° 8′ in 10%ig. wss. Lsg. ohne Mutarotation. Red.-Vermögen = ca. 88% von dem der Glykose. *Phenylosazon*, $C_{19}H_{24}O_5N_4$, goldgelbe Nädelchen aus verd. A., F. 209—210° (bloc), ident. mit dem aus α-Glykoheptose. Der Zucker erleidet keine alkoh. Gärung. Er besitzt nach den früheren Unterss. über die biochem. Wrkg. des Sorbosebakteriums wahrscheinlich eine der beiden nebenst. Formeln. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 925—28.) LINDENBAUM.

T. Aagaard, *Über die Verwendung von Enzymen bei der Analyse von Kohlehydraten und Glucosiden.* (*Enzymatische Hydrolyse der Zucker Melezitose und Turanose.*) (Vgl.

C. 1928. I. 1646.) Die zur Herst. von Melezitose verwendete *Alhagi-Manna* gab bei der Analyse folgendes Resultat: 9,07% reduzierende Zucker, 41,52% Saccharose, ca. 25% Melezitose, 14,04% vegetabil. Bestandteile, 4,57% W., 3,39% Asche. Die daraus nach Tanret gewonnene *Melezitose* hat F. 152° u. $\alpha_D = +88° 4'$; ihre 10%ig. wss. Lsg. wird durch 45 Min. langes Erwärmen mit 1‰ig. H_2SO_4 auf dem W.-Bad zu *Turanose* ($\alpha_D = +72° 4'$ bis $+73°$) + Glucose hydrolysiert, von denen letztere durch alkoh. Gärung entfernt wird. — Die Verss. zur enzymat. Hydrolyse von Turanose werden unter Verwendung von *Turanosealkoholat* mit den Fermenten *Emulsin, Rhamnodiastase, autolysierte Oberhefe* („*Colin*"), *lufttrockene Unterhefe* („*Bridel*") u. *lufttrockene mit A. gefällte Unterhefe* ausgeführt. Nur mit der lufttrockenen Unterhefe, u. zwar mit deren α-Glucosidase, erfolgt Spaltung in Glucose + Fructose. Turanose kann also als ein α-Glucosid der Fructose betrachtet werden. — Melezitose wird durch *Invertin* „Bourquelot" u. *Sucrase* „Colin" nicht hydrolysiert; von Emulsin wird die Menge der vorhandenen reduzierenden Zucker vergrößert, ohne daß jedoch die Red.-Konstante sich einer der berechneten nähert. Auf verschiedenem Wege gewonnene Fermentauszüge aus *Aspergillus niger* werden an einer Reihe von Zuckern u. Glucosiden auf ihren Gehalt an wirksamen Fermenten geprüft u. die Resultate in Tabellenform angegeben. Melezitose wird besonders durch ein Präparat aus Aspergillus niger: „Tanret" B gespalten; im Rk.-Prod. werden neben unveränderter Melezitose Turanose, Glucose u. Fructose gefunden; es ist daher wahrscheinlich, daß im Aspergillus niger eine *Melezitase* vorhanden ist, die Melezitose in Turanose + Glucose spaltet, wobei aber durch die Ggw. weiterer Fermente Sekundärrkk. hervorgerufen werden. — Durch lufttrockene Unterhefe (α-Glucosidase) wird Melezitose ebenfalls hydrolysiert. Aus der Red.-Konstanten ergibt sich, daß keine Partialspaltung in Saccharose + Glucose stattgefunden hat; es werden denn auch neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Glucose u. Fructose gefunden. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 8. 16—20. 35—39.) W. Wolff.

Wilhelm Traube, Bruno Blaser und **Carl Grunert**, *Über Cellulose-Schwefelsäureester.* Bei der Einw. eines SO_3-haltigen Luftstroms auf gut getrocknete *Cellulose* (Filtrierpapier) werden, ohne daß Verkohlung eintritt, unter Erhaltung der äußeren Form von einer $C_6H_{10}O_5$-Gruppe 3 Mol SO_3 unter Bldg. des sauren Trisulfats der Cellulose aufgenommen nach der Gleichung (I): $[C_6H_{10}O_5] + [3SO_3] = [C_6H_7O_5(SO_3H)_3]$. Das Rk.-Prod. wurde in das neutrale K-Salz überführt, u. zwar bei Verss., wo die Cellulose nur $^1/_2$—$^3/_4$ ihres Gewichts an SO_3 absorbiert hatte, durch direktes Eintragen in stark gekühlte Kalilauge; bei reichlicherer SO_3-Beladung wurde das Rk.-Prod. in W. eingetragen, die Lsg. von nicht angegriffener Cellulose getrennt, mit soviel $Pb(OH)_2$ oder Pb-Carbonat behandelt, daß gerade eine geringe Menge Pb als Pb-Salz der Celluloseschwefelsäure gel. wird, das Pb mit H_2S gefällt u. mit KOH neutralisiert; in nicht zu verd. Lsgg. beginnt bereits vor beendigter Neutralisation die Abscheidung eines sehr feinen, flockigen, durch Zentrifugieren abtrennbaren Nd. Reinigung durch Auflösung in wenig W., ev. Behandlung mit Tierkohle u. Abkühlung auf 0°. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 100° C: S: K = 2 : 1 : 1, entsprechend der Formel $C_6H_7O_5(SO_3K)_3$ eines neutralen *K-Cellulosetrisulfats*; Ausbeute bis 65%. Dieses K-Cellulosesulfat „*A*" ist geschmacklos, auch nach der röntgenograph. Unters. amorph, zl. in w. W., zwl. in k. W. (1 Tl. in 20 Tln. W. von 0°). Auf Zusatz von KOH scheidet es sich aus der wss. Lsg. als stark gequollener Nd. aus. Unl. in A. u. anderen organ. Lösungsmm. Die wss. Lsgg. sind kolloidal; $[\alpha]_D = -5,5$ bis $-6,5°$. Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lsg. gering. Die wss. Lsgg. reagieren auch nach längerem Sieden neutral, bei längerem Erhitzen mit HCl wird jedoch allmählich quantitativ H_2SO_4 abgespalten unter Bldg. dunkler, stark red. Lsgg. Gegen Alkalien sehr beständig. $AgNO_3$ fällt die wss. Lsgg. gar nicht, Pb-Acetat schwach, Bleiessig reichlich; $BaCl_2$ gibt einen in verd. HCl l. Nd. Ein in W. wl. Salz liefert das Cellulosesulfat auch mit *Nitron*. Durch Zers. des mit Bleiessig erhaltenen *Pb-Cellulosesulfats* durch H_2S u. Eindampfen der Lsg. im Hochvakkum wird das freie *Cellulosetrisulfat* als Sirup erhalten. — Wird die nach Abscheidung des Salzes *A* verbleibende Lsg. des mit KOH neutralisierten Reaktionsprod. aus Cellulose u. SO_3 eingeengt, so scheidet sich in stark wechselnden Ausbeuten beim Abkühlen ein Salz „*B*", ebenfalls der Formel $C_6H_7O_5(SO_3K)_3$ aus, das sich von *A* durch seine größere Löslichkeit, seine Rechtsdrehung u. die 2—3-fache Kupferzahl unterscheidet; amorph. Salz *A* ist einheitlich, *B* nicht. Das Cellulosetrisulfat u. Salz *A* sind als echte Celluloseabkömmlinge zu betrachten; Cellulose daraus wieder zu gewinnen, gelang bisher nicht. Best. der elektr. Leitfähigkeit von Salz *A* ergibt Abweichungen vom Verdünnungsgesetz u. mit der Verdünnung steigenden Dispersitäts-

grad. — Cellulosetrisulfat kann die Fällung von $BaSO_4$ in salzsaurer Lsg., von PbJ_2, $AgCrO_4$, $Hg_2(CrO_4)_2$ verhindern u. ist ein sehr geeignetes Schutzkolloid für die Herst. von Metall- u. Metallsulfidsolen. In Ggw. kleiner Mengen von Kaliumcellulosetrisulfat ist der Habitus der Ausscheidung von $KClO_4$ u. Weinstein gegenüber der n. Fällung verändert. — Bei Einw. von mehr SO_3 auf Cellulose, als Gleichung (I) entspricht, entsteht zunächst immer nur das saure Trisulfat, an das sich dann — vermutlich analog der Bldg. von $H_2S_2O_7$ — noch SO_3 anlagert. Innerhalb einiger Tage geht jedoch das Reaktionsprod. in eine homogene, durchscheinende, zähe, in W. u. A. vollständig l. M. über; die bei Behandlung der wss. Lsg. mit $Pb(OH)_2$ oder Pb-Carbonat erhaltene Lsg. bleibt beim Neutralisieren mit KOH entweder ganz klar oder scheidet nur ganz geringe Mengen K-Cellulosetrisulfat ab; beim Eindampfen auf ein kleines Vol. u. Abkühlen scheidet sich ein sll. K-Salz mit C : S : K = 6 : 4 : 4 (manchmal nur 6,0 : 3,7 : 3,7, aber stets S : K = 1 : 1) aus, entsprechend der Formel $C_6H_6O_5(SO_3K)_4$ eines K-Tetrasulfats. Dies Salz ist kein Cellulosederiv. mehr, sondern bei seiner Entstehung ist unter Neubldg. einer OH-Gruppe 1 Ring im Mol. des Anhydrozuckers gesprengt u. gleichzeitig damit jedenfalls der Grad der Assoziation zwischen den ursprünglichen Moll. des Cellulosegrundkörpers aufgehoben oder stark vermindert worden. Die Entstehung eines Tetrasulfats (III) bei der Einw. von SO_3 auf einen Anhydrozucker kann man sich ebenso vorstellen wie bei *Anhydroglucose*, nämlich Aufnahme von 3 SO_3 unter



Bldg. des sauren Trisulfats (I), das sich durch Aufnahme von mehr SO_3 mehr oder weniger in Cellulosepyrosulfat verwandelt; Einschiebung von 1 Mol. des in pyrosulfatartiger Bindung angelagerten SO_3 in den Ring unter Bldg. eines cycl. neutralen Schwefelsäureesters (II); Öffnung des S-haltigen Ringes bei der Verarbeitung in wss. Lsg. Das K-Salz des Tetrasulfats zeigt erhebliches Reduktionsvermögen. — *Holz* gibt bei nicht zu starker SO_3-Beladung u. sofortiger Verarbeitung ebenfalls K-Cellulosetrisulfat A, bei mehrtägiger Einw. von stark überschüssigem SO_3 wird es ebenso wie reine Cellulose in eine in W. fast restlos l. M. verwandelt, wobei wahrscheinlich auch das Lignin mit SO_3 unter Bldg. in W. l. Verbb. reagiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 754—67. Berlin, Univ.) KRÜGER.

H. Gall und **G. Lehmann**, *Über Oxydation von Alkalicyaniden durch Permanganat.* Vff. verfolgen den Permanganatverbrauch bei der Oxydation von *KCN* durch $KMnO_4$. In Vorverss. ergab sich, daß in stark alkal. Lsg. der Permanganatverbrauch, bezogen auf die angewandte Menge KCN, ungefähr zwei Äquivalenten Sauerstoff entspricht. Die Oxydation erfordert jedoch mehrere Stunden u. ist mit umfangreichen Nebenrkk. verknüpft, so daß diese direkte Oxydation in analyt. Hinsicht, ausscheidet. Bei Zugabe von $CuSO_4$ als *Katalysator* ist dagegen in der KCN, KOH u. $KMnO_4$ enthaltenden Lsg. nach Erwärmen auf 60° in einigen Minuten ein Verbrauch von 2 Äquivalenten Sauerstoff auf ein Mol KCN festzustellen. Die KOH-Konz. kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, ohne daß eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen ist; nur bei sehr geringen KOH-Konzz. ergibt sich eine Überschreitung des theoret. Permanganatverbrauchs. Die $CuSO_4$-Konz. läßt sich bis auf ein Minimum von 0,0143 g CuO bei der Oxydation von 0,0651 g KCN ohne Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit herabdrücken; unterhalb dieser Konz. wird die Oxydation innerhalb der Versuchszeit (5 Min.) unvollständig. Aus den Verss. ergeben sich zwei Verff. zur *oxydimetr. Alkalicyanidbest.* Die eine Methode beruht auf der Oxydation bei 60°, während bei der zweiten, weniger vorteilhaften Methode sich die Oxydation in der Kälte vollzieht. Aus den reaktionskinet. Unterss. folgt, daß bei der Oxydation von Cyanid in prim. Rk. mit unmeßbarer Geschwindigkeit *Manganat* entsteht. Es stellt nicht Permanganat, sondern Manganat in alkal. Medium das stabile Oxydationsmittel dar. Der momentane Übergang von Permanganat in Manganat ist die Voraussetzung für eine analyt. brauchbare Permanganatoxydation bei Ggw. von Alkali. In allen solchen Fällen, bei denen diese Rk. nur sehr langsam stattfindet, tritt Permanganatverbrauch durch Einw. von Lauge ein (vgl. die Unters. der alkal. Oxydation von $RuCl_2$,

C. **1928.** I. 1518). Die Wrkg. des $CuSO_4$ wird durch die Annahme einer Rk. mit KCN nach dem Schema:

$$2\,CuSO_4 + 6\,KCN = Cu_2(CN)_4K_2 + 2\,K_2SO_4 + (CN)_2$$

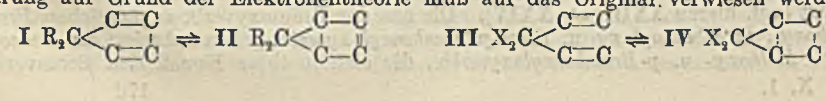
gedeutet. Das auftretende einwertige komplexe Cu-Ion wird durch Permanganat wieder zu zweiwertigem Cu oxydiert u. so als Katalysator regeneriert. Die Katalyse erfolgt also hier durch einen raschen Valenzwechsel des Katalysators. — $CuSO_4$ kann auch als Katalysator für die Darst. von *KCNO* durch Oxydation von KCN verwendet werden. Dadurch ist erwiesen, daß KCNO als Endprod. der Oxydation von KCN mit $KMnO_4$ bei Ggw. von Cu^{++} auftritt. Da KCNO leicht der Hydrolyse unterliegt, ist es zu seiner Darst. notwendig, sämtliche Faktoren, die diesen Vorgang beschleunigen, auszuschalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61.** 670—75. München, Anorgan. Lab. d. T. H.) LESZYNSKI.

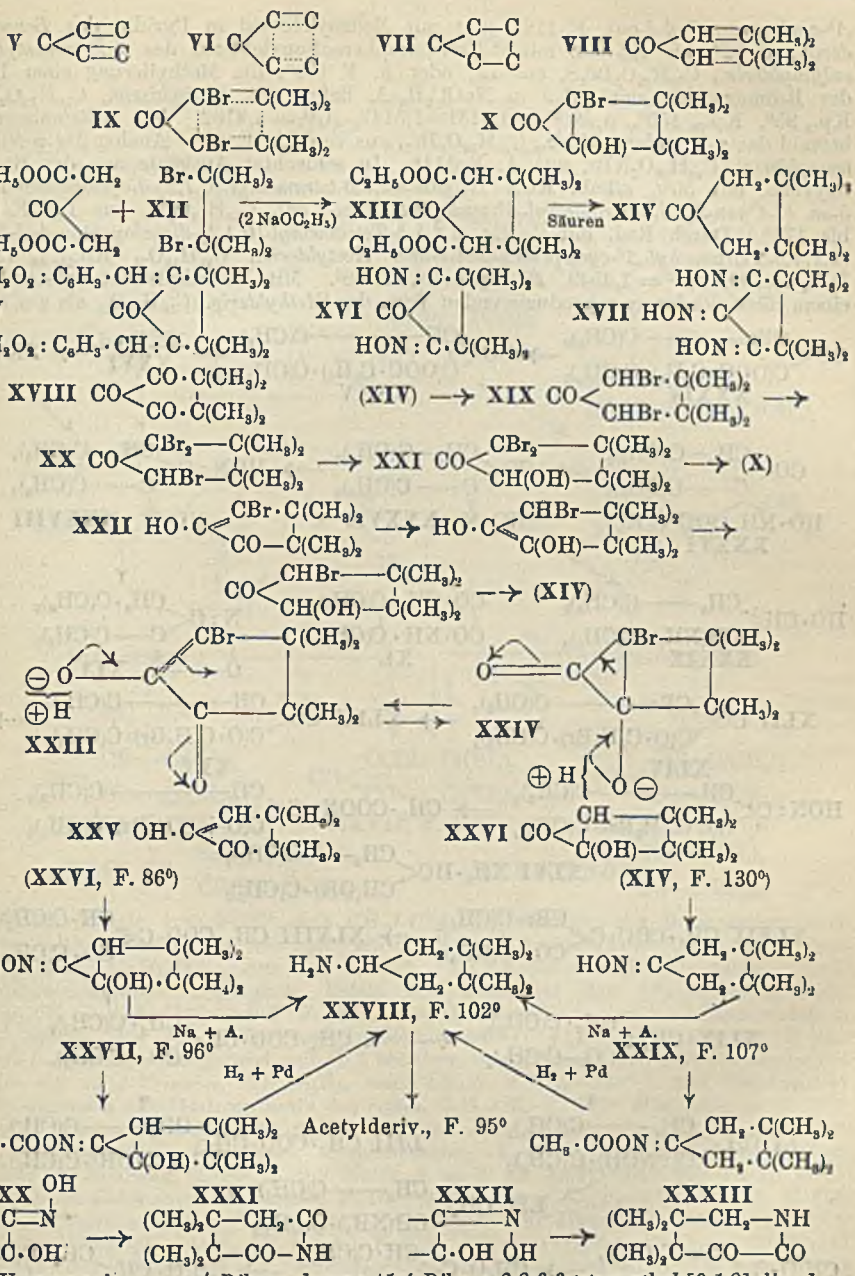
B. Ormont, *Über die elektrochemische Darstellung von Berlinerblau.* Die Darst. von *Berlinerblau* durch Elektrolyse von $K_4[Fe(CN)_6]$-Lsg. mit einer Eisenanode u. unter Verwendung von NaCl-, Na_2SO_4- u. $NaNO_3$-Lsg. als Zwischenelektrolyten wird untersucht. Die Stromausbeute ist unabhängig von der $K_4[Fe(CN)_6]$-Konz.; doch ist kleinen Konzz. der Vorzug zu geben, da große die Bldg. von l. Berlinerblau begünstigen. Das Eisen der Anode löst sich als $Fe^{\cdot\cdot}$. Bei Ggw. von NaCl findet keine Oxydation des $Fe(CN)_6''''$ zu $Fe(CN)_6'''$ statt. Die optimale NaCl-Konz. ist 10%; die Stromausbeute ist dabei 100%. Der Energieverbrauch ist < 1 kWh/kg. Bei Anwesenheit von Na_2SO_4 oder $NaNO_3$ entwickelt sich an der Anode infolge der auftretenden Passivität des Eisens Sauerstoff; ferner findet Oxydation des $Fe(CN)_6''''$ zu $Fe(CN)_6'''$ statt; infolge dieser Nebenprozesse ist die Stromausbeute $< 75\%$; der Energieverbrauch ist $> 1{,}5$ u. < 4 kWh/kg. Die Passivität der Anode hört aber bei Zusatz von wenig NaCl auf, u. damit steigt die Stromausbeute bis ca. 100%; dieselbe Stromausbeute wird auch ohne NaCl durch Erhöhung der Temp. auf 70° erreicht, wobei der Energieverbrauch bis 1,5 kWh/kg abnimmt. Zum Schluß werden die Analysendaten der Prodd. mitgeteilt. (Ztschr. Elektrochem. **34.** 106—11. Kiew, Polytechn. Inst.) STAMM.

Christopher Kelk Ingold und **Charles William Shoppee,** *Über die Möglichkeit von Ringketten-Valenztautomerie und einen Typ von auf beweglichen Wasserstoffatomen beruhender Tautomerie, ähnlich der Wagner-Meerwein-Umlagerung.* I. *Einige Derivate des Phorons.* In Fortsetzung der Arbeiten von FRANCIS u. WILLSON (Journ. chem. Soc., London **103** [1913]. 2238) konnte das interessante Beispiel einer Ringketten-Valenztautomerie III ⇌ IV untersucht werden, welches sich an das Gleichgewicht I ⇌ II (FARMER, INGOLD u. andere) anlehnt. Phoron kann als $\Delta^{1,4}$-Pentadien theoret. in den Formeln V—VII gedacht werden, in welcher Reihe Farbe, Refraktion, Parachor u. ungesätt. Charakter zurückgehen müßten. (VI ist lediglich als Zwischenstufe aufzufassen.) *Phoron* gehört auf Grund von Farbe u. Parachor (vgl. folgendes Ref.) zur Gruppe V, ist also durch VIII darzustellen. Schon das *Dibromphoron* neigt der Zwischenstufe IX zu (schwache Färbung u. niedriger Parachor), H_2O_2, Ferricyanid u. Ag_2O greifen nicht an, ebensowenig schwache Red.-Mittel; h. Permanganat u. CLEMMENSEN-Red. wirken ein. FRANCIS u. WILLSON (l. c.) erhielten aus der Verb. durch Verseifen eine Verb. X, welche durch P-HJ von den Vff. zu einem Cyclopentanketon reduziert werden konnte. Dieses Keton ist schon von FRANCIS u. WILLSON auf anderem Wege erhalten u. nach XIV formuliert worden. Die Konst. konnte durch ein *Dipiperonylidenderiv.* (XV), eine *Dioximinoverb.* (XVI), ein *Trioxim* (XVII) u. ein *1,2,3-Triketon* (XVIII) erhärtet werden. Ferner konnte die Synthese der Verb. aus Tetramethyläthylendibromid (XII) u. Acetondicarbonester (XI) über den cycl. Ketoester XIII durchgeführt werden. XIV konnte durch Behandlung mit Br u. W. in X übergeführt werden, wahrscheinlich nach XIV ⟶ XIX ⟶ XX ⟶ XXI ⟶ X. Als zweite Interpretationsmöglichkeit mußte Formel XXII zur Diskussion gestellt werden, die, wie angedeutet, ebenfalls zu XIV führen kann. Vff. formulieren auf Grund der Elektronentheorie der Valenz die Pinakon-Pinakolin- u. WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung nach $X—A—\overset{R}{B}—C—Y \longrightarrow X^{\cdot} + A{=}\overset{R}{B}—C + Y'$, worin die Tendenz von X u. Y, Elektronen abzustoßen u. zu halten, die Rk. in Gang bringt (vgl. hierzu XXIII ⇌ XXIV). Die aus der Bromoxyverb. zugänglichen *Brommethoxy-, Brombenzoyloxy-* u. *Brom-p-brombenzyloxyverbb.* geben reduziert die *Benzoyloxy-, Methoxy-* u. *p-Brombenzyloxyverbb.*, die sich in ihrer Konst. den Bromverbb.

unmittelbar anschließen. Zur Unters. der Funktionen der beiden Sauerstoffatome (XXV u. XXVI) wurden deshalb die halogenfreien Derivv. herangezogen. Wegen ihrer Verseifbarkeit sind die oben erwähnten Alkyl- u. Arylderivv. als O-Derivv. anzusprechen. Entgegen den Br-Verbb. geben die halogenfreien Substanzen Oxime, so die ursprüngliche Oxyverb. *zwei stereoisomere Oxime* u. ein *Semicarbazon*. Das *Acetylderiv.* des *α-Oxims* läßt sich mit H_2-Pd zu der *Base* XXVIII reduzieren, die für sich wie auch als *Hydrochlorid, Pikrat, Chloroaurat* u. *Acetylderiv.* sich als ident. erwies mit dem Red.-Prod. des *Oxims* XXIX (oder *Acetates*) des Ketons XIV. Unter Zugrundelegung der Formel XXVI ergibt sich das weiter unten skizzierte Bild. Die Formulierungen gewinnen an Beweiskraft durch Synthese des *unsymm. Ketons* mit der CO-Gruppe in Nachbarschaft zu einer $C(CH_3)_2$-Gruppe sowie des dazugehörigen *Oxims, Amins* u. *Acetylderiv.* Nach MEISENHEIMERS Theorie können die beiden Oxime die folgenden Amide geben: XXX ⟶ XXXI u. XXXII ⟶ XXXIII. Unter den Vers.-Bedingungen lagert sich das α-Oxim in die *β*-Form um u. scheidet aus; das *β*-Oxim hingegen gibt ein Umlagerungsprod. der Formel XXXIII. Die *Imidformulierung* XXXI scheidet aus, da die Verb. aus *α,α,β,β-Tetramethylglutaranhydrid* synthetisiert werden kann. Somit kommt dem *α-Oxim* Formel XXX, dem *β-Oxim* XXXII zu. Das halogenfreie Benzoylderiv. (s. o.) liefert mit Hydroxylamin in der Kälte unter Abspaltung von Benzoesäure ein neues *Monoxim* (XXXVII) u. dieses durch Umlagerung ein *Amid* XL. Das mit weiterem Hydroxylamin zugängliche *Dioxim* XXXVIII gibt leicht ein *Furazan* XLI, XXXVII durch Red. ein *Oxyamin* XXXIX. Die Konst. folgt aus der Tatsache, daß XXXVII bei der Verseifung die ursprüngliche Oxyverb. zurückliefert u. daß XXXVIII auch aus dem α-Oxim zu erhalten ist (vgl. Formelschema!). Die *Brom-p-brombenzyloxyverb.* XLII gibt mit Zn-Eg. reduziert das *p-Brombenzyloxyderiv.* XLIII, dessen *Oxim* wegen der Unwahrscheinlichkeit einer Eliminierung einer Alkylgruppe nach XLIV formuliert werden muß. Das *Acetylderiv.* XLV kann mit Na-A. zu dem *Oxyamin* XLVI, isomer mit XXXIX, reduziert werden. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Substanzen verhält sich das Bromacetoxyderiv., welches k. alkal. Permanganat reduziert, Br in Chlf. absorbiert u. sich mit Zn-Eg. zu einem *Dihydroderiv.* reduzieren läßt. Die Annahme, daß es sich hier um ein Deriv. der ungesätt. monocycl. Form handelt, kann wie folgt gestützt werden: Bromacetoxyverb. $\xrightarrow[(2\,H)]{}$ HBr + Acetoxyverb. $\xrightarrow[(2\,H)]{}$ Dihydroacetoxyverb. $\xrightarrow[(2\,H)]{}$ $HOOC{\cdot}CH_3$ + Dihydroverb. Das Endprod. erweist sich nicht als das oben erwähnte Tetramethylcyclopentanon, sondern als sein unsymm. Isomeres XLIX. Sein *Oxim* LI kann zum *Tetramethylcyclopentylamin* LII reduziert werden, welche Verb. auch durch Red. des *Oxims* LIII zugänglich ist.

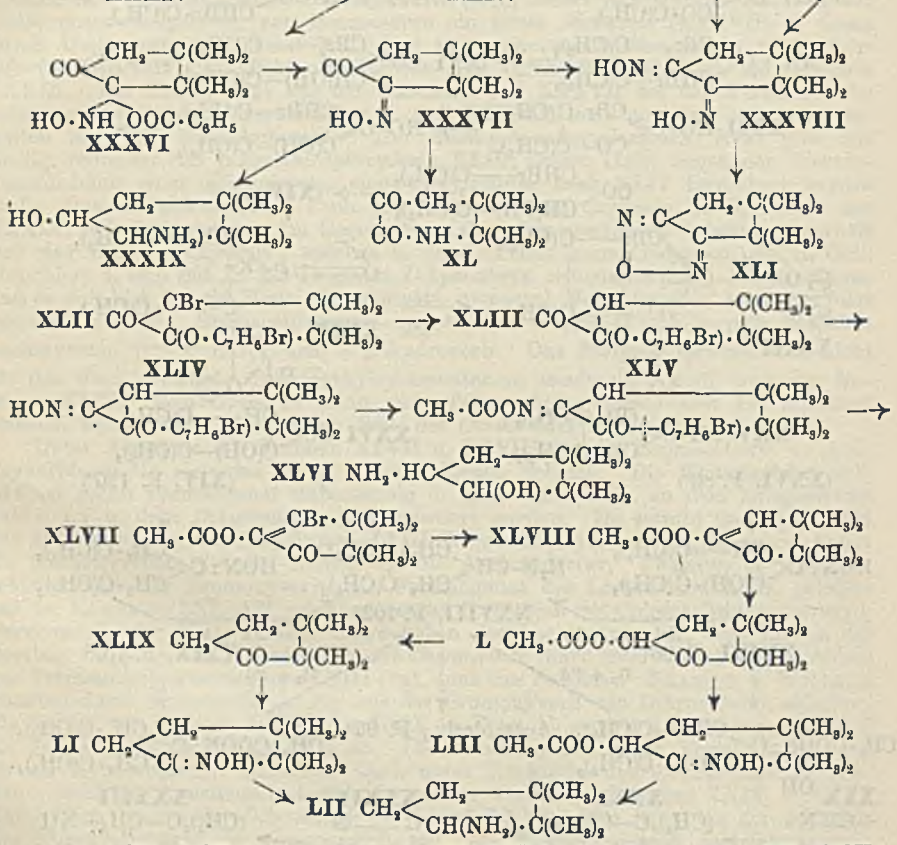
Unter Annahme der Formeln XLVII u. XLVIII für die Bromacetoxy- u. Acetoxyverbb. ergibt sich das weiter unten folgende Schema. Die Brommethoxyverb. LIV ist gegen Permanganat unbeständig u. kann mit Zn-Eg. zu dem halogenfreien Deriv. LV u. dem *Dihydroderiv.* LVI reduziert werden. Da sowohl das *Oxim* LVII wie auch das *Oxim* der *Dihydroverb.* LVIII Tetramethylcyclopentylamin geben, haben die Methoxyverbb. dieselbe Konst. wie die Acetoxyderivv. FRANCIS u. WILLSON erhielten aus der Bromoxyverb. mit Permanganat die Lactonsäure LXII, gebildet aus der Ketosäure LXI. Vff. erhielten bei der Oxydation mit Chlorat-Osmiumtetroxyd, Ferricyanid oder H_2O_2 dieselbe Säure neben der Lactonsäure LX, dem Lacton der zweibas. Oxysäure LIX. Oxydation mit Chromsäure führt unter vollständigem Abbau zur Tetramethylbernsteinsäure LXIII (vgl. auch das Schema). FRANCIS u. WILLSON konnten durch Bromierung in Eg. aus der Bromoxyverb. ein Dibromderiv. erhalten, für das sie die Formeln LXVI oder LXIX in Betracht zogen; Vff. nehmen zunächst als dritte Möglichkeit noch LXX an. Die Tatsache, daß durch Verseifung nur ein Br als Hypobromsäure eliminiert wird, unter Rückbldg. der ursprünglichen Verb., kann nicht als Konstitutionsbeweis angesehen werden (vgl. hierzu LXIV u. LXV). Tatsächlich besitzt die *Dibromverb.* die Konst. LXVI. Dies folgt aus der Identität des *Chlorierungsprod.* der *Bromoxyverb.* mit dem *Bromierungsprod.* der *Chloroxyverb.* (LXVII); ferner sind die Dibrom-, Bromchlor- u. *Dichlorverbb.* (LXVIII) einander in ihren Eigg. überaus ähnlich. Aus dem gesamten Tatsachenmaterial erhellt, daß im Falle des *Dibromphorons* eine Ringkettenvalenztautomerie vorliegt. Bzgl. der Erklärung auf Grund der Elektronentheorie muß auf das Original verwiesen werden.

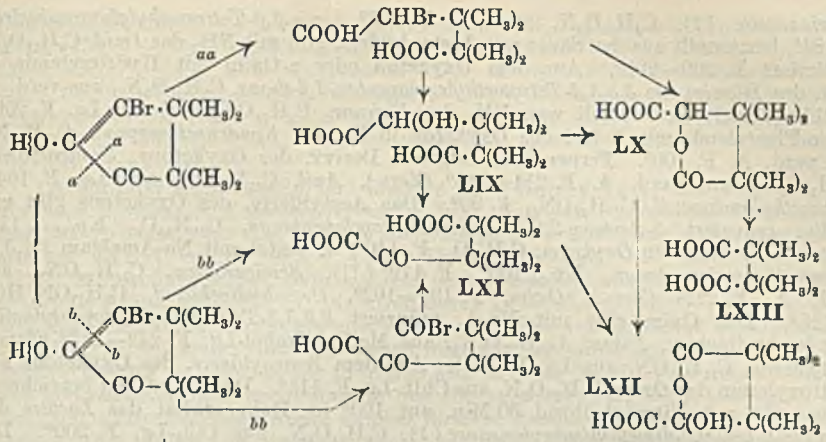


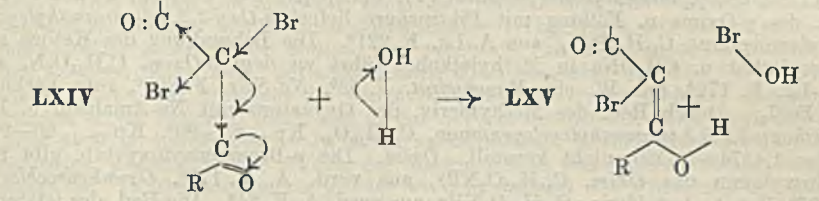


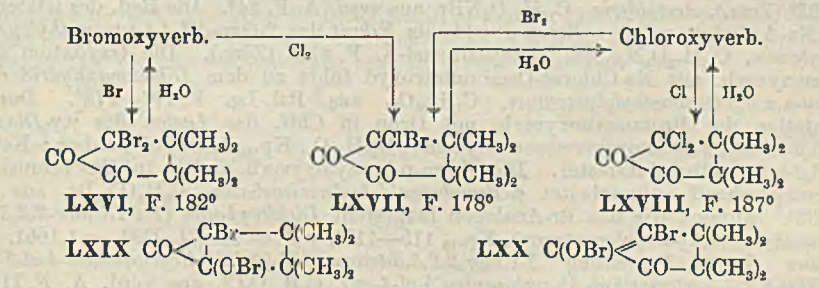
Versuche. *α,α'-Dibromphoron* (*1,4-Dibrom-2,2,3,3-tetramethyl-[0,1,2]-dicyclopentanon*), hergestellt nach FRANCIS u. WILLSON (l. c.) zeigt $D.^{20}_{4}$ 1,5727 u. n_D^{20} = 1,54766. Die Red. mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl führt zu Desoxyphoron, aus A. F. 190°, die Behandlung mit HJ-P zu *3,3,4,4-Tetramethylcyclopentanon*, Kp. 190 bis 195°, F. 130°, *Semicarbazon*, F. 224°. Das nach FRANCIS u. WILLSON hergestellte *1-Brom-2,2,3,3-tetramethyl-[0,1,2]-dicyclopentan-4-ol-5-on* (*1-Brom-2,2,3,3-tetramethyl-*

Δ^5-cyclopenten-5-ol-4-on), F. 116°, gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin das *Benzoylderiv.*, F. 92°, als Ag-Salz mit d-Bromcamphersulfonylchlorid das *d-Bromcamphersulfonylderiv.*, $C_{19}H_{26}O_5Br_2S$, aus Lg. oder A. F. 150°; die Methylierung einer Lsg. der Bromoxyverb. mit CH_3J in $NaOC_2H_5$-A. liefert das *Methylderiv.*, $C_{10}H_{15}O_2Br$, Kp.$_3$ 95°, Kp.$_{20}$ 130°, n_D^{20-21} = 1,5131—1,5147, d_4^{21} = 1,3162. Mit p-Brombenzylbromid das *p-Brombenzylderiv.*, $C_{16}H_{18}O_2Br_2$, aus verd. A. F. 65°. Analog das *p-Nitrobenzylderiv.*, $C_{16}H_{18}O_4NBr$, aus A. F. 111°. In schlechter Ausbeute aus der Bromoxyverb. mit 50% alkoh. KCN *1-Cyan-2,2,3,3-tetramethyl-[0,1,2]-dicyclopentan-4-ol-5-on* (*1-Cyan-2,2,3,3-tetramethyl-Δ^5-cyclopenten-5-ol-4-on*), $C_{10}H_{13}O_2N$, aus Lg. F. 172 bis 173°. Durch Red. mit Zn-Eg. *2,2,3,3-Tetramethyl-[0,1,2]-dicyclopentan-4-ol-5-on* (*2,2,3,3-Tetramethyl-Δ^5-cyclopenten-5-ol-4-on*), *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{16}O_3$, Kp.$_{15-16}$ 120°, D.$^{20}_4$ 1,0190, n_D^{20} = 1,4549, *Benzoylderiv.*, F. 68°. Mit Dimethylsulfat entstand in einem nicht wieder zu reproduzierenden Vers. das *Methylderiv.*, $C_{10}H_{16}O_2$, als gut aus-





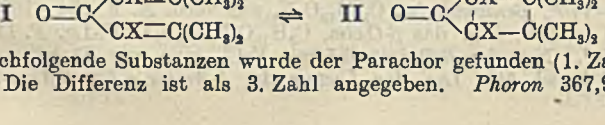




gebildete Nadeln vom F. 37°, mit CH_3J-CH_3ONa, oder aus der Brommethoxyverb. durch Red. gewonnen, ist die Verb. ein Öl, Kp.$_{21}$ 112—115°, $n_D^{19} = 1{,}4687$; *p-Brombenzylderiv.*, $C_{16}H_{19}O_2Br$, aus Lg. F. 86°. *3,3,4,4-Tetramethylcyclopentanon*, durch CLEMMENSEN-Red. zugänglich, liefert mit Piperonal das *Dipiperonylidenderiv.*, $C_{25}H_{24}O_5$, aus Methylalkohol F. 125°, mit Isoamylnitrit das *α,α'-Dioximinoderiv.* (*1,3-Dioxim* des *4,4,5,5-Tetramethylcyclopentantrions*), $C_9H_{14}O_3N_2$, aus A. F. 223° (Zers.). Das Verseifungsprod. mit HCl bei Ggw. von Formaldehyd gibt mit Hydroxylamin ein *1,2,3-Trioxim*, $C_9H_{15}O_3N_3$, aus Chlf.-Ä. F. 168—169°. Aus Tetramethylcyclopentanon mit Hydroxylamin das *Oxim*, $C_9H_{17}ON$, F. 107°, *Hydrochlorid*, F. 119°. *β,γ*-Dibrom-*β,γ*-dimethylbutan, aus Pinakol mit PBr_3, liefert mit Acetondicarbonester *3,3,4,4-Tetramethylcyclopentanon*, Semicarbazon, F. 224°; die Red. des Oxims: 1. mit Na-Amalgam u. Eg., 2. mit Na in A. u. 3. als Acetylderiv. mit Pd-H_2 liefert *3,3,4,4-Tetramethylcyclopentylamin*, F. 100—102°, *Pikrat*, $C_{15}H_{22}O_7N_4$, aus A. F. 255° (Zers.), *Chloroaurat*, $C_9H_{20}NCl_4Au$, aus 15% HCl F. 230° (Zers.), *Hydrochlorid*, F. 308° (Zers.), *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{21}ON$, aus Lg. F. 95°. Aus dem Oxyketon (s. o.) u. Hydroxylamin *2,2,3,3-Tetramethyl-[0,1,2]-dicyclopentan-4-ol-5-on-α-oxim*, $C_9H_{15}O_2N$, aus W. als *Monohydrat*, F. 76—77°, wasserfrei F. 96°, *Na-Salz*, F. 200° (Zers.), *Hydrochlorid*, aus CCl_4 F. 174—175°, *Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{19}O_3N$, aus verd. A. F. 134—135°; aus dem α-Oxim mit HCl in äth. Lsg. das *β-Oxim*, $C_9H_{15}O_2N$, aus Chlf.-Lg. F. 115°, *Hydrochlorid*, F. 69—70°. Nur das *β*-Oxim gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. Aus dem *β*-Oxim mit HCl in sd. äth. Lsg. das *Lactam* der *δ-Amino-α-keto-β,β,γ,γ-tetramethyl-*

valeriansäure (?), $C_9H_{15}O_2N$, aus W. F. 113°. *α,α,β,β-Tetramethylglutaranhydrid*, F. 184°, hergestellt aus der Säure mit Acetanhydrid, gibt mit NH_3 das *Imid*, $C_9H_{15}O_2N$, sublimiert F. 200—202°. Aus dem Oxyketon oder α-Oxim mit Hydroxylamin in h. A. das *Dioxim* des *3,3,4,4-Tetramethylcyclopentan-1,2-dions*, $C_9H_{16}O_2N_2$, aus verd. A. F. 211° (Zers.); hieraus mit wss. NH_3 das *Furazan*, $C_9H_{14}ON_2$, aus viel Lg. F. 209°. Mit o-Phenylendiamin liefert das Oxyketon in Eg. ein *Kondensationsprod.*, $C_{15}H_{18}N_2$, aus verd. A. F. 100°. Ferner noch folgende Derivv. des Oxyketons: *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}O_2N_3$, aus verd. A. F. 211—213° (Zers.), *Anil*, $C_{15}H_{19}ON$, aus Lg. F. 104°; *p-Dimethylaminoanil*, $C_{17}H_{24}ON_2$, F. 90°. Das Acetylderiv. des Oxyketons gibt mit Zn-Eg. reduziert *5-Acetoxy-2,2,3,3-tetramethylcyclopentanon*, $C_{11}H_{18}O_3$, $Kp._{15-16}$ 127° (durch Verseifung ein *Oxyketon*, $C_9H_{16}O_2$, F. 140°) u. weiter mit Na-Amalgam *2,2,3,3-Tetramethylcyclopentanon*, $Kp._{16}$ 100°, F. 119° (?!), *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}ON_3$, aus verd. A. F. 222° (Zers.), *Oxim*, F. 101—102°, *Oximhydrochlorid*, $C_9H_{17}ON, HCl$, F. 125°. Das Oxim gibt mit Na-A. reduziert *2,2,3,3-Tetramethylcyclopentylamin*, sehr leicht flüchtig, *Pikrat*, $C_{15}H_{22}O_7N_4$, aus Methylalkohol-Lg. F. 242—243° (Zers.), *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{21}ON$, aus Lg. F. 115°. Aus dem Benzoylderiv. des Oxyketons mit Hydroxylamin das *Oxim*, $C_9H_{15}O_2N$, aus Chlf.-Lg. F. 115°. Das als *γ-Oxim* bezeichnete Deriv. gibt mit Nitrosylchlorid 30 Min. auf 100° im Rohr erhitzt das *Lactam* der *δ-Amino-α-keto-γ,γ-dimethylisoheptansäure* (?), $C_9H_{15}O_2N$, aus CCl_4-Lg. F. 200°. Die Red. des γ-Oxims u. Fällung mit Pikrinsäure liefert *5-Oxy-2,2,3,3-tetramethylcyclopentylaminpikrat*, $C_{15}H_{22}O_8N_4$, aus A.-Lg. F. 221°. Die Behandlung des Ketons mit Isoamylnitrit u. CH_3ONa in Methylalkohol führt zu dem *δ-Oxim*, $C_9H_{15}O_2N$, aus CCl_4-Lg. F. 172°, aus W. ein *Monohydrat*, F. 83°, *Na-Salz*, F. 200°, rote Färbung mit $FeCl_3$. Durch Red. des Methylderiv. des Oxyketons mit Na-Amalgam u. Eg. *5-Methoxy-2,2,3,3-tetramethylcyclopentanon*, $C_{10}H_{18}O_2$, $Kp._{10}$ 88—90°, $Kp._{13-14}$ 90—92°, $n_D^{19} = 1,4574—1,4580$, nicht krystall. *Oxim*. Die p-Brombenzyloxyverb. gibt mit Hydroxylamin das *Oxim*, $C_{16}H_{20}O_2NBr$, aus verd. A. F. 175°, *Oximhydrochlorid*, F. 133° (Zers.), *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{22}O_3NBr$, aus verd. A. F. 84°. Die Red. des letzteren mit Na-A. liefert neben anderen Prodd. als *Pikrat* das *2-Oxy-3,3,4,4-tetramethylcyclopentylamin*, $C_{15}H_{22}O_8N_4$, aus Methylalkohol-A. F. 215° (Zers.). Die Oxydation der Bromoxyverb. mit Na-Chlorat-Osmiumtetroxyd führt zu dem *Dilactonanhydrid* der *γ-Oxy-α,α,β,β-tetramethylglutarsäure*, $C_{18}H_{26}O_7$, aus Bzl.-Lg. F. 177—178°. Durch Oxydation der Brommethoxyverb. mit Ozon in Chlf. das *Lacton* des *γ,γ-Dioxy-α,α,β,β-tetramethylglutarsäuremonomethylesters*, $C_{10}H_{16}O_5$, $Kp._{13}$ 155—165°, neben γ-Keto-α,α,β,β-tetramethylglutarester. Die Brom-p-benzyloxyverb. liefert in Eg. ozonisiert u. entsprechend aufgearbeitet *p-Brombenzaldehydsemicarbazon*, $C_8H_8ON_3Br$, aus A. F. 232°. Ähnlich wie das Br-Analogon hergestellt *Dichlorphoron* (*1,4-Dichlor-2,2,3,3-tetramethyl-[0,1,2]-dicyclopentanon*), $Kp._{18}$ 115—117°, $n_D^{24} = 1,5074$, $D.^{24}_4 = 1,1661$, u. hieraus durch Verseifung *1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-[0,1,2]-dicyclopentan-4-ol-5-on* (*1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-Δ^5-cyclopenten-5-ol-4-on*), $C_9H_{13}O_2Cl$, aus verd. A. F. 116°, *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{15}O_3Cl$, F. 47°. Mit Cl in k. Eg. *1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopentandion*, $C_9H_{12}O_2Cl_2$, aus A. F. 187°. Die Einw. von Br in Eg. auf die Chloroxyverb. gibt *1-Chlor-1-brom-2,2,3,3-tetramethylcyclopentandion*, $C_9H_{12}O_2ClBr$, aus A. F. 178°. *1,1-Dibrom-2,2,3,3-tetramethylcyclopentandion*, F. 182°, wird in wss.-alkoh. Lsg. mit Carbamid quantitativ in die Halogenoxyverb. umgewandelt. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 365—410. Leeds, Univ.) Taube.

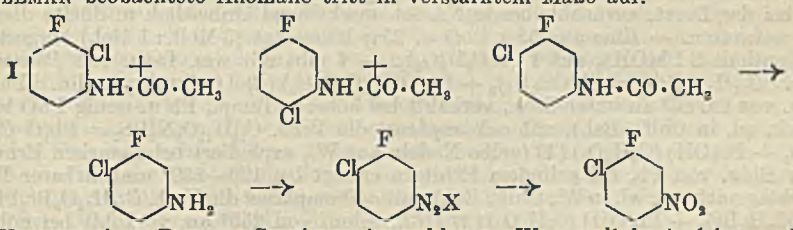
Samuel Sugden, *Parachor und chemische Konstitution*. VIII. *Ringketten Valenztautomerie in Phoronderivaten*. (VII. vgl. Freimann u. Sugden, C. **1928**. I. 2158; vgl. auch vorst. Ref.) Wie in dem vorst. Ref. gezeigt wurde, verursacht Substitution in den α,α'-Stellungen des *Phorons* eine Umlagerung der Konfiguration I in das dicycl. Deriv. II. Diese Umwandlung müßte mit einer Verringerung des Parachors verbunden sein, da zwei nicht polare Doppelbindungen mit einem Parachor von 2 × 23,2 durch Ringstrukturen mit geringerem Parachor ersetzt werden. Wie die Tabelle zeigt, ist dies auch tatsächlich der Fall. Der sich aus den Messungen am Brommethoxyphoron, Benzoyloxy- u. p-Brombenzyloxyphoron ergebende Mittelwert von —25,7 gibt für die Ringstruktur II eine Strukturkonstante von 46,4 — 25,7 = 20,7.



Für nachfolgende Substanzen wurde der Parachor gefunden (1. Zahl) u. errechnet (2. Zahl). Die Differenz ist als 3. Zahl angegeben. *Phoron* 367,9, 372,2, —4,3;

Dichlorphoron 427,7, 446,6, —18,9; *Dibromphoron* 463,2, 474,0, —10,8; *Acetoxyphoron* 459,4, 476,0, —16,6; *Bromacetoxyphoron* 506,4, 526,9, —20,5; *Brommethoxyphoron* 455,3, 482,1, —26,8; *Benzoyloxyphoron* 583,9, 609,9, —26,0; *Brombenzoyloxyphoron* 642,4, 660,8, —18,4; *p-Brombenzyloxyphoron* 630,7, 655,0, —24,3; *Brom-p-brombenzyloxyphoron* 684,0, 705,9, —21,9; *Distyrylketon* 564,5, 562,0, +2,5; *Dibromdistyrylketon* 650,7, 663,8, —13,1. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 410—15. London, Univ. Birkbeck Coll.) TAUBE.

Christopher Kelk Ingold und **Charles Cyril Norrey Vass**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten.* XXIII. *Anormale Orientierung durch Halogene und ihre Bedeutung für das Problem des ortho-para-Verhältnisses in aromatischer Substitution.* (XXII. vgl. C. **1928**. I. 1170.) HOLLEMAN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34**. [1915]. 216) konnte zeigen, daß, während sich p-Chlorbrombenzol bei der Nitrierung n. verhält (Direktion durch Cl: Direktion durch Br = 45,2%: 54,8% para), die Nitrierung des o-Chlorbrombenzols ein unerwartetes Resultat von Direktion Cl: Direktion Br = 55,5%: 45,5% ortho gibt. Vff. geben folgende Erklärung des Phänomens: Die induktive Wrkg. (—J), welche für Cl größer sein muß als für Br, wird verursacht durch eine kontrahierte Elektronenhülle um das Halogenatom, verglichen mit einem hypothet., nicht orientierenden Atom, welches dieselbe Anzahl von Elektronen jeder Klasse besitzt. Dies müßte nun nicht nur Elektronenverschiebung von Bindung zu Bindung verursachen, sondern könnte auch durch direkte Wrkg. durch den Raum vorhandene elektr. Felder in der Weise ändern, daß potentiell akt. Elektronen des Benzolringes einer weiteren, elektrostat., zurückhaltenden Kraft ausgesetzt werden. Dieser „direkte Effekt" (—D) der Halogene ist somit ein desaktivierender Faktor. Aus theoret. Gründen (s. im Original) folgt, daß in der p-Verb. der direkte Effekt mit der tautomeren (+T) u. induktiven (—J) Wrkg. zusammenfällt u. Substitution in 2-Stellung begünstigt, während in der o-Verb. der direkte Effekt den anderen Wrkgg. entgegengesetzt ist. Tatsächlich konnte gezeigt werden, daß bei der Nitrierung des p-Fluorchlorbenzols sich Direktion F: Direktion Cl = 27,7%: 72,3% para verhält, dagegen beim *o-Fluorchlorbenzol* Direktion F: Direktion Cl = 78,7%: 21,3% ortho, d. h. die von HOLLEMAN beobachtete Anomalie tritt in verstärktem Maße auf.



Versuche. Der zur Synthese eingeschlagene Weg verlief wie folgt: m-Nitranilin ⟶ m-Nitrobenzoldiazoniumfluorid ⟶ m-Nitrofluorbenzol ⟶ m-Fluoranilin ⟶ m-Fluoracetanilid ⟶ N-Chlor-m-fluoracetanilid $\xrightarrow{\text{Umlagerung}}$ u. weiter nach Schema I. Hierbei wurden folgende Verbb. neu hergestellt: *3-Fluor-4-chloracetanilid*, C_8H_7ONClF, F. 115°; *3-Fluor-6-chloracetanilid*, C_8H_7ONClF, F. 143°; *3-Fluor-4,6 (2,6 ?)-dichloracetanilid*, $C_8H_6ONCl_2F$, F. 124°; *3-Fluor-4-chloranilin*, C_6H_5NClF, Kp. ca. 226°, aus Lg., F. 61—62°; *3-Fluor-4-chlornitrobenzol*, $C_6H_3O_2NClF$, Kp.$_{24}$ 114 bis 116°, aus Lg., F. 63—64°. Die Nitrierung des o-Fluorchlorbenzols wurde bei 0° in HNO_3 1,49 ausgeführt u. das Verhältnis der Isomeren durch therm. Analyse bestimmt. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 417—25.) TAUBE.

John William Baker, **Kenneth Ernest Cooper** und **Christopher Kelk Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten.* XXIV. *Die Direktionswirkung bei der aromatischen Substitution einiger Gruppen mit dreifacher Bindung.* (XXIII. vgl. vorst. Ref.) *Phenylpropiolsäure* gibt bei der Nitrierung 8%, *Phenylpropiolsäureäthylester* 6% des m-Deriv., während Zimtsäure u. ihr Ester (Doppelbindung) prakt. ausschließlich o,p-Derivv. liefern. Vff. sind der Ansicht, daß diese m-Direktion durch die dreifache Bindung selber verursacht ist, nicht durch eine größere Elektronenanziehung des Carboxyls an dreifacher Bindung, gegenüber der olefingebundenen Carboxylgruppe, da die Differenz der Elektronenspannung in den Bindungen der beiden Carboxyle in den zwei Fällen im entgegengesetzten Sinne liegt. Dies erhellt nicht nur aus der größeren Tendenz der Acetylensäuren, CO_2 abzuspalten,

sondern auch aus ihrer größeren Stärke im Verhältnis zu den entsprechenden ungesätt. u. gesätt. Säuren. Nitrierungsverss. bei 0° zeigten am *Benzonitril* 81%, am *Phenylacetonitril* 14% der m-Nitroverb.

Versuche. *Phenylpropiolsäure*, in absol. HNO_3 bei —30° 7,7% m- u. 27% o-Nitrierung; *Phenylpropiolsäureäthylester* 57,9% p-, 6,1% m- u. 36,0% o-Nitrierung; *Benzonitril*, in absol. HNO_3 bei 0° 80,53% m-Nitrierung; *Phenylacetonitril* in HNO_3 1,49 bei —10° bis —15° 16,5% o-, 14,5% m- u. 69,69% p-Nitrierung. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 426—31. Leeds, Univ.) Taube.

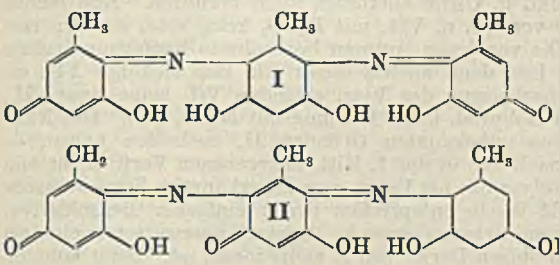
J. Bougault und **J. Leboucq**, *Über die in 1 und 2 substituierten Semicarbazide. 1-Benzylsemicarbazid und 2-Benzylsemicarbazid.* Aus den bisher bekannten Beispielen scheint zu folgen, daß bei der Einw. von K-Cyanat auf das Salz eines substituierten Hydrazins, $R \cdot NH \cdot NH_2$, die NH_2-Gruppe in Rk. tritt, wenn R elektronegativ ist (aromat. Radikale), dagegen die NH-Gruppe, wenn R mehr elektropositiv ist (aliphat. Radikale). Im ersten Falle resultiert ein *1-substituiertes*, im zweiten Falle ein *2-substituiertes Semicarbazid*. Dem würde widersprechen, daß Benzylhydrazin nach Curtius (Journ. prakt. Chem. [2] **62** [1900]. 97) *1-Benzylsemicarbazid* liefern soll, da Benzyl von mehr aliphat. Natur ist. Vff. haben den Fall daher nachgeprüft. 2-Substituierte Semicarbazide liefern Semicarbazone u. mit Überschuß von K-Cyanat Derivv. des Hydrazodicarbonamids; 1-substituierte Semicarbazide zeigen diese Rkk. nicht. Das aus konz. h. Lsgg. von Benzylhydrazinhydrochlorid u. K-Cyanat erhaltene Prod. von F. 135° gab: 1. Mit Benzaldehyd *Benzaldehydbenzylsemicarbazon*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, F. 159,5—160°. 2. Mit K-Cyanat *Benzylhydrazodicarbonamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, F. 256°. Die Curtiussche Verb. ist demnach *2-Benzylsemicarbazid*, u. ihre Bldg. ist im Einklang mit obiger Regel. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 957—60.) Lindenbaum.

Charles Stanley Gibson und **Ernest Matthews**, *Bleisubacetatlösung („Goulards Extrakt") und ihre Reaktion mit Phenolen.* Die nach der Vorschrift der brit. Pharmakopoe von 1914 (250 g Bleiacetat in 750 ccm W. werden mit 175 g PbO versetzt, nach 48 Stdn. filtriert u. auf 1 l aufgefüllt) hergestellte *bas. Bleiacetatlsg.* (I) enthält nach Titrationsergebnissen $Pb(OH)_2$ u. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in nahezu äquimolekularen Mengen. Der bei der Darst. zurückbleibende Nd. ist anscheinend einheitlich u. dürfte dieselbe Zus. aufweisen. — Eine aus 52 g PbO u. 25 g Bleiacetat (3 Moll.: 1 Mol.) hergestellte Lsg. enthält 2 $Pb(OH)_2$ auf 1 $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — I gibt mit wss. Lsgg. von *Phenol* die Verb. $C_{14}H_{14}O_5Pb_2 = Pb(OC_6H_5)_2 + Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ (?) (mikrokrystallin. Pulver, schm. von ca. 80° an unter Zers., verkohlt bei höherer Temp., Pb u. wenig PbO bleibt zurück, wl. in Chlf., Bzl.), mit *o-Nitrophenol* die Verb. $C_{14}H_{12}O_9N_2Pb_2 = Pb(O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 + Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ (?) (gelbe Nadeln aus W., explodiert beim starken Erhitzen unter Bldg. von Pb, bei gelindem Erhitzen erfolgt bei 120—130° umkehrbarer Farbumschlag nach rot, wl. in W., Chlf., Bzl.), mit *o-Bromphenol* die Verb. $C_{14}H_{12}O_5Br_2Pb_2 = Pb(OC_6H_4Br)_2 + Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ (?) (Nd., schm. von 255° an, verkohlt bei höherer Temp., wl. in Chlf., A., in Bzl. unter Zers.). (Journ. chem. Soc., London **1928**. 596 bis 601. London S. E. 1, Guy's Hospital Med. School.) Ostertag.

Herbert Henry Hodgson und **Frederick William Handley**, *Einige Schwefelderivate aromatischer Methyläther.* Aus den C. **1926**. I. 3142 beschriebenen Nitro-m-chloranisolen stellt Vf. eine Reihe von Mono- u. Disulfiden her. Aus 3-Chlor-4- bzw. 6-nitroanisol u. Na_2S_3 entstehen nur Disulfide, keine Trisulfide. — *2,2'-Diamino-5,5'-dimethoxydiphenyldisulfid*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S_2$. Aus 2,4-Dinitroanisol u. Na_2S in sd. W., neben der 4,4'-Verb. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 76°. HCl-Salz, Nadeln. *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2$. Nadeln aus Essigsäure, F. 202—203°. Aus dem HCl-Salz mit HNO_2 *5-Methoxybenzol-2,1-diazosulfid*, $C_7H_6ON_2S$, Nadeln von eigentümlichem Geruch aus A., F. 80°. — *4,4'-Diamino-5,5'-dimethoxydiphenyldisulfid*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S_2$. Nadeln aus A., F. 88°. Das HCl-Salz (Nadeln) ist diazotierbar. *Diacetylverb.* Nadeln aus Eg., F. 136°. — *2,2'-Dinitro-5,5'-dimethoxydiphenylsulfid*, $C_{14}H_{12}O_6N_2S$. Aus 3-Chlor-4-nitroanisol u. Na_2S in A. in geringer Ausbeute. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 151°. Fast unl. in A., Bzl. — *4,4'-Dinitro-5,5'-dimethoxydiphenylsulfid.* Analog aus 5-Chlor-2-nitroanisol. Mkr. Nadeln aus Eg., F. 154°. — Darst. der *Sulfone* mit H_2O_2 in Eg. — *2,2'-Dinitro-5,5'-dimethoxydiphenylsulfon*, $C_{14}H_{12}O_8N_2S$. Nadeln aus Eg., F. 182°. Unl. in A., Bzl. — *4,4'-Dinitro-5,5'-dimethoxydiphenylsulfon.* Mkr. Nadeln aus Eg., F. 245—246°. — *2-Nitro-5-methoxyphenylmethylsulfon*, $C_8H_9O_5NS$. Nadeln aus Bzl., F. 122°. Wl. in h. W., sll. in Bzl., A. — *4-Nitro-5-methoxyphenylmethylsulfon.* Prismen aus A., F. 130°. — *2-Chlor-5-methoxythioanisol*, C_8H_9OClS. Aus dem Methoxythioanisidin nach Sand-

Meyer. Nadeln aus PAe., F. 41°. — Analog *4-Chlor-5-methoxythioanisol*, Nadeln aus PAe., F. 36°. — Farbrkk. der beschriebenen Verbb. mit konz. H_2SO_4, 20%ig. Oleum u. Chlorsulfonsäure vgl. Original. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 625—28. Huddersfield, Techn. Coll.) Ostertag.

F. Henrich und **W. Herold**, *Zur Kenntnis orceinartiger Farbstoffe.* Vff. versuchen, die Konst. der Oxydationsprodd. von *Aminoorcin* (*1-Methyl-2-amino-3,5-dioxybenzol*), die den Orcein- u. Lackmusfarbstoffen nahe stehen, aufzuklären. Bei Oxydation von Aminoorcein in sd. alkoh. Lsg. mittels trockener Luft erhielten sie unter NH_3-Abspaltung einen dunklen Körper $C_{21}H_{18}O_6N_2$, der sich als Farbstoff erwies, mit blauer bis blauvioletter Farbe von alkal. W. gel. wurde u. durch Säuren wieder rot ausfiel. Gemäß seiner Bldg., die durch die Gleichung: $3\,C_7H_9O_2N + O_3 = NH_3 + 3\,H_2O + C_{21}H_{18}O_6N_2$ ausgedrückt wird, sehen Vf. in diesem Farbstoff ein kompliziertes Indophenol, dem sie unter Vorbehalt die Formel I bzw. eine desmotrope Form II zuerteilen. Neben diesem Indophenol entstand bei der Oxydation eine braunschwarze M., aus der durch Ä.-Extraktion noch nicht näher untersuchte Nadeln vom F. 208° isoliert wurden. Für die Bldg. eines Indophenols spricht das analoge Verh. von *Aminokresorcin* (*1-Methyl-5-amino-2,4-dioxybenzol*) u. *p-Aminophenol.* Ersteres gibt bei Oxydation einen gelben Indophenolfarbstoff, während eine alkal. Lsg. von p-Aminophenol unter den gleichen Bedingungen die Indophenolrk. gibt. Für die weitere Konst.-Ermittlung unternommene Spaltungsverss. mit H_2SO_4 u. HCl hatten insofern keinen Erfolg, als die Prodd. teils in zu geringer Menge anfielen, teils weiterhin zersetzt wurden. Bei Einw. von $HCl + SnCl_2$ wurde dagegen neben anderen Spaltprodd. ein Chlorhydratgemisch isoliert, das in der Hauptsache aus salzsaurem Aminoorcin — identifiziert als Triacetylderiv. — bestand, welches, wie Verss. mit dem wiederholt mit HCl ausgekochten Farbstoff ergaben, nicht von dessen Bldg. her adsorbiert sein konnte. Ebenso ist die Bldg. des salzsauren Aminoorcins durch Zerfall von bei der Oxydation des Farbstoffs eventuell entstandenem *Diaminoorcin* nicht möglich, da, wie ein Vers. ergab, dieses beim Erhitzen mit $SnCl_2 + HCl$ nur salzsaures Diaminoorcin gab. — Aus der Mutterlauge des salzsauren Aminoorcins wurde noch eine sirupartige Substanz erhalten, die neben Aminoorcin anscheinend ein N-freies Phenol enthält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 767—70. Erlangen, Univ.) Rakow



W. Ipatjew und **A. Petrow**, *Pyrogenetische Zersetzung der Ketone unter hohen Drucken.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 903—13. — C. **1927**. II. 2501.) Röll.

K. v. Auwers und **H. Mauss**, *Zur Kenntnis der Acyloine: Über Benzoylmethylcarbinol und Phenylacetylcarbinol.* II. (I. vgl. v. Auwers u. Jordan, C. **1924**. I. 1516.) Veranlaßt durch eine Arbeit von Faworsky (C. **1926**. I. 2910), welcher *Benzoylmethylcarbinol* (α-Ketol, I.) sowohl auf rein chem. als auch auf biolog. Wege in *Phenylacetylcarbinol* (β-Ketol, II.) umgelagert haben will u. weitgehende biolog. Schlüsse daraus gezogen hat, haben sich Vff. nochmals eingehend mit diesem Problem beschäftigt. — α-Ketol (I.). Die physikal. Konstanten verschiedener Präparate schwanken etwas, doch schließen sich die EΣ-Werte denen des Acetophenons u. seiner Homologen an. Die EΣ-Werte des *Acetats* sind ähnlich, aber im Brechungsvermögen etwas höher. Neu dargestellt wurden das *p-Nitrobenzoat* u. *Phenylurethan.* Die Konst. des letzteren ließ sich durch Dehydratisierung zu III. u. Synthese dieser Verb. streng beweisen. Zum Vergleich wurde auch das isomere V. dargestellt u. als gänzlich verschieden von III. befunden. — Um zu ermitteln, ob das bekannte *Semicarbazon* ebenfalls noch ein Deriv. von I. ist, wie in der 1. Mitt. angenommen, wurde es mit PbO_2 in w. Eg. oxydiert. Man erhielt das von Diels u. vom Dorp (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 3187) beschriebene *Acetylbenzoylmonosemicarbazon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$, F. 211°, dessen Konst. feststeht. Folglich leitet sich das fragliche Semicarbazon nicht von I., sondern von II. ab. — Die Tatsache, daß I.

gegen $C_6H_5 \cdot NCO$ als I., gegen Semicarbazid als II. reagiert, könnte damit erklärt werden, daß alle Ketolpräparate Gemische von I. u. II. sind. Das würde der von Neuberg u. Ohle (C. **1922**. I. 1333) vertretenen Auffassung entsprechen, nach der sich I. allmählich teilweise in II. umlagern soll. Genannte Autoren wollen dies dadurch bewiesen haben, daß das Ketol mit C_6H_5MgBr ein Gemisch von α,α- u. *α,β-Diphenylpropylenglykol* (VI. u. VII.) liefern soll. VII. wollen sie isoliert u. an der Violettfärbung mit konz. H_2SO_4 u. der Dehydratisierung mit sd. verd. H_2SO_4 zu Methyldesoxybenzoin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$, erkannt haben. Die gleichzeitige Bldg. von VI. schließen sie aus der bordeauxroten Lsg. des Rohglykols in konz. H_2SO_4. Dagegen ist zu sagen: VII. wird durch verd. H_2SO_4 nicht zum Methyldesoxybenzoin, sondern zum *α,α-Diphenylpropionaldehyd*, $(C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CHO$, dehydratisiert, wie schon Tiffeneau u. Dorlencourt (Ann. Chim. [8] **16** [1909]. 253) gezeigt u. Vff. durch Dehydratisierung des Oxims zum Nitril bestätigt haben. Dieser Irrtum würde die Schlüsse von Neuberg u. Ohle allerdings nicht berühren. Nun fanden Vff. aber weiter, daß Gemische von VI. u. VII. mit H_2SO_4 keine rote, sondern eine rein violette Färbung geben. Die von jenen Autoren beobachtete Rotfärbung rührte wohl von einer Verunreinigung her, denn mittels dieser Rk. läßt sich nur VII. erkennen. Bei der genauen Nacharbeitung des Vers. erhielten Vff. keine Spur VII., sondern reines VI., da auch das Rohprod. keine Färbung mit H_2SO_4 gab. Das Neuberg-Ohlesche Ketol muß aus unbekannten Gründen II. enthalten haben. — *β*-Ketol (II.). Dieses wird nach den in der 1. Mitt. angegebenen Verff. nicht rein erhalten, wohl aber durch Hydrolyse des als Deriv. von II. erkannten Semicarbazons mit k. konz. HNO_3. Seine EΣ-Werte entsprechen denen einfacher Benzolderivv. Es liefert natürlich dasselbe Semicarbazon zurück, dagegen unerwarteterweise ein Phenylurethan, welches mit dem obigen Deriv. von I. völlig ident. ist. Ester konnten nicht erhalten werden. Mit C_6H_5MgBr lieferte II. wenig VII.

Was nun das Verhältnis der beiden Ketole zueinander betrifft, so ist ein freiwilliger Übergang des einen in das andere nicht festgestellt worden. Die von Faworsky behauptete Umlagerung mittels A. + H_2SO_4 muß bezweifelt werden, da dessen Beweisführung auf dem Semicarbazon beruht u. also wertlos ist. Bei der Nacharbeitung erhielten Vff. Prodd. mit zu niedrigen Konstanten u. zu hohen CH-Werten (Verätherung?). Unreine Prodd. von ähnlichem Charakter entstanden bei Verss., nach Wren (Journ. chem. Soc., London **95** [1909]. 1592) aus Mandelsäureamid u. CH_3MgJ reines II. darzustellen. Ebenso ist die von Faworsky behauptete biolog. Umlagerung durch nichts bewiesen. — I. reagiert mit Semicarbazid deutlich langsamer als II. u. gibt auch schlechtere Ausbeuten. Das Semicarbazon zeigt nach Umkrystallisieren aus A. F. 193—194°, das *Thiosemicarbazon* F. 197°. Mit $C_6H_5 \cdot NCO$ reagiert I. schneller als II.; die Ausbeuten sind gleich. — Um zu prüfen, ob das Verh. von I. u. II. durch die Gruppe $CO \cdot CH(OH)$ bedingt sei, wurden die Homologen VIII. u. IX. untersucht. Beide liefern rasch u. glatt verschiedene *Semicarbazone* u. *Acetate*; nur das Acetat von IX. reagiert mit Semicarbazid. Das zum Vergleich ebenfalls herangezogene *Benzoylcarbinol* reagiert mit Semicarbazid viel weniger glatt als sein *Acetat*.

Die theoret. Erörterungen, welche Vff. an vorst. Unterss. knüpfen, können hier nur angedeutet werden. Man könnte daran denken, daß Gemische der Ketole mit desmotropen Nebenformen vorliegen. Hier kommen in erster Linie die cycl. Isomeren X. u. XI. in Betracht. Sollten die freien Ketole, wie wahrscheinlich, mehr zur Cyclisierung neigen als ihre Ester, so wäre verständlich, weshalb die Überschüsse im Brechungsvermögen beim Acetat von I. höher sind als bei I. selbst. Semicarbazon u. Thiosemicarbazon von II. können aus XI. durch Anlagerung des Reagenses unter Ringsprengung u. H_2O-Abspaltung entstehen, nicht aber aus X. Man muß daher annehmen, daß die Lsgg. beider Ketole XI. enthalten, was möglich ist, wenn nicht nur der O des OH, sondern auch der des CO zum Ring-O werden kann. Unerklärt

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

II. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$

III. $C_6H_5 \cdot C{=}C \cdot CH_3$; $C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot O$

IV. $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$; $C_6H_5 \cdot N \cdot CO_2C_2H_5$

V. $C_6H_5 \cdot C{=}C \cdot CH_3$; $O \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$

X. $C_6H_5 \cdot C{-}CH \cdot CH_3$; HO, O

XI. $C_6H_5 \cdot CH{-}C \cdot CH_3$; O, OH

VI. $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

VII. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$

VIII. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$

IX. $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$

bleibt allerdings, weshalb nicht auch das isomere Semicarbazon aus I. oder X. entsteht. Ferner wäre noch zu beweisen, daß Oxyde dieser Art tatsächlich mit Semicarbazid reagieren. Für die Bldg. des Phenylurethans wäre anzunehmen, daß das verschwindende XI. immer wieder ersetzt wird u. nach Anlagerung des $C_6H_5 \cdot NCO$ das Oxyd wieder in das Keton übergeht. Gegen diese ganze Vorstellung ist ferner einzuwenden, daß beim Bestehen eines Gleichgewichts zwischen Ketolen u. Oxydformen notwendigerweise ein Übergang der Ketole ineinander stattfinden müßte, was den Tatsachen nicht entspricht. — Acyloine vom Typus I u. II. nehmen anscheinend eine Mittelstellung zwischen stabilen u. desmotropen Verbb. ein.

Versuche. *Benzoylcarbinolacetat*, Kp.$_{10}$ 150—152°, aus Lg., F. 49—50°, D.$^{64,7}_{4}$ 1,1169, $n_{He}^{64,7}$ = 1,50842, $E\Sigma^{64,7}$ für D = +0,63, für $\beta-\alpha$ = +31%. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$, Blättchen aus A., F. 148—149°. — *Benzoylcarbinol*. Aus dem Acetat mit $BaCO_3$ in sd. W. Kp.$_{12}$ 124—126°, F. 86—87°, D.$^{99,1}_{4}$ 1,0963, $n_{He}^{99,1}$ = 1,52858, $E\Sigma^{99,1}$ für D = +0,86, für $\beta-\alpha$ = +36%. — *Semicarbazon*, $C_9H_{11}O_2N_3$. Aus dem Semicarbazon des Acetats mit h. alkoh. Lauge. Nadeln aus A., F. 146 bis 146,5°. — *Dimethylbenzoylcarbinol*, $C_{10}H_{12}O_2$ (VIII.). α-Bromisobutyrophenon (C. **1920**. I. 831) in sd. verd. A. tropfenweise mit NaOH versetzen. Öl, D.$^{13,4}_{4}$ 1,0801, $n_{He}^{13,4}$ = 1,53382, $E\Sigma^{13,4}$ für D = +0,55, für $\beta-\alpha$ = +31%. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$, Würfel aus verd. A., F. 188°. — *Acetat*, $C_{12}H_{14}O_3$. Mit sd. Acetylchlorid. Kp.$_{14}$ 148 bis 150°, Prismen aus PAc., F. 61°, D.$^{77,6}_{4}$ 1,0454, $n_{He}^{77,6}$ = 1,48795, $E\Sigma^{77,6}$ für D = +0,54, für $\beta-\alpha$ = +26%. — *Methylphenylacetylcarbinol* (IX.), Kp.$_{12}$ 126—127°, D.$^{17,2}_{4}$ 1,0780, $n_{He}^{17,2}$ = 1,52770, $E\Sigma^{17,2}$ für D = +0,33, für $\beta-\alpha$ = +15%. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$, Pulver aus verd. A., F. 183—184°. — *Acetat*, $C_{12}H_{14}O_3$, Kp.$_{14}$ 152 bis 154°, D.$^{19,8}_{4}$ 1,0900, $n_{He}^{19,8}$ = 1,50680, $E\Sigma^{19,8}$ für D = +0,28, für $\beta-\alpha$ = +12%. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}O_3N_3$, krystallin. aus A., F. 183°. — *α,α-Diphenylpropylenglykol* (VI.), Nadeln aus Lg., F. 96°. Keine Färbung mit H_2SO_4. — *Monobenzoat*, $C_{22}H_{20}O_3$. In k. Pyridin. Pulver aus A. oder Eg., F. 184,5—185,5°. — VI. liefert mit sd. 10%ig. H_2SO_4 glatt *α,α-Diphenylaceton*, Kp.$_{10}$ 174—176°, F. 45—46° (labile Form). *Semicarbazon*, aus verd. A., F. 166—166,5°. — *α,β-Diphenylpropylenglykol* (VII.), F. 104°. H_2SO_4-Lsg. violett. — *Monobenzoat*, $C_{22}H_{20}O_3$. In h. Pyridin. Pulver aus A., F. 141—142°. Keine Färbung mit H_2SO_4. — VII. liefert mit sd. 10%ig. H_2SO_4 *α,α-Diphenylpropionaldehyd*, Kp.$_{12}$ 176—178°. *Semicarbazon*, Tafeln aus A., F. 188 bis 189°. Das Oxim liefert mit sd. Acetanhydrid *α,α-Diphenylpropionitril*, Kp.$_{12}$ 178 bis 180°. — *3,4,5-Triphenyloxazolon*, $C_{21}H_{15}O_2N$. Aus Benzoinphenylurethan (F. 163°) in sd. A. + H_2SO_4 (1 : 1). Prismen aus A., F. 214—214,5°. Wird von sd. alkoh. Lauge zers. — *α-[N-Carbäthoxyanilino]-propiophenon*, $C_{18}H_{19}O_3N$. Aus α-Anilinopropiophenon (F. 98°) u. sd. $Cl \cdot CO_2C_2H_5$. Würfel aus A., F. 81°. — *4-Methyl-3,5-diphenyloxazolon*, $C_{16}H_{13}O_2N$ (V.). Aus vorigem mit alkoh. KOH unter Eiskühlung über Nacht. Würfelchen aus A., F. 113—114°. Wird von sd. alkoh. NaOH zu α-Anilinopropiophenon aufgespalten. — *Methyl-[α-anilinobenzyl]-keton*, $C_{15}H_{15}ON$. Aus Methyl-[α-brombenzyl]-keton u. Anilin in k. Ä. (12 Stdn.). Nädelchen aus A., F. 90—91°. — *N-Carbäthoxyderiv.*, $C_{18}H_{19}O_3N$ (IV.), Pulver aus PAc., F. 56—58°. — *5-Methyl-3,4-diphenyloxazolon*, $C_{16}H_{13}O_2N$ (III.). 1. Aus vorigem mit k. alkoh. KOH. 2. Aus dem Phenylurethan von I. mit sd. alkoh. H_2SO_4. Nadeln aus A., F. 162,5°. Wird von sd. alkoh. Lauge zum vorvorigen aufgespalten. — *α-Brompropiophenon*, D.$^{16,9}_{4}$ 1,4275, $n_{He}^{16,9}$ = 1,57185, $E\Sigma^{16,9}$ für D = +0,60, für $\beta-\alpha$ = +35%. — *Benzoylmethylcarbinolacetat*. Aus vorigem mit Na-Acetat in Eg. oder aus I. mit Acetylchlorid in Pyridin. Kp.$_{14}$ 143°, D.$^{20}_{4}$ 1,113, n_{He}^{20} = 1,515, $E\Sigma^{20}$ für D = 0,48, für $\beta-\alpha$ = +24%. — *Benzoylmethylcarbinol* (I.). Aus vorigem mit $BaCO_3$ u. W. oder aus vorvorigem mit feuchtem Ag_2O. Kp.$_{14}$ 125—126°, D.$^{20}_{4}$ 1,109, n_{He}^{20} = 1,538, $E\Sigma^{20}$ für D = +0,42, für $\beta-\alpha$ = +26%. — *Benzoat*, F. 106—107°. — *p-Nitrobenzoat*, $C_{16}H_{13}O_5N$. Nach dem Pyridinverf. oder aus α-Brompropiophenon u. K- oder Ag-p-Nitrobenzoat in sd. Eg. Blättchen aus A., F. 120—121°. — *Phenylurethan*, $C_{16}H_{15}O_3N$, Blättchen aus Bzl., F. 143—144°. — *Methylbenzylketon*, D.$^{19,2}_{4}$ 1,0012, $n_{He}^{19,2}$ = 1,51690. — *Phenylacetylcarbinol*, $C_9H_{10}O_2$ (II.), Kp.$_{11}$ 126°, D.$^{20}_{4}$ 1,105, n_{He}^{20} = 1,531, $E\Sigma^{20}$ für D = +0,19, für $\beta-\alpha$ = +12%. — *Acetat*, $C_{11}H_{12}O_3$. In Pyridin. Kp.$_{15}$ 146—148°, D.$^{20}_{4}$ 1,105, n_{He}^{20} = 1,509, $E\Sigma^{20}$ für D = +0,41, für $\beta-\alpha$ = +16%. (Biochem. Ztschr. **192**. 200—29. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

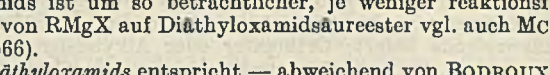
R. Barré, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf einige Oxalsäureamide*. Kurze Reff. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. **1927**. II. 43. **1928**. I. 484. Nachzutragen ist: Vf. wurde zu diesen Unterss. dadurch veranlaßt, daß es

ihm nicht gelang, vom *Oxanilidchlorid*, $C_6H_5 \cdot N : CCl \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$, aus α-Diketone darzustellen. Die Cl-Atome sollten mittels RMgX gegen R ausgetauscht u. dann die Reste $N \cdot C_6H_5$ durch Hydrolyse entfernt werden, analog wie man vom Benzanilidchlorid aus Ketone vom Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot R$ gewonnen hat. Darst. des Oxanilidchlorids nach Bauer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 2653) dadurch verbessert, daß das Rk.-Gemisch im Vakuum zur Trockne gebracht u. noch einige Zeit auf 80° erhitzt wurde, bis alles $POCl_3$ u. PCl_5 entfernt war. Die aus der selbst schon recht unbeständigen Verb. mit RMgX entstehenden Komplexe sind derartig zersetzlich, daß außer gefärbten u. harzigen Prodd. nur Spuren ketonartiger Substanzen erhalten wurden. Diese Verss. wurden daher aufgegeben.

Diäthyloxamidsäureäthylester. Molekulare Mengen Oxalsäurediäthylester u. wasserfreies $NH(C_2H_5)_2$ 50—75 Stdn. kochen (zuerst im W.-, dann im $CaCl_2$-Bad). Kp.$_{14}$ 127°, Kp. 250°. — Kondensation des Esters mit 5 Moll. C_2H_5MgBr in Bzl. (70°, 15 Stdn.) ergab außer wenig Dipropionyl nur *α-Äthyl-α-oxybuttersäurediäthylamid.* Auch unter diesen Bedingungen trat die Amidfunktion nicht in Rk. — Zur Isolierung des *Propionylameisensäurediäthylamids* wird das nach Zerlegung mit Essigsäure erhaltene Rohprod. dest. u. die Hauptfraktion 10 Stdn. mit konz. NH_4OH behandelt, wodurch unveränderter Ausgangsester als $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (F. 125°, l. in W.) entfernt wird. Darauf wird nochmals dest. Das Amid selbst wurde nicht absol. rein erhalten, da es von Spuren Dipropionyl u. obigen Oxyamids schwer trennbar u. aus seinem Semicarbazon nicht regenerierbar ist. Es riecht fruchtartig, ist unverändert l. in konz. HCl, wl. in W., sonst ll., mit W.-Dampf flüchtig. — *Semicarbazon*, $C_9H_{18}O_2N_4$. Dasselbe tritt in 2 Formen auf. Die im kurzen Ref. angegebene *α-Form* entsteht, wenn man das Amid mit Semicarbazidacetat in verd. A. 15 Stdn. stehen läßt, verdampft u. mit Essigester extrahiert. Pulver aus Bzl., F. 140—141°, l. in W., A., Chlf., weniger in Bzl., unl. in Ä. Geht nach Zusatz einiger Tropfen HCl zur w. wss. Lsg. völlig in die *β-Form* über, welche man auch durch längeres Schütteln des Amids mit konz. Lsg. von Semicarbazidhydrochlorid erhält. Aus A., F. 170—171°, viel weniger l. als die α-Form. Überführung von β in α gelang auf keine Weise. β scheint demnach die n. Form zu sein. Eine derartige Isomerie wurde in keinem anderen Fall beobachtet. Hydrolyse des Semicarbazons zum Amid gelang ebenfalls nicht, da schwächere Agenzien nicht angreifen, stärkere auch die Amidfunktion verseifen. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{21}ON_3$, Nadeln aus A., F. 101—102°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{20}O_3N_4$, krystallin. aus 50%ig. Essigsäure, F. 124—125°. — Zur Verseifung des Amids benutzt man viel HCl, hergestellt aus gleichen Voll. Säure von D. 1,19 u. W. Man kühlt schließlich schnell ab, dekantiert, sättigt mit $(NH_4)_2SO_4$, filtriert das $NH(C_2H_5)_2$, HCl ab, äthert aus u. fraktioniert den Extrakt. — *n-Valerylameisensäurediäthylamid*, $C_4H_9 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Analog aus Diäthyloxamidsäureester u. n-C_4H_9MgBr bei unter —15°. Ausbeute 90%. Kp.$_{11}$ 120—122°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{22}O_2N_4$. Mit Semicarbazidacetat wie oben. Aus W., F. 163° (bloc). — *n-Valerylameisensäure.* Durch 2-std. Kochen des Amids mit HCl (1 Vol. konz. Säure + 1/4 Vol. W.). Kp.$_{14}$ 93—94°, in Eis erstarrend, F. ca. 15°. *Oxim*, $C_6H_{11}O_3N$, aus W., F. 140°, dabei sublimierend. *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 89°. *Semicarbazon*, $C_7H_{13}O_3N_3$, aus Aceton, F. gegen 200° (bloc). — Die Rk. zwischen Diäthyloxamidsäureester u. C_6H_5MgBr läßt sich in befriedigender Weise nur dann auf die Ketonstufe begrenzen, wenn der Ester stets im Überschuß vorhanden ist. 1. Nach dem üblichen Verf., Zugabe des Esters zu 1,6 Moll. C_6H_5MgBr bei —15°, erhält man ein teigiges Rohprod., welches durch Waschen mit Lg. krystallin. wird. Aus der Lg.-Lsg. können durch Fraktionieren ca. 15% Phenylglyoxylsäurediäthylamid (vgl. unten) isoliert werden. Das krystallin. Hauptprod. (63%) ist *Benzilsäurediäthylamid*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, Nadeln aus 50%ig. A., F. 95—96°. H_2SO_4-Lsg. tiefrot, nach einigen Min. grün, mit W. farblos, beständig gegen konz. Alkalien. Wird von sd. konz. HCl (5 Stdn. rühren) zu *Benzilsäure* verseift. — 2. Läßt man umgekehrt die C_6H_5MgBr-Lsg. in die Esterlsg. tropfen (—15°, rühren), unterbricht die Rk., wenn sich der Nd. zusammenballt, behandelt das Rohprod. mit Lg. u. fraktioniert das Filtrat, so erhält man 63% *Phenylglyoxylsäurediäthylamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, Kp.$_{18}$ 183—185°. Wird durch sd. 30%ig. KOH nicht, durch 50%ig. KOH teilweise unter Bldg. von Benzoesäure, durch sd. konz. HCl langsam zu *Phenylglyoxylsäure* (F. 64—65°) verseift. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{18}O_2N_4$, aus A., F. 204—205° (bloc). — Aus Diäthyloxamidsäureester u. Benzyl-MgCl erhält man nach dem beim C_6H_5MgBr angewendeten Verf.: 1. 15% *Dibenzylglykolsäurediäthylamid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, Krystalle aus 65%ig. A., F. 119°, sonst dem Benzilsäurederiv. gleichend.

2. 70% *Benzylglyoxylsäurediäthylamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, Kp.$_7$ 155—157°. Wird durch sd. konz. HCl (4 Stdn.) zu *Benzylglyoxylsäure* (F. 155°) verseift. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{20}O_2N_4$, aus A., F. 211—212° (bloc). — Der Nichtangriff der Diäthylamidgruppe bei diesen Rkk. entspricht völlig den Erfahrungen von MAXIM (C. **1928**. I. 1961) u. RAMART u. Mitarbeitern (C. **1927**. II. 1566). Die leicht mögliche Begrenzung der Rk. auf die Ketonstufe ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktionsfähigkeit der Estergruppe durch die benachbarte Amidgruppe herabgesetzt ist. Die Bldg. des Ketonsäureamids ist um so beträchtlicher, je weniger reaktionsfähig das RMgX ist. — Zur Einw. von RMgX auf Diäthyloxamidsäureester vgl. auch MC KENZIE u. DUFF (C. **1927**. II. 566).

Die Darst. des *Tetraäthyloxamids* entspricht — abweichend von BODROUX (Compt. rend. Acad. Sciences **142** [1906]. 401) — folgendem einfachen Schema:

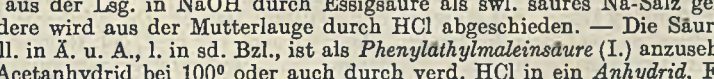


$$(-CO_2C_2H_5)_2 + 2(C_2H_5)_3N \cdot MgBr \longrightarrow \left[-C\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\OMgBr\\OC_2H_5\end{cases}\right]_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$[-CO \cdot N(C_2H_5)_2]_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

Äth. Lsg. von C_2H_5MgBr (20% Überschuß) mit Bzl. verd., Ä. abdest., nach Abkühlen unter Rühren erst $NH(C_2H_5)_2$, dann Oxalester (beides in Bzl.) langsam zugeben, gegen Ende erwärmen, schließlich noch 3 Stdn. kochen, nach weiteren 10 Stdn. mit verd. HCl zers. Ein Teil wird aus der Bzl.-Lsg., die Hauptmenge aus der wss. Lsg. mit Chlf. isoliert. Reinigung durch Fraktionieren bei hohem Vakuum mit Kolonne. Schwach gelbliche Nadeln, F. 31—32° (nicht 35—36°), sehr hygroskop., l. in W. — Die Kondensation dieses Amids mit C_2H_5MgBr (3 Moll.) wurde nicht in k., sondern in sd. Ä. (4 Stdn.) vorgenommen. Aus der äth. Lsg. wird das Ketonsäureamid, aus der sauren wss. Lsg. nach Alkalisieren das bas. Amid isoliert. In Bzl. bei 70° (10 Stdn.) wurden erhalten: 55% Ketonsäureamid, 36% bas. Amid, 1% Dipropionyl. Mit C_2H_5MgJ (3 Moll.) in Bzl.: 80% Ketonsäureamid, sehr wenig bas. Amid. Die Kondensation in Toluol wurde nicht bei 90°, sondern bei Siedehitze in H-at (2 Tage) mit 4 Moll. C_2H_5MgBr ausgeführt. — Da das *α-Diäthylaminobuttersäurediäthylamid* auf keine Weise verseift werden konnte, wurde es zwecks Identifizierung synthetisiert. α-Brombuttersäurebromid mit 2 Moll. $NH(C_2H_5)_2$ in Toluol 1 Stde. auf 100° erhitzt, über Nacht stehen gelassen, erhaltenes α-Brombuttersäurediäthylamid (Kp.$_{22}$ 134 bis 137°) mit überschüssigem $NH(C_2H_5)_2$ in Toluol 5 Stdn. gekocht. — Die Kondensation des Tetraäthyloxamids mit C_6H_5MgBr (4 Moll.) wurde in sd. Toluol in H-at ($1^1/_2$ Stdn.) vorgenommen. Das Rk.-Prod. befindet sich teils in der Toluollsg., teils in der sauren wss. Lsg. Ausbeute 75%. — Bei sämtlichen Kondensationen ist energ. mechan. Rühren von besonderer Wichtigkeit. (Ann. Chim. [10] **9**. 204—75.) LB.

P. Cordier, *Über Phenyläthylmaleinsäure und ihr cis-trans-Isomeres Phenyläthylfumarsäure.* Die von BOUGAULT (Compt. rend. Acad. Sciences **155** [1912]. 477) durch Aldolkondensation von Benzylbrenztraubensäure u. Aceton erhaltene Acetonbenzylbrenztraubensäure wird durch verd. HCl zur ungesätt. Säure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO \cdot CH_3$ von F. 95° dehydratisiert. Behandelt man diese in alkal. Lsg. mit ClONa, so tritt folgende Rk. ein: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2Na) : CH \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,ClONa = 2\,NaOH + CHCl_3 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2Na) : CH \cdot CO_2Na$. Man gibt zur Beseitigung des überschüssigen ClONa Bisulfit zu, fällt mit HCl u. äthert aus. So erhält man 2 isomere Säuren von FF. 104 u. 202°, welche leicht getrennt werden können, da nur erstere aus der Lsg. in NaOH durch Essigsäure als swl. saures Na-Salz gefällt wird. Die andere wird aus der Mutterlauge durch HCl abgeschieden. — Die Säure 104°, zl. in W., ll. in Ä. u. A., l. in sd. Bzl., ist als *Phenyläthylmaleinsäure* (I.) anzusehen, da sie durch Acetanhydrid bei 100° oder auch durch verd. HCl in ein *Anhydrid*, F. 74°, unl. in W. u. verd. Alkalien, übergeführt wird. Die Säure 202°, viel schwerer l. in W., gibt kein Anhydrid u. ist daher *Phenyläthylfumarsäure* (II.). Beide Säuren werden durch



I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$ ‖ $CH \cdot CO_2H$ II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$ ‖ $CO_2H \cdot CH$

Na-Amalgam zur bekannten Phenyläthylbernsteinsäure (F. 136°) reduziert. — Wenn man das überschüssige ClONa nicht, wie oben, durch Bisulfit, sondern durch As_2O_3 reduziert, so erhält man nur I. In der Tat läßt sich I. mittels Bisulfit in alkal. Lsg. teilweise zu II. isomerisieren. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 869—72.) LB.

Mervin Clarence Franklin und **Wallace Frank Short**, *Die Acetessigesterkondensation.* SCHEIBLER u. ZIEGNER (C. **1922**. I. 956) haben dem bei der Einw. von Na

oder $NaNH_2$ auf Essigester entstehenden Na-haltigen Prod. (im folgenden als „Endprod.“ bezeichnet) die Struktur $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(ONa)(O \cdot C_2H_5)_2$ (I) zugeschrieben, während Scheibler u. Friese (C. **1926**. I. 910) das „Endprod.“ als eine Art Molekülkomplex ansehen, worin der Rest $CH_2 : C(ONa) \cdot OC_2H_5$ bis zu einem gewissen Grade selbständig reagiert. Im ersteren Fall müßten bei der Einw. von Halogenalkylen Orthoester der Form $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OR)(OC_2H_5)_2$, im letzteren Fall ein Ester $R \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ u. Äthylacetat entstehen. Nach den Verss. der Vff. ist keine dieser Annahmen richtig, da die Einw. von z. B. *Benzylchlorid* auf das Endprod. *Benzylacetessigester*, *Dibenzylacetessigester* u. *Benzylacetat*, bei Anwendung von $NaNH_2$ zur Kondensation auch *Acetbenzylamid* liefert; Orthoester oder Alkylessigester waren in keinem Fall nachweisbar. Das „Endprod.“ ist wahrscheinlich ein Gemisch aus Natriumacetessigester (oder einer Verb., die sehr leicht in diesen übergeht), Natriumacetat u. (bei Anwendung von $NaNH_2$) Natriumacetamid. Beim Erhitzen zers. es sich bei ca. 130° unter Bldg. von wenig Ä., Äthylacetat u. einer Spur Aceton. — Bei Anwendung von $NaNH_2$ wurde das „Endprod.“ günstigstenfalls mit 60% Ausbeute erhalten, während Scheibler u. Ziegner 94% angeben. — Aus C_2H_5J u. dem mit Na dargestellten Endprod. wurden *Äthylacetat*, *Äthylacetessigester* u. ein zähes Öl erhalten. — Mit ähnlichen Resultaten wurden ferner *Butyljodid* u. *Benzoylchlorid* untersucht. — *Natriumacetessigester* reagiert heftig mit *Benzaldehyd*. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 591 bis 595. Auckland [Neuseeland], Univ. Coll.) Ostertag.

Alex. Mc Kenzie und **Nellie Walker**, *Optisch aktive Derivate der Phenylaminoessigsäure*. Einw. von Phthalsäureanhydrid auf *l-Phenylaminoessigsäure* bei 160—170° liefert *d,l-α-Phthalimidophenylessigsäure*, F. 170,5—171,5°; aus dieser läßt sich über das *Morphinsalz* (Nadeln aus A.), *l-α-Phthaliminophenylessigsäure*, $C_{16}H_{11}O_4N$ gewinnen. Nadeln aus wss. Aceton. F. 192—193°. $[\alpha]_D^{14,5} = -51,9°$ (c = 3,5385 in Aceton), $[\alpha]_D^{17,5} = -20,3°$, $[\alpha]_{5461}^{12,5} = -24,7°$ (c = 4,588 in Methanol). Einw. des mit $SOCl_2$ dargestellten Chlorids auf Bzl. + $AlCl_3$ liefert *d,l-Desylphthalimid*; Racemisierung erfolgt während der Friedel-Crafts-Rk. Einw. von wss. KOH liefert die *rechtsdrehende Dicarbonsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (?), F. 177—179°, $[\alpha]_D = +101,8°$ (c = 1,2525 in Aceton). — Spaltung von *d l-Desylphthalaminsäure* liefert über das Morphinsalz (Prismen). *l-Desylphthalaminsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln aus Ä., F. 155—157° (Zers.), $[\alpha]^{18} = -159,1°$ (c = 2,545 in Aceton). Wasserabspaltung durch Eindampfen der Lsg. in wss. Aceton auf dem Wasserbad liefert racem. Desylphthalimid. Durch Eindampfen mit konz. HCl entsteht *l-Desylamin* (HCl-Salz, $[\alpha]_D = -114°$ [c = 3,269 in A.]). Starke HCl bewirkt unter geeigneten Bedingungen Racemisierung. — *d,l-Desylamin* läßt sich mit l-Mandelsäure, l- oder d-γ,γ,γ-Trichlorbuttersäure spalten, die erhaltenen Desylaminhydrochloride haben die entgegengesetzte Drehung wie die zur Spaltung verwendete Säure. *d-Desylamin-l-mandelat*. Krystalle aus A., F. 149—150° (Zers.), $[\alpha]_D = -57,5°$. *d-Desylaminhydrochlorid*, $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Prismen. Zers. bei 230°. In A. leichter l. als das d,l-Salz. $[\alpha]_D^{16} = +223,2°$ (c = 2,538 in A.). Einw. von HCl u. $NaNO_2$ in W. führt zu stark racemisiertem *d-Benzoin*, Krystalle aus A., F. 127—131°, $[\alpha]_D = +30,1°$ (c = 1,178 in A.); reines l-Benzoin hat $[\alpha]_D^{16} = 132,5°$. — Das freie *d,l-Desylamin* (F. 110° aus Ä.) ist sehr unbeständig; wird beim Aufbewahren gelb. Freies *d-Desylamin* (aus dem Hydrochlorid mit Na_2CO_3 in wss. Lsg. schm. bei 82—86° unter Gelbfärbung, $[\alpha]_D = +200,5°$ (0,2504 g in A. zu 20 ccm); in der Lsg. erfolgt Racemisierung. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 646—52. Dundee, Univ. of St. Andrews.) Ostertag.

Arthur Thurley Dann, **Alf Howard** und **William Davies**, *Die alkalische Hydrolyse von ω-Brom- und ω-Chlornitrostyrolen*. Die Hydrolyse der in A. gel. Halogenstyrole durch wss. KOH verläuft bei den Bromstyrolen mit in der Reihenfolge o-p-unsubst.-m, bei den Chlorstyrolen mit in der Reihenfolge p-o-m-unsubst. (bei 41°) bzw. (p u. o)-unsubst.-m (bei 81°) abnehmender Leichtigkeit. cis-ω-Brom-p-nitro-styrol ist erheblich reaktionsfähiger als die trans-Form; das viel cis-Form enthaltende ω-Bromstyrol vom F. —2,5° ist reaktionsfähiger als das viel trans-Form enthaltende vom F. 2,2°. Die aktivierende Wrkg. des NO_2 wird durch die Seitenkette anscheinend ebenso übertragen wie durch den Kern. — *ω-Bromnitrostyrole* aus den Nitrozimtsäuren durch Anfeuchten mit Eg. u. Einw. von Br bei 100° u. Behandlung der entstandenen α,β-Dibrom-β-nitrophenylpropionsäuren mit 30%ig. wss. Na-Acetatlsg. Trennung von cis- u. trans-Form durch Dest. im Vakuum. Die niedrigsd. (cis)-Formen gehen im ultravioletten Licht in Ä. oder Bzl. zum Teil in die höhersd. (trans) über. Die Bromstyrole riechen angenehm u. werden im festen Zustand bei Belichtung tiefgelb. *ω-Brom-o-nitrostyrol. cis-Form,*

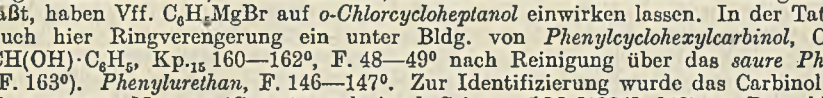
sd. bis 165° (21 mm). Erstarrt nicht bei 0°. *trans-Form*, Kp.$_{21}$ 165—167°. Hellgelbe Prismen aus A., F. 39°. (Die Angabe 70° von Reich u. Chang, C. **1920**. I. 778 ist wahrscheinlich ein Druckfehler.) — *ω-Brom-m-nitrostyrol. trans-Form*, Kp.$_{18}$ 150°. Ganz schwach gelbe Nadeln aus A., F. 77°. Die *cis-Form* geht im Licht nur wenig in die trans-Form über. — *ω-Brom-p-nitrostyrole. trans-Form.* Kp.$_{21}$ 182°. Ganz schwach gelbe Nadeln aus A., F. 160°. *cis-Form* wird rein erhalten, wenn in der obigen Vorschrift statt wss. alkoh. Na-Acetatlsg. verwendet wird. Gelbe Prismen aus PAe., F. 49°. Kp.$_{21}$ 168—170°. Wird eine Bzl.-Lsg. 4 Stdn. in einem Quarzgefäß dem Sonnenlicht ausgesetzt, so steigt der F. auf 95—140° (Gemisch mit trans). Ein bei 40—60° schm. Gemisch der beiden Formen schm. nach 30-std. Belichtung in Bzl. bei 115—150°; aus diesem Prod. ist trans durch Krystallisation aus A. zu gewinnen. Dünne Schichten der festen cis-Form zeigen nach 2-std. Belichtung F. 45—70°. — *ω-Bromstyrol* wurde in 2 Präparaten (Gemische von cis- u. trans) a) Kp.$_{18}$ 105°, F. —5 bis —2,5°, u. b) Kp.$_{29}$ 120°, F. 2,2° angewandt. a) geht bei Belichtung in b) über. — *ω-Chlornitrostyrole* aus Nitrozimtsäuren in Sodalsg. durch Einleiten von CO_2 u. Zufügen von NaOCl-Lsg. unter Eiskühlung u. nachfolgende Dampfdest. Man erhält ausschließlich die höherschm. Formen. *ω-Chlor-o-nitrostyrol.* Schwach gelbe Nadeln, F. 58°. *ω-Chlor-m-nitrostyrol*, $C_8H_6O_2NCl$. Gelbe Prismen aus A., F. 83°. Wird am Licht rasch dunkel. *ω-Chlor-p-nitrostyrol.* Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 128°. In A. viel schwerer l. als o- u. m. — *ω-Chlorstyrol.* Aus α,β-Dichlor-β-phenylpropionylchlorid durch Überführung in die Säure u. Zers. mit Na-Acetat. Kp.$_{22}$ 92—93°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 605—11. Melbourne, Univ.) Ostertag.

Herbert Davies und **William Davies**, *Die Bromierung von m-Methoxyzimtsäure.* Die Rk. ist von Bauer u. Vogel untersucht worden (C. **1913**. II. 1477); diese Autoren haben aber die Rk.-Prodd. falsch formuliert. Aus 1 Mol. Methoxyzimtsäure u. 1 Mol. Brom in Eg. entsteht bei gewöhnlicher Temp. in 2 Tagen *6-Brom-3-methoxyzimtsäure* (von Bauer u. Vogel als $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$ formuliert), deren Oxydation mit $KMnO_4$ *6-Brom-3-methoxybenzoesäure*, aber kein KBr liefert. Das bei der Einw. von 2 Mol. Brom auf dem Wasserbad entstehende Prod., welches von Bauer u. Vogel als *β,6-Dibrom-3-methoxyzimtsäure* aufgefaßt wurde, ist ein kompliziertes Gemisch; die Bromierung ist teils im Kern, teils in der Seitenkette erfolgt. Bei der Oxydation entsteht u. a. 4(oder 2),6-Dibrom-3-methoxybenzoesäure (F. 203°). Auch *m-Methoxybenzalmalonester* (Kp.$_{17}$ 205—208°) wird entgegen Bauer u. Vogel in 6-Stellung u. nicht in der Seitenkette bromiert. — *m-Methoxyzimtsäure.* Aus m-Methoxybenzaldehyd u. Malonsäure in Pyridin. Perkinsche Synthese gibt selbst nach langer Einw. nur sehr geringe Ausbeute. — *6-Brom-3-methoxyzimtsäure*, $C_{10}H_9O_3Br$. Aus m-Methoxyzimtsäure u. Brom in Eg., aus 6-Brom-3-methoxybenzaldehyd (F. 76°) u. Malonsäure in Pyridin oder aus m-Methoxybenzalmalonester durch Einw. von 1 Mol. Brom in Eg. auf dem Wasserbad, Verseifung des entstehenden Prod. mit NaOH u. Abspaltung von CO_2 aus der so erhaltenen Säure. Nadeln aus Bzl. F. 189°. — Nach 10-tägiger Einw. enthält das Bromierungsgemisch anscheinend ein Dibromid. — *4(oder 2),6-Dibrom-3-oxybenzaldehyd.* Man erhitzt 3-Oxybenzaldehyd mit 1 Mol. Brom in Chlf. u. fügt nach dessen Verbrauch das zweite Mol. Brom zu. F. 139°. — *4(oder 2),6-Dibrom-3-methoxyzimtsäure*, $C_{10}H_8O_3Br_2$. Aus dem Dibrommethoxybenzaldehyd (F. 110°) u. Malonsäure in Pyridin. Prismen aus Essigsäure. F. 234°. Oxydation gibt 4(oder 2),6-Dibrom-3-methoxybenzoesäure (F. 203°). (Journ. chem. Soc., London **1928**. 602—05. Melbourne, Univ.) Ostertag.

John Read und **William Galloway Reid**, *Die Einwirkung von Bromwasser auf einige Olefinsäuren.* (Vgl. Read u. Andrews, C. **1922**. I. 681.) *Maleinsäure.* Die Aufnahme von Br ist von der Konz. abhängig; aus 0,05-n. Maleinsäurelsg. werden 89,3%, aus $^1/_3$-n. Maleinsäurelsg. 62,5% der theoret. Brommenge aufgenommen, unter Bldg. von Bromhydrin u. *Dibrombernsteinsäure* (F. 255°). Die Hauptmenge des Br wird im diffusen Tageslicht innerhalb der ersten 2 Tage aufgenommen, vollkommene Entfärbung dauert etwa 1 Woche. Lsgg. des Na-Salzes absorbieren Br schneller, in 30 Min. vollkommene Entfärbung. — *Fumarsäure* reagiert außerordentlich langsam; das Na-Salz entfärbt Bromwasser innerhalb 1—2 Stdn. Konz.-Einfluß ähnlich wie bei Maleinsäure. — *Itaconsäure* reagiert rascher als Maleinsäure, Entfärbung innerhalb 1 Stde. Wird *Cumarin* in verd. NaOH gel., zu Eiswasser mit etwas H_2SO_4 gegeben u. Bromdampf eingeleitet, so entsteht neben *5-Bromcumarin*, $C_9H_5O_2Br$ (Nadeln aus A., F. 159—160°) ein zähe Fl. vom stechenden Geruch der Halogenhydrine, aus der nichts Definiertes isoliert werden konnte. — *Ölsäure*, in W. emulgiert, wird mit Brom

in wss. KBr-Lsg. versetzt. Das zähe Rk.-Prod. liefert beim Kochen mit alkoh. KOH eine *Dioxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$ (?), Blättchen aus A., F. 92—93°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 745—49. Univ. of St. Andrews.) OSTERTAG.

Marcel Godchot und **G. Cauquil**, *Molekulare Umlagerung in der Cycloheptanreihe.* (Vgl. C. **1928**. I. 1758.) Um zu erfahren, ob sich die l. c. beschriebene Rk. verallgemeinern läßt, haben Vff. C_6H_5MgBr auf *o-Chlorcycloheptanol* einwirken lassen. In der Tat tritt auch hier Ringverengerung ein unter Bldg. von *Phenylcyclohexylcarbinol*, $C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$, Kp.$_{15}$ 160—162°, F. 48—49° nach Reinigung über das *saure Phthalat* (F. 163°). *Phenylurethan*, F. 146—147°. Zur Identifizierung wurde das Carbinol nach SABATIER u. MAILHE (Compt. rend. Acad. Sciences **139** [1904]. 343) aus Benzaldehyd u. $C_6H_{11}MgCl$ dargestellt. Daneben entsteht bei obiger Rk. infolge Dehydratisierung des Carbinols etwas *ungesätt. KW-stoff* $C_{13}H_{16}$, Kp.$_{15}$ 140—141° (vgl. v. AUWERS u. TREPPMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48** [1915]. 1220). — Die molekulare Umlagerung erklären Vff., einer persönlichen Anregung TIFFENEAUs folgend, jetzt so:



Der entstandene Hexahydrobenzaldehyd würde nun mit dem zweiten Mol. RMgX unter Bldg. des Carbinols reagieren. Nach TIFFENEAU (Compt. rend. Acad. Sciences **159** [1914]. 771) geht Cyclohexenjodhydrin unter der Wrkg. von $AgNO_3$ tatsächlich in Cyclopentanaldehyd über. — Die kürzlich von VAVON u. MITCHOVITCH (C. **1928**. I. 2255) beobachtete Ringverengerung läßt es zweifelhaft erscheinen, ob die von GODCHOT u. BEDOS (C. **1926**. I. 1159) aus Cyclohexenoxyd u. CH_3MgJ dargestellte Verb. wirklich o-Methylcyclohexanol ist. Eine erneute Unters. ist notwendig. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 955—57.) LINDENBAUM.

L. Palfray und **L. Rothstein**, *Über die Stereoisomeren des Chinits* [*Cyclohexandiols-(1,4)*]. An Gemischen von *cis-* u. *trans-Chinit*, dargestellt nach SENDERENS u. ABOULENC (C. **1922**. I. 1400) bei 130, 160, 180 u. 200°, wollen Vff. den Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Zus. der Gemische untersuchen. Die Trennung der Isomeren erfolgt am besten durch Krystallisieren aus Aceton, wobei man die zuerst ausfallenden trans-Krystalle mittels einer sehr wirksamen Zentrifuge abtrennt. So lieferten 100 g Gemisch (bei 200° dargestellt) sofort 40 g reines trans-Chinit (F. 139°), 15 g Gemisch u. 34 g reines cis-Chinit (F. 102°). Woher das Defizit von ca. 10% rührt, ist noch aufzuklären. — Sodann wurde die F.-Kurve der synthet. Gemische ermittelt, welche ziemlich komplex verläuft. Von cis ausgehend, fällt sie schwach bis zu einem Gemisch mit ca. 45% trans, steigt dann wieder, erreicht bei 60% trans wieder den Punkt 102° u. steigt dann schnell auf 139°. Eindeutig ist die Kurve demnach nur bei an trans reichen Gemischen; die Zweideutigkeit zwischen 0 u. 60% trans läßt sich aber durch Zufügen von etwas reinem cis oder trans aufheben. — Chinit ist mit W.-Dampf flüchtig u. sublimiert schon oberhalb 100°, stark zwischen 150 u. 200°. Man erhält so dieselben Krystalle wie aus Aceton, trans in flachen Nadeln, cis zuerst in 2 Formen, regulär (Würfel) u. quadrat., welche sich aber in einigen Min. in trikline Nadeln umwandeln. — *trans-Phenylurethan*, F. 262°. *cis-Phenylurethan*, F. 188°, leichter l. — Während cis-Chinit, für sich im Rohr 2 Stdn. auf 180° erhitzt, keine merkliche Veränderung erleidet, wird es, in Ggw. von Hg 20 Min. auf 150° erhitzt, zu 95% in trans-Chinit umgewandelt. Der Einfluß des Hg erstreckt sich auch auf die Derivv. — In W. ist Chinit in allen Verhältnissen l. Löslichkeit in reinem Aceton bei 14 u. 16°: cis 5,56 u. 5,61; trans 1,86 u. 1,91. Daraus folgt Δ L: Δ t = 0,025. Löslichkeit in 5% W. enthaltendem Aceton bei 12 u. 17,5°: cis 5,10 u. 5,91; trans 2,55 u. 2,76. Daraus folgt Δ L: Δ t = 0,147 u. 0,038. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 872—74.) LINDENBAUM.

David Runciman Boyd und **Douglas Vernon Nelmar Hardy**, *Die Einführung der Triphenylmethylgruppe in Phenole. Triphenylmethoxyphosphordichlorid* (C. **1923**. III. 36. **1924**. II. 1340) kann statt Triphenylchlormethan zur Darst. von 4-Oxytetraphenylmethanen dienen. Die Rk. ist nur beschränkt anwendbar; Triphenylmethoxyphosphordichlorid wird durch Erhitzen mit p-Kresol größtenteils in Triphenylmethan übergeführt u. liefert mit Methylsalicylat Derivv. der Triphenylmethylphosphorsäure. Das Verf. von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3018 [1902]) zur Einführung von Tr. [im Text = Triphenylmethyl; in den Formeln = $(C_6H_5)_3C$] in *Phenol* u. *Anisol* versagt beim Methylsalicylat ebenfalls. Es wurde jedoch gefunden, daß die Kondensation in diesem Fall einfach durch Kochen einer Lsg. von Tr.-OH in überschüssigem Methylsalicylat bewirkt werden kann; dasselbe gilt für Phenol, aber nicht

für o- u. m-Kresol oder o-Chlorphenol. Nach einer Abänderung des Verf. von Baeyer u. Villiger (Anwendung von weniger Eg. u. H_2SO_4) läßt sich Tr. auch in *o-Kresol* einführen; es entsteht *4-Oxy-3-methyltetraphenylmethan*, $Tr \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ (I). Dieselbe Verb. wurde von Schorigin (C. **1927**. I. 87. **1928**. I. 189) aus TrCl u. o-Kresol + o-Kresolnatrium oder nach Baeyer u. Villiger erhalten, aber als *α,α,α-Triphenyl-β-2-oxyphenyläthan*, $Tr \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (II) aufgefaßt. Analog formuliert Schorigin die entsprechende Verb. aus *p-Kresol*, nach II, während er die Verb. aus *m-Kresol* nach I formuliert; er stützt diese Formulierungen auf die Bldg. geringer Mengen $Tr \cdot OH$ bei der Oxydation der o- u. p-Kresolverb. mit CrO_3, bei welcher Behandlung die m-Kresolverb. u. 4-Oxytetraphenylmethan kein $Tr \cdot OH$ liefern (vgl. Gomberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1464 [1906]). Demgegenüber finden die Vff., daß 4-Oxytetraphenylmethan u. die Verbb. aus den 3 Kresolen 1. bei der Dest. mit Natronkalk $Tr \cdot H$, 2. beim Erwärmen mit H_2SO_4 $Tr \cdot OH$ liefern, während HJ + Eg. die o- u. m-Kresolverb. zu $Tr \cdot H$ reduziert, die p-Kresolverb. u. 4-Oxytetraphenylmethan unverändert läßt. Die von Schorigin als II formulierten Verbb. haben somit die Konst. I; als weitere Folgerung ergibt sich die Konst. $Tr \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ für die als $Tr \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ formulierte *Verb. aus Triphenylcarbinol u. o-Toluidinhydrochlorid* (van Alphen, C. **1927**. II. 1473). — Die Wrkg. der H_2SO_4 bei dem Baeyer-Villiger-Verf. ist sehr wahrscheinlich auf Bldg. des teilweise ionisierten Esters $Tr \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ zurückzuführen; die Ionen Tr u. HSO_4' bilden mit Phenolen chinoide Additionsverbb., die in H_2SO_4 u. das Tetraphenylmethanderiv. zerfallen; bei der Einw. von Phenolen auf TrCl u. $Tr \cdot O \cdot PCl_2$ wirken die Phenole ionisierend; schwach ionisierende Phenole reagieren nicht.

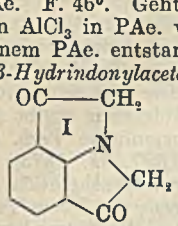
4-Oxytetraphenylmethan. Aus Triphenylcarbinol u. Phenol beim Kp. oder aus Phenol u. $Tr \cdot O \cdot PCl_2$ bei 120°, F. 282°, Acetylverb., F. 175°. — *4-Oxytetraphenylmethan-3-carbonsäure*, $C_{26}H_{20}O_3 = Tr \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. Man kocht 4 g Triphenylcarbinol u. 5 g Methylsalicylat unter Rückfluß u. verseift nach Aufhören der Wasserabspaltung u. Abkühlen mit alkoh. KOH das überschüssige Methylsalicylat, mit HJ + Eg. den Oxytetraphenylmethancarbonsäureester. Nadeln aus Petroleum, F. 232°. Gibt oberhalb des F. 4-Oxytetraphenylmethan. Unl. in wss. Alkali, gibt mit alkoh. NaOH ein Na-Salz. *Acetylverb.*, $C_{28}H_{22}O_4$. Weißes Pulver aus Aceton-PAe., F. 210°. Unl. in wss. Alkali. — *5-Brom-4-oxytetraphenylmethan-3-carbonsäure*, $C_{26}H_{19}O_3Br$. Aus Oxytetraphenylmethancarbonsäure mit Br in Eg. Prismen aus Eg., F. 239°. — *5-Nitro-4-oxytetraphenylmethan-3-carbonsäure*, $C_{26}H_{19}O_5N$. Bldg. mit HNO_3 in Eg. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 226°. Ll. in verd. NaOH. — *4- oder 2-Oxy-2 oder 4-methyltetraphenylmethan.* Aus m-Kresol mit $Tr \cdot O \cdot PCl_2$ bei 120° oder mit $Tr \cdot OH$ u. H_2SO_4 in Eg., F. 213°. — *Triphenylmethylphosphorigsäuredi-p-tolylester*, $C_{33}H_{29}O_3P$. Aus p-Kresol u. $Tr \cdot O \cdot PCl_2$ bei 100°, neben Triphenylmethan. Prismen aus A., F. 179—180°. — *4-Oxy-3-methyltetraphenylmethan* (I) (von Schorigin als II formuliert). Aus $Tr \cdot OH$ u. o-Kresol mit H_2SO_4 in Eg., F. 183°. *Acetylverb.*, $C_{28}H_{24}O_2$. Prismen aus Methanol, F. 150°. *Methyläther*, $C_{27}H_{24}O_2$. Aus Methyl-o-tolyläther u. Triphenylcarbinol mit H_2SO_4 in Eg. oder durch Methylierung von 4-Oxy-3-methyltetraphenylmethan. Kuglige Aggregate aus Essigsäure, F. 165°. — *3-Brom-4-methoxy-5-methyltetraphenylmethan*, $C_{27}H_{23}OBr$. Aus dem Methyläther durch Kochen mit Br in Eg. Prismen aus Essigsäure, F. 180°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 630—38. Southampton, Univ.) Ostertag.

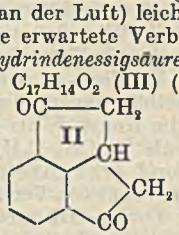
N. Orlow, *Über die pyrogenetische Dissoziation von Phenanthren in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 895 bis 902. — C. **1927**. II. 2394.) Röll.

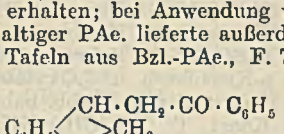
Joseph Gilbert Jackson und **James Kenner**, *Ein Beitrag zur Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs.* Die Frage, ob die Valenzen des dreiwertigen N in einer Ebene liegen oder nicht, ist nicht völlig entschieden; wenn auch sehr viele Gründe gegen eine Anordnung in einer Ebene sprechen, so ist doch zu beachten, daß die bei einer „nichtebenen" Anordnung möglichen Isomeren nur in einem Falle bisher beobachtet worden sind. Vff. versuchten nun, eine N-Verb. darzustellen, deren N-Atom gleichzeitig einem ebenen u. einem nichtebenen Ring angehört (I); sie erhielten aber nur geringe Mengen einer in der Zus. I entsprechenden Substanz; der Mißerfolg ist vielleicht auf die Störung der Ringbldg. durch den Valenzwinkel 120° des N zurückzuführen. Vorverss. befassen sich mit der Darst. einer analogen C-Verb. (II). Ferner werden die Strukturformeln einiger Verbb. diskutiert, in welchen N wahrscheinlich ebene Konfiguration aufweist, sowie von Verbb., deren Existenz für die hier aufgeworfene Frage weniger entscheidend ist.

1-Ketohydrinden-3-essigsäure, $C_{11}H_{10}O_3$. Aus β-Phenylglutarsäure beim Ein-

tragen in konz. H_2SO_4 bei 150°. Achteckige Tafeln aus Bzl. F. 151°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$. Prismen. F. 268° (Zers.). — *Methylester*, $C_{12}H_{12}O_3$. Täfelchen aus Bzl. F. 65°, gibt ein *Semicarbazon*, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, F. 152°, u. (mit HCl u. Amylnitrit in Methanol) ein *2-Isonitrosoderiv.*, $C_{12}H_{11}O_4N$, F. 167° (Zers.). — *Äthylester*, $C_{13}H_{14}O_3$, zähe Fl., Kp.$_{13}$ 194—200°, gibt ein *Semicarbazon*, $C_{14}H_{17}O_3N_3$, F. 131—132°, u. ein *Isonitrosoderiv.*, $C_{13}H_{13}O_4N$, F. 193° (Zers.), welches auch aus der Säure oder dem Methylester mit HCl u. Amylnitrit in A. entsteht. — *β-Phenylglutarsäurechlorid.* Aus dem Na-Salz der *β*-Phenylglutarsäure u. PCl_5 bei gelindem Erwärmen; nach anderen Verff. erfolgt Anhydridbldg. oder Verkohlung. Kp.$_{15}$ 170—190°. Tafeln aus Bzl. + PAe. F. 46°. Geht (schon an der Luft) leicht in das Anhydrid über. Bei der Einw. von $AlCl_3$ in PAe. wurde die erwartete Verb. II nicht erhalten; bei Anwendung von reinem PAe. entstand *Ketohydrindenessigsäure*; benzolhaltiger PAe. lieferte außerdem *ω-3-Hydrindonylacetophenon*, $C_{17}H_{14}O_2$ (III) (gelbliche Tafeln aus Bzl.-PAe., F. 78°,



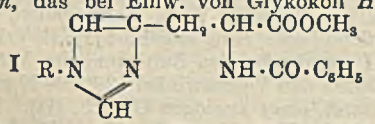


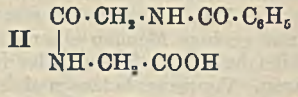


III

Disemicarbazon, $C_{19}H_{20}O_2N_6$, Prismen, F. 233° [Zers.], *Dioxim*, $C_{17}H_{16}O_2N_6 + 1^1/_2\ H_2O$, Prismen, F. [wasserfrei] 179°). — *Anthranilodiessigsäure*, $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot (CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Nach dem Verf. des D. R. P. 128 955 (FRIEDLÄNDER, Bd. 6, S. 559) entsteht nur wenig Anthranilodiessigsäure neben viel Phenylglycin-o-carbonsäure. Auch das Verf. von VORLÄNDER u. MUMME (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33** [1900]. 3182) ist nicht zu empfehlen. Man kocht ein Gemisch von 200 g kryst. Na_2CO_3, 1 l W., 60 g Anthranilsäure u. 100 g Chloressigsäure 8 Stdn. u. hält durch passenden Zusatz von Na_2CO_3 alkal., Ausbeute 50 g neben 40 g Phenylglycincarbonsäure. Achteckige Tafeln aus W. F. 216° (Zers.). Fluoresciert in A. oder W. nicht. Das Präparat des D. R. P. 128 955 war mit Phenylglycincarbonsäure verunreinigt. — *Indoxylessigsäure*, $C_{10}H_9O_3N$, war nach D. R. P. 128 955 nicht erhältlich. Man erhitzt 16 g Anthranilodiessigsäure mit 30 g NaOH u. 25 ccm W. unter Rühren bis 200°, fügt einige Tropfen W. zu u. erhitzt weiter, bis die M. Tonkonsistenz aufweist. Tafeln mit 1 H_2O aus W., in Aufsicht grün, u. Mk. gelb. F. (wasserfrei) 165° (Zers.). — *O-Methylindoxylessigsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N$. Bldg. mit NaOH u. $(CH_3)_2SO_4$. Prismen mit 1 H_2O aus verd. Methanol. F. (wasserfrei) 141—142°. Wl. in W., ll. in A. — Das rohe Na-Salz der Indoxylessigsäure reagiert bei 180—200° heftig mit $NaNH_2$. Aus dem Rk.-Prod. läßt sich nach Methylierung eine *Verb.* $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (Methylderiv. von I?) isolieren, Nadeln aus W., F. 163°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 573—81. Sheffield, Univ.) OSTERTAG.

Max Bergmann und **Leonidas Zervas**, *Zur Kenntnis des Histidins. Peptidbildung durch Acylwanderung.* XXIII. Mitt. *über Umlagerung peptidähnlicher Stoffe.* (XXII. vgl. C. **1928**. I. 2260.) Nach Unters. von GERNGROSS (C. **1920**. I. 219) spalten N,N'-diacylierte Histidinester den Acylrest des Imidazolkerns leicht unter dem Einfluß von W. ab. Vff. haben nun gefunden, daß bei derartigen Histidinderivv. dieser Acylrest noch leichter durch Aminosäuren — selbst in Abwesenheit von W. — abgespalten u. von der zugesetzten Aminosäure säureamidartig gebunden wird. So gibt *Hippuryl-benzoyl-l-histidinmethylester* (I, R = CO·CH_2·NH·CO·C_6H_5) bei Einw. von *Glykokoll Benzoylhistidinmethylester* (I, R = H) u. *Benzoyl-glycylglycin* (II). Eine ähnliche Peptidbldg. erfolgt aus *Acetyl-benzoyl-histidin* (I, R = CO·CH_3) u. *Arginin* oder Glykokoll bzw. dessen Ester, wobei *Monoacetyl-d-arginin*, oder *Acetursäure* bzw. deren Äthylester entsteht. Das gleiche Verh. zeigen acylierte Pyrimidinderivv., z. B. *N-Benzoyl-theobromin*, das bei Einw. von Glykokoll *Hippursäure* neben freiem *Theobromin* bildet.

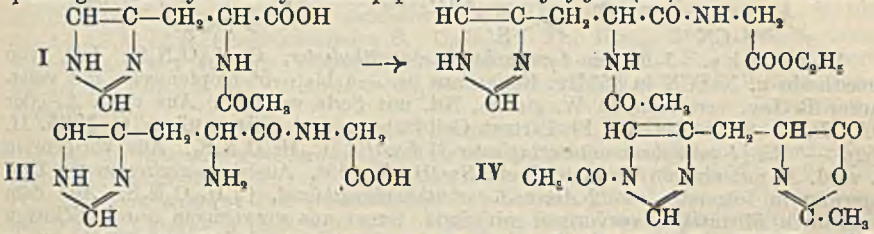




Versuche. *Hippuryl-benzoyl-histidin-methylester* (*l-α-Benzoylamino-β-[1-benzoylaminoacetyl-imidazoylyl-4(5)]-propionsäuremethylester*), $C_{23}H_{22}O_5N_4$, aus Benzoyl-l-histidin-methylester (F. 158—159°, korr.; $\alpha_D^{22} = -62{,}40°$) u. Hippursäurechlorid, Nadeln aus Chlf., F. 157° korr. Mit W. Abspaltung des Hippurylrestes (nachgewiesen

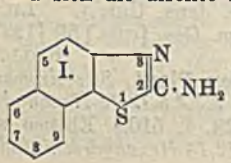
durch Rotfärbung auf Zusatz von alkal. Diazobenzolsulfonsäure), mit Glykokoll Bldg. von *Benzoylhistidinmethylester*, F. 156° u. *Benzoylglycylglycin*, F. 211° korr. — *Acetylbenzoyl-l-histidinmethylester*, $C_{16}H_{17}O_4N_3$, aus Benzoyl-l-histidin-methylester u. Acetanhydrid, Prismen aus A., F. 168°, korr. Durch Einw.: a) von W. + NH_3 Acetylabspaltung unter Bldg. von Benzoyl-l-histidinmethylester, b) von d-Arginin Bldg. von *Acetyl-d-arginin*, $C_8H_{16}O_3N_4$, F. 120°, $\alpha_D^{20} = +7{,}9°$, c) von Glykokoll bzw. Glykokollester, Bldg. von *Acetursäure*, $C_4H_7O_3N$, Tafeln aus W., Kp. 210° korr. bzw. deren *Äthylester*, F. 46—47°. — *Benzoyltheobromin*, $C_{14}H_{12}O_3N_4$, aus Theobrominsilber u. Benzoylchlorid, Nadeln aus Toluol, F. 210°, korr. Gibt mit Glykokoll *Hippursäure*, $C_9H_9O_3N$, F. 190° korr. (Ztschr. physiol. Chem. **175**. 145—53.) RAKOW.

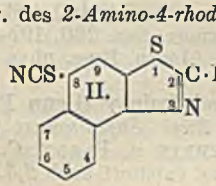
Max Bergmann und **Leonidas Zervas**, *Notiz über Synthese eines d,l-Histidylglycin.* XXIV. Mitt. *über Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe.* (XXIII. vgl. vorst. Ref.) *Acetyl-d,l-histidin* (I) gibt nach Erwärmen mit Acetanhydrid mit *Glycinester Acetylhistidylglycinester* (II), der bei vorsichtiger Spaltung mit verd. HCl unter Abspaltung von Acetyl u. Äthyl das Dipeptid *d,l-Histidyl-glycin* (III) bildet. Wahrschein-



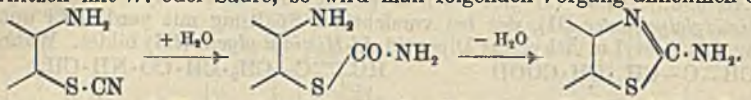
lich geht I bei der Einw. von Acetanhydrid in ein Anhydrid über, dem Vff. Formel IV zuschreiben, weil es mit Aminosäureestern unter Peptidbldg. kuppelt u. mit *d-Arginin* Acetyl-d-arginin liefert. — *Acetyl-d,l-histidyl-glycinäthylester* (II), $C_{12}H_{18}O_4N_4$, aus I durch Erhitzen mit Acetanhydrid, Eindampfen zur Trockne, Extrahieren mit Bzl. u. Versetzen der Bzl.-Lsg. mit Glykokolläthylester, Krystalle aus A., F. 182°, korr. — *d,l-Histidyl-glycin*, $C_8H_{12}O_3N_4$, aus vorst. Ester durch Erwärmen mit HCl bei 130° (35 Min.), Eindampfen im Vakuum nach Zusatz von W. u. Überführen in das *Pikrolonat* (F. 213° Zers., korr.). Hieraus das Hydrochlorid, aus dem mit Ag_2SO_4 das freie Dipeptid gewonnen wird. Prismen aus A., F. 235° korr. Löst CuO mit blauer Farbe u. gibt mit Diazobenzolsulfonsäure blutrote Färbung. (Ztschr. physiol. Chem. **175**. 154 bis 157. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforsch.) RAKOW.

H. P. Kaufmann, *Die Bildung von Thiazolderivaten bei der Rhodanierung von Aminen.* (Mitbearbeitet von **W. Oehring** und **A. Clauberg**.) Für die Rhodanierung organ. Verbb. haben KAUFMANN u. OEHRING (C. **1926**. I. 2084) ein einfaches Verf. angegeben. Gelangte hierbei eine Rhodangruppe in o-Stellung zu einem NH_2, so war Bldg. eines *2-Aminothiazols* zu erwarten. Die Möglichkeit dazu war gegeben: 1. bei Aminen mit besetzter p-Stellung; 2. bei Aminen mit freier p-Stellung u. Eintritt von 2 Rhodangruppen in p u. o. Für beide Arten von Fällen konnten Vff. mehrere Beispiele verwirklichen. — Bei der Rhodanierung des Anästhesins entsteht hauptsächlich *3-Rhodan-4-aminobenzoesäureester*, daneben aber auch etwas *2-Amino-6-carbäthoxybenzthiazol*. Erstere Verb. kann nachträglich sehr leicht zu letzterer isomerisiert werden. — Die Rhodanderivv. des p-Phenetidins, p-Chloranilins u. 5-Chlor-o-toluidins isomerisieren sich unter den gegebenen Bedingungen (essigsaure Lsg.) so leicht, daß sie nicht faßbar sind. Es wurden daher nur die Thiazole erhalten. — In das p-Toluidin treten stets 2 Rhodanreste ein, mag man mit 1 oder 2 Moll. Rhodan arbeiten. Im ersteren Fall bleibt ein Teil des Toluidins unverändert. An Stelle des äußerst labilen Monorhodanids erhält man allerdings nur das isomere *2-Amino-6-methylbenzthiazol*. Das *3,5-Dirhodan-4-aminotoluol* isomerisiert sich viel langsamer, so daß sich die direkte Bldg. des *2-Amino-4-rhodan-6-methylbenzthiazols* beinahe ausschalten läßt. Nachträglich kann das Dirhodanid glatt zum rhodanierten Thiazol isomerisiert werden. Beide Thiazole lassen sich diazotieren u. kuppeln. — Wie schon l. c. beobachtet, sintert





1-Rhodannaphthylamin-(2) bei 150—154°, wird wieder fest u. schm. bei 261°. Diese Erscheinung beruht auf Isomerisierung zu I., welches aus dem Rhodanid auch auf andere Weise erhalten werden kann. — Das l. c. als 2,4-Dirhodananilin beschriebene Prod. von F. 198° ist bereits das isomere *2-Amino-6-rhodanbenzthiazol.* Das Dirhodanid schm. tiefer. — Die Rhodanierung des p-Xylidins entspricht der des Anilins. Die erste Rhodangruppe tritt in p, die zweite in o zum NH_2. Allerdings ist das Dirhodanid wieder so labil, daß nur das isomere rhodanierte Thiazol erhalten wird. Auch hier ist es gleich, ob man 1 oder 2 Moll. Rhodan anwendet; im ersteren Fall bleibt ein Teil des Amins unverändert. — Das l. c. beschriebene 2,4-Dirhodannaphthylamin-(1) läßt sich zu II. isomerisieren. — Aus den Verss. folgt, daß die Cyclisierungstendenz der o-Aminorhodanide verschieden groß ist. Wo die Isomerisierung durch einfaches Schmelzen erfolgt, ist direkte Umlagerung anzunehmen. Erfordert die Isomerisierung aber Erhitzen mit W. oder Säure, so wird man folgenden Vorgang annehmen dürfen:

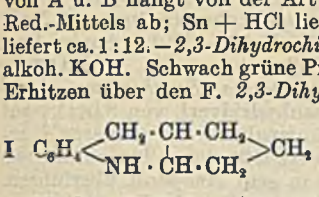


Versuche. *3-Rhodan-4-aminobenzoesäureäthylester,* $C_{10}H_{10}O_2N_2S$. Lsg. von Anästhesin u. NaSCN in 95%ig. Essigsäure bei —4 bis —5° tropfenweise mit essigsaurer Br-Lsg. versetzen, in W. gießen, Nd. mit Soda waschen. Aus verd. A. oder CCl_4, F. 97—98°. Gibt mit Pb-Tartrat Gelbfärbung (vgl. Söderbäck, C. **1925**. II. 552). — *Bis-[4-aminobenzoesäureäthylester-3]-disulfid,* $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2$. Aus vorigem in k. verd. A. mit einigen Tropfen alkoh. NaOH. F. 153°. Ausbeute gering wegen Umlagerung in folgendes. — *2-Amino-6-carbäthoxybenzthiazol,* $C_{10}H_{10}O_2N_2S$. Aus dem essigsauren Filtrat des vorvorigen mit Soda, ferner aus vorvorigem durch Erhitzen über den F., Kochen mit W. oder alkoh. HCl. Entsteht auch fast quantitativ, wenn man obiges essigsaure Rk.-Gemisch über Nacht stehen läßt. Aus verd. A., F. 241°, beständig gegen sd. alkoh. Lauge. Keine Färbung mit Pb-Tartrat. — *2-Amino-6-äthoxybenzthiazol,* $C_9H_{10}ON_2S$. Aus p-Phenetidin, NaSCN u. Br wie oben. Beim Verdünnen mit W. scheidet sich wenig hellbrauner Nd. ab, der unter 100° schm. u. wahrscheinlich das Rhodanid ist; es wird ohne Rücksicht auf denselben mit Soda alkalisiert. Aus W., Bzl. oder CCl_4, F. 161—162°. — *2-Amino-6-chlorbenzthiazol,* $C_7H_5N_2ClS$. Aus p-Chloranilin. Aus viel W., F. 198°. — *2-Amino-4-methyl-6-chlorbenzthiazol,* $C_8H_7N_2ClS$. Aus 5-Chlor-o-toluidin. Nadeln aus W. oder verd. A., F. 206°. — *3,5-Dirhodan-4-aminotoluol,* $C_9H_7N_3S_2$. Aus p-Toluidin mit etwas über 2 Moll. Rhodan, sofort nach Br-Zusatz in W. gießen. Krystalle aus verd. A., F. 123°, bei höherer Temp. wieder fest, dann F. 225° (Isomerisierung). — *2-Amino-6-methylbenzthiazol,* $C_8H_8N_2S$. Aus dem essigsauren Filtrat mit Soda, Nd. mit W. auskochen, wobei etwas der folgenden Verb. ungel. bleibt. Nadeln, F. 136°. — *2-Amino-4-rhodan-6-methylbenzthiazol,* $C_9H_7N_3S_2$. Aus vorvorigem mit sd. 20%ig. HCl oder sd. W. Gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 225°. — *2-Amino-α-naphthothiazol,* $C_{11}H_8N_2S$ (I.). Aus 1-Rhodannaphthylamin-(2) mit 15%ig. HCl in sd. A., Krystalle mit Soda waschen. F. 261°. — *2,4-Dirhodananilin.* Durch weitere Rhodanierung von p-Rhodananilin wie oben. Aus CCl_4, F. 107—108°. — *2-Amino-6-rhodanbenzthiazol,* $C_8H_5N_3S_2$. Aus vorigem mit sd. verd. HCl oder durch Erhitzen über den F., ferner bei längerem Stehen der Rk.-Mischung. F. 198°. — *1,4-Dimethyl-2-amino-5-rhodanbenzol,* $C_9H_{10}N_2S$. Aus p-Xylidin. Fällt ohne Verdünnung mit W. aus. Nach Waschen mit Soda Nadeln aus verd. A., nach Trocknen über P_2O_5 im Vakuum F. 65°. Gibt Pb-Tartratrk. — *Bis-[1,4-dimethyl-2-aminobenzol-5]-disulfid,* $C_{16}H_{20}N_2S_2$. Voriges in verd. A. mit etwas alkoh. NaOH schwach erwärmen. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 192°. — *2-Amino-4,7-dimethyl-6-rhodanbenzthiazol,* $C_{10}H_9N_3S_2$. Aus dem essigsauren Filtrat des vorvorigen mit Soda. Krystalle aus Essigester, F. 231°. Gelbfärbung mit Pb-Tartrat sehr schwach. Liefert kein Disulfid. — *2-Amino-8-rhodan-β-naphthothiazol,* $C_{12}H_7N_3S_2$ (II.). Aus 2,4-Dirhodannaphthylamin-(1) mit 15%ig. HCl in sd. A. (5 Stdn.), mit Soda neutralisieren. F. 272°. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**. 197—218. Jena, Univ.) Lb.

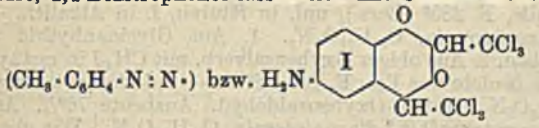
J. Fialkow, *Über Dicyantriazol.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 715—25. — C. **1927**. II. 2674.) Röll.

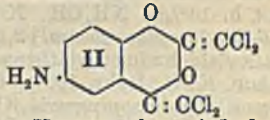
William Henry Perkin jr. und **Sydney Glenn Preston Plant,** *Stereoisomerie in polycyclischen Systemen.* IV. *Zwei Stereoisomere des 2,3,4,5,12,13-Hexahydrochinindens.* (III. vgl. Gurney, Perkin u. Plant, C. **1928**. I. 510.) Ebenso wie *Oktahydroacridin* u. *Hexahydrocarbazol* existiert auch *2,3,4,5,12,13-Hexahydrochininden*

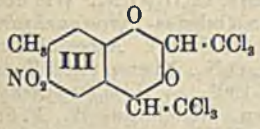
(I) (vgl. v. BRAUN, PETZOLD u. SCHULTHEISS, C. **1923**. III. 308) entsprechend der SACHSE-MOHRschen Theorie in 2 stereoisomeren Formen A u. B. Die Konfigurationen der beiden Isomeren sind nicht zu ermitteln, da nach stereochem. Betrachtungen cis- u. trans-Form sehr ähnliche Spannungsverhältnisse aufweisen. Das Mengenverhältnis von A u. B hängt von der Art des bei der Darst. aus 2,3-Dihydrochininden benutzten Red.-Mittels ab; Sn + HCl liefert A u. B etwa im Verhältnis 1 : 3, elektrolyt. Red. liefert ca. 1 : 12. — *2,3-Dihydrochininden-12-carbonsäure.* Aus Isatin, Cyclopentanon u. wss. alkoh. KOH. Schwach grüne Prismen aus Eg. F. 297° (Zers.). Die rohe Säure gibt beim Erhitzen über den F. *2,3-Dihydrochininden*, Prismen aus PAe., F. 60°. Ausbeute 23 g aus 50 g Isatin. — *2,3,4,5,12,13-Hexahydrochininden A* $C_{12}H_{15}N$. Neben dem Isomeren B aus 2,3-Dihydrochininden durch Red. mit Sn u. konz. HCl in A. oder durch Elektrolyse in verd. H_2SO_4 mit Bleielektroden (0,01 Amp./qcm an der Kathode). Trennung vom Isomeren B durch Umkrystallisieren des benzoylierten Basengemisches. Farblose Prismen aus Petroleum F. 67°. *Pikrat*, gelbe Prismen aus A., F. 193°. *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{19}ON$, Prismen aus A., F. 174°. Schwer verseifbar. *Acetylverb.*, $C_{14}H_{17}ON$. Prismen aus verd. A., F. 102°. — *2,3,4,5,12,13-Hexahydrochininden B.* $C_{12}H_{15}N$. Fl., Kp.$_{762}$ 284°. *Pikrat*, orange Prismen aus A., F. 158°. *Benzoylverb.*, Prismen aus Aceton. F. 161°. *Acetylverb.*, Tafeln aus PAe., F. 87°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 639—46. Oxford, Dyson Perrins Lab.) OSTERTAG.

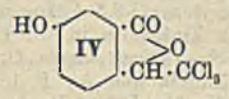
I 

Frederick Daniel Chattaway und **Fernando Calvet**, *Kondensationsreaktionen des Chlorals mit substituierten Phenolen.* Analog dem p-Nitrophenol, der p-Oxybenzoesäure u. der p-Phenolsulfonsäure (vgl. CHATTAWAY, CALVET, MORRIS, C. **1927**. I. 77. 2985. II. 2181) kondensieren sich p-Aminophenol, p-Tolylazophenol bzw. p-Nitro-m-kresol mit 2 Moll. Chloral in Ggw. von konz. H_2SO_4 zu Verb. I bzw. III. Verb. I geht bei Behandlung mit alkoh. KOH in II über; der heterocycl. Ring ist hierbei im Gegensatz zu dem mit p-Nitrophenol erhaltenen Kondensationsprod. beständig. Bei freier p-Stellung (in bezug auf OH) tritt auch bei Anwendung von 2 Moll. Chloralhydrat nur eines in Rk.; so liefert m-Oxybenzoesäure Verb. IV (vgl. FRITSCH, LIEBIGS Ann. **296** [1897]. 344). Salicylsäure, o- u. m-Nitrophenol liefern nur harzige Prodd., Verbb. mit besetzter o- u. p-Stellung (zur OH-Gruppe), wie p-Nitro-o-kresol, 5-Nitrosalicylsäure, 2,4-Dinitrophenol lassen sich mit Chloral nicht kondensieren.









Versuche. *Anhydro-5-amino-2-β,β,β-trichlor-α-oxyäthoxy-1-β,β,β-trichlor-α-oxyäthylbenzol* (I) (ident. mit dem Red.-Prod. der betreffenden Nitroverb., vgl. CHATTAWAY, l. c.). Aus p-Aminophenolhydrochlorid in viel konz. H_2SO_4 u. Chloralhydrat in der Kälte (3 Tage), neben 2-Oxy-5-aminobenzolsulfonsäure, von der es durch Alkali getrennt wird. Gibt beim Kochen mit alkoh. KOH *Anhydro-5-amino-2-β,β-dichlor-α-oxyäthylenoxy-1-β,β-dichlor-α-oxyäthylenbenzol* (II). Farblose Nadeln aus A., F. 113 bis 117°; ll. in A., Ä., Chlf., zers. sich innerhalb einiger Monate. Entfärbt $KMnO_4$ u. addiert Brom. Mit Acetanhydrid u. 1 Tropfen konz. H_2SO_4 entsteht die *Monoacetylverb.* $C_{12}H_7O_3NCl_4$; mkr. Nadeln aus verd. A., F. 191—196°. — *Anhydro-5-p-tolylazo-2-β,β,β-trichlor-α-oxyäthoxy-1-β,β,β-trichlor-α-oxyäthylbenzol*, $C_{17}H_{12}O_2N_2Cl_6$. Analog I. Gelbe Nadeln aus A. F. 153°. Unl. in W. u. Lg., ll. in Ä., A. u. Essigsäure. Liefert beim Kochen mit $SnCl_2$ in A. p-Toluidin u. Verb. I. — *Anhydro-5-nitro-4-methyl-2-β,β,β-trichlor-α-oxyäthoxy-1-β,β,β-trichlor-α-oxyäthylbenzol*, $C_{11}H_7O_4NCl_6$ (III). Analog I. Fast farblose Nadeln aus A. F. 148—150°. Geht bei Zufügen zu alkoh. KOH in der Kälte u. kurzem Aufkochen über in *5-Nitro-2-äthoxy-4-methylphenylglykolsäure*, $C_{11}H_{13}O_6N$, Nadeln aus W.; F. 155°; ll. in sd. W. u. A., wl. in Ä., swl. in Lg. Diese Glykolsäure liefert mit $KMnO_4$ in K_2CO_3-Lsg. ein Gemisch von *5-Nitro-2-äthoxy-4-methylphenylglyoxalsäure*, $C_{11}H_{11}O_6N$ (glänzende farblose Plättchen aus W., F. 194°, unl. in Bzl.; Phenylhydrazon, gelbe mkr. Nadeln aus A., F. 199°), u. *5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-*

benzoesäure, $C_{10}H_{11}O_5N$; farblose Nadeln aus W., F. 166°; l. in Ä. u. Bzl., unl. in Lg.; gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 *5-Nitro-2-oxy-4-methylbenzoesäure*, $C_8H_7O_5N$ (gelbliche Nadeln aus W., F. 225°, färbt $FeCl_3$-Lsg. dunkelrot), die auch aus m-Kresotinsäure in Eg. u. HNO_3 (D. 1,5) erhalten wird. Nitrierung der m-Kresotinsäure nach BORSCHE u. BERKHOUT (LIEBIGs Ann. **330** [1903]. 101) liefert unbefriedigende Resultate. — *5-Oxytrichlormethylphthalid*, $C_9H_5O_3Cl_3$ (IV). Aus m-Oxybenzoesäure u. 2 Moll. Chloralhydrat in konz. H_2SO_4. Farblose Nadeln aus A. F. 199—200°. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **26**. 75—91. Oxford, Queen's College.) RADT.

Hidenosuke Ueda, *Über einige Derivate des Dioxopiperazins. Synthese von o- und m-Tyrosin.* (Vgl. C. **1928**. I. 1047.) Vf. hat das Glycinanhydridverf. von SASAKI auf o- u. m-Oxybenzaldehyd ausgedehnt u. durch Red. u. Aufspaltung der primären Kondensationsprodd. *o-* u. *m-Tyrosin* synthetisiert. Umgekehrt läßt sich o-Tyrosin mittels des FISCHERschen Verf. über den Methylester leicht in sein *Anhydrid* überführen. Hier ist also die Neigung zur Dioxopiperazinbldg. weitaus größer als die zur inneren Anhydrisierung (Bldg. von Aminohydrocumarin). Dies ist deshalb bemerkenswert, weil l. c. statt des o-Aminophenylalanins das entsprechende Lactam erhalten wurde. Man kann daraus auf eine geringe Neigung von Aminosäuren zur Esterbldg. schließen.

Versuche. *3,6-Bis-[o-acetoxybenzal]-2,5-dioxopiperazin*, $C_{22}H_{18}O_6N_2$ (I). Aus Glycinanhydrid, Salicylaldehyd, Na-Acetat u. Acetanhydrid (130—145°, 7 Stdn.). Ausbeute nur 45%. Aus Eg., F. 260—261°, meist swl. — *3,6-Bis-[o-oxybenzal]-2,5-dioxopiperazin*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Aus I mit konz. HCl in Eg. (Wasserbad). Aus w. Pyridin + Essigsäure gelblich, krystallin., F. 308° (Zers.), meist unl. — *3,6-Bis-[o-acetoxybenzyl]-2,5-dioxopiperazin* oder *Diacetyl-o-tyrosinanhydrid*, $C_{22}H_{22}O_6N_2$. Aus I mit Zinkstaub in sd. Eg. + wenig W. (1 Stde.). Nadeln aus A., F. 225°. — *β-[o-Oxyphenyl]-α-alanin* oder *o-Tyrosin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Aus I mit sd. HJ (D. 1,7) u. P (5 Stdn.), im Vakuum zur Trockne bringen, mit KOH neutralisieren. Nadeln aus W., F. 248 bis 249°. Gibt MILLONsche Rk. Mit $FeCl_3$ rotviolett. *Dibenzoylderiv.*, $C_{23}H_{19}O_5N$, Schuppen aus Bzl., F. 172°. — *3,6-Bis-[o-oxybenzyl]-2,5-dioxopiperazin* oder *o-Tyrosinanhydrid*, $C_{18}H_{18}O_4N_2$. 1. Aus I mit Na-Amalgam in sd. A., dabei mit Essigsäure neutral halten, Filtrat im Vakuum verdampfen, mit W. waschen, aus 50%ig. A. umkrystallisieren. 2. o-Tyrosin mit CH_3OH u. HCl-Gas verestern, *Methylesterhydrochlorid*, $C_{10}H_{14}O_3NCl$, aus CH_3OH, F. 179°, in wenig W. unter Kühlung mit konz. K_2CO_3-Lsg. versetzen, Prod. in Essigester aufnehmen, aus CH_3OH umkrystallisieren. 3. Aus obigem Diacetat mit h. 10%ig. NH_4OH. Krystalle, F. 285° (Zers.), unl. in Säuren, l. in Alkalien. — *3,6-Bis-[o-methoxybenzal]-2,5-dioxopiperazin*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$. 1. Aus Glycinanhydrid u. Salicylaldehydmethyläther wie oben. 2. Aus obiger Oxybenzalverb. mit CH_3J in methylalkoh. KOH (Rohr, 100°). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 265—266°. — *3,6-Bis-[m-acetoxybenzal]-2,5-dioxopiperazin*, $C_{22}H_{18}O_6N_2$. Mit m-Oxybenzaldehyd. Ausbeute 76%. Aus Eg., F. 268—269°. — *3,6-Bis-[m-oxybenzal]-2,5-dioxopiperazin*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Wie oben. F. ca. 313° (Zers.). — *3,6-Bis-[m-oxybenzyl]-2,5-dioxopiperazin* oder *m-Tyrosinanhydrid*, $C_{18}H_{18}O_4N_2$. Aus vorvorigem mit Zinkstaub in sd. Eg. (10 Stdn.). Asbestähnliche Krystalle aus verd. A., F. 276—277°. — *Diacetylderiv.*, $C_{22}H_{22}O_6N_2$. Ebenso unter Zusatz von etwas W. (nur ½ Stde.). Nadeln aus A., F. 189—190°. — *β-[m-Oxyphenyl]-α-alanin* oder *m-Tyrosin*, $C_9H_{11}O_3N$. Mit HJ u. P wie oben. Nadeln aus W., F. 280° (Zers.). (Journ. Biochemistry **8**. 397—407. Tokio, SASAKI-Lab.) LINDENBAUM.

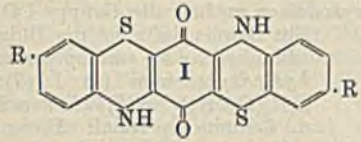
John Charles Alexander Chivers und **Samuel Smiles**, *Derivate des 1,3-Dithiolans und des 1,3-Dithians.* Die von OTTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15** [1882]. 121) beschriebenen Prodd. der Einw. von Alkylhalogeniden u. aromat. Thiolsulfonaten (z. B. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, meist als „Disulfoxyde" $R \cdot SO \cdot SO \cdot R'$ aufgefaßt u. im folgenden so bezeichnet), reagieren analog den aromat. Disulfoxyden. Z. B. entsteht aus Dibenzyldisulfoxyd mit Desoxybenzoin das Dibenzylmercaptol des Benzils, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (IV), mit Malonester Benzylthiolessigsäure, aus β-Naphthol u. Äthylendi-p-toluolthiolsulfonat (I) der Äthylenäther des 1-Thiol-2-naphthols. In analoger Weise entsteht aus I u. Desoxybenzoin das von 1,3-Dithiolan abgeleitete cycl. Mercaptol II, aus Trimethylendi-p-toluolthiolsulfonat u. Desoxybenzoin das vom 1,3-Dithian abgeleitete Mercaptol III. Ähnliche Rkk. erfolgen mit Malonester.

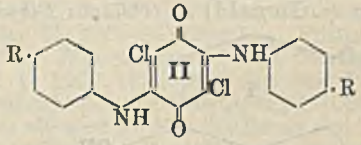
II $\begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot S \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ III $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ CH_2 \cdot S \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$

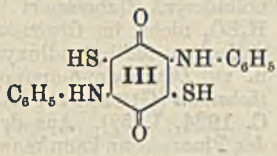
Versuche. *Dibenzylmercaptol des Benzils* (IV). Aus Benzyldisulfoxyd u. Desoxybenzoin mit K-Acetat beim Kochen. Isoliert als *Dioxyd*, $C_{28}H_{24}O_3S_2$ nach Einw.

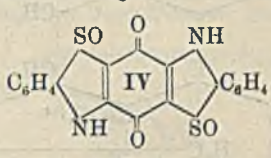
von H_2O_2 in Eg., Nadeln aus A. F. 167°. — *Benzylthiolessigsäure.* Aus Benzyldisulfoxyd u. Malonester. F. 60°. — *2-Benzoyl-2-phenyl-1,3-dithiolan* (II). Aus Desoxybenzoin u. I. F. 94—95° (aus A.). — *1,3-Dithiolan-2-carbonsäure,* $C_4H_6O_2S_2$. Aus Malonester u. I mit K_2CO_3 in sd. A., danach Verseifung des Esters mit konz. HCl. Prismen aus Bzl. F. 90°. Daneben entsteht etwas *Äthylendithiolessigester* (F. 107°). — *1,3-Dithiolan-2-carbonsäuredibromid,* $C_4H_6O_2Br_2S_2$. Krystallin., zers. sich rasch in HBr, CO_2 u. unl. Äthylenpolysulfid. Das *Dijodid,* $C_4H_6O_2J_2S_2$ ist etwas beständiger. — *1,3-Dithiolantetroxyd.* Aus Dithiolancarbonsäure mit überschüssigem H_2O_2 in w. Eg. F. 203—204°, Dibromderiv., F. 271—272°. *Propan-α,γ-di-p-toluolthiolsulfonat,* $C_{17}H_{20}O_4S_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot S \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus α,γ-Dibrompropan u. K-p-tolylthiolsulfonat in sd. A. Nadeln aus Essigester + A. F. 65—67°. Gibt mit Desoxybenzoin *2-Benzoyl-2-phenyl-1,3-dithian,* $C_{17}H_{16}OS_2$ (III), (Nadeln, F. 99—100°), mit Malonester nach Hydrolyse *1,3-Dithian-2-carbonsäure,* $C_5H_8O_2S_2$ (F. 115—116° aus W.; liefert mit H_2O_2 in Eg. das Disulfon vom F. 287°, mit Jod $C_5H_8O_2S_2J_2$). — *Pentan-α,ε-di-p-toluolthiolsulfonat* (aus α,ε-Dibrompentan u. K-p-tolylthiolsulfonat, klare, zähe Fl.), gibt mit Malonester etwas *Pentan-α,ε-dithiolessigsäure,* $C_9H_{16}O_4S_2$ (Nadeln aus Bzl., F. 91—92°, Darst. auch aus α,ε-Dibrompentan u. Thioglykolsäure mit KOH). (Journ. chem. Soc., London **1928.** 697—702. London, Kings Coll.) OSTERTAG.

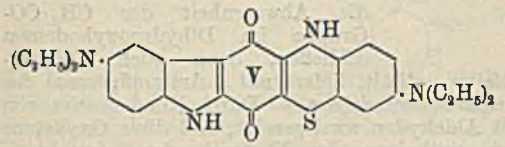
Rin-nosuke Shibata, *Studien über Dibenzodithiazinchinone, eine Küpenfarbstoffklasse.* I. (II. vgl. C. **1928.** I. 1775.) Auf 3 verschiedenen Wegen, jedoch nur auf einem in krystallin. Form, läßt sich Dibenzodithiazinchinon I darstellen, das mit seinen Ho-









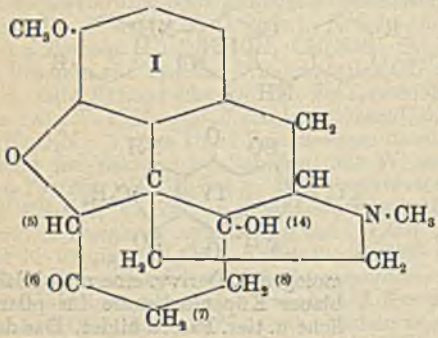


mologen u. Derivv. eine neue Klasse blauer Küpenfarbstoffe für pflanzliche u. tier. Fasern bildet. Das daraus durch HNO_3 erhältliche Sulfoxyd IV ist wegen seiner leichten Reduzierbarkeit zur Reinigung oder auch an Stelle des Farbstoffes zu gebrauchen.

Versuche. *2,5-Dianilino-3,6-dichlorchinon, Chloranilanilid* (R = H, II). Aus 12,5 g Chloranil (dargestellt nach KEMPF u. MOEHRKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47** [1914]. 2620) in A. u. 12 g Anilin auf dem Wasserbad (30 Min.); 81% Ausbeute. Glänzende Krystalle; F. 292—293°; unl. in organ. Lösungsmm. — *2,5-Dianilido-3,6-dimercaptochinon* III. Aus II in A. u. der doppelten Gewichtsmenge Na_2S in W. bei kurzem Kochen. Gelb, amorph. Mit NaOH u. Dimethylsulfat entsteht der *Dimethyläther,* $C_{20}H_{18}O_2N_2S_2$; dunkelgrüne Nadeln aus Bzl.; F. 238—239°; wl. in A., Aceton, Bzl. — *Dibenzodithiazinchinon* I (R = H). 1. Aus III beim Kochen mit der 20-fachen Gewichtsmenge Nitrobenzol (15 Min.); Ausbeute 80%. Tiefblaue mkr. Krystalle. 2. Beim Kochen von salzsaurem o-Aminothiophenol mit Benzochinon in 80%ig. Essigsäure. Amorph. 3. Aus 2,5-Dianilinobenzochinon u. S im Rohr bei 205—210°; Ausbeute 30%. Amorph. Dibenzodithiazinchinon zers. sich langsam oberhalb 360°; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, fällt beim Verdünnen rein wieder aus; unl. in Alkalien. Färbt aus blaßgelber alkal. Hydrosulfitkupe mit blauer Blume blau. Mit HNO_3 (D. 1,45) u. Eg. in der Kälte entsteht das *Sulfoxyd* IV. Orangefarbenes Pulver; zers. sich bei hoher Temp. ohne zu schmelzen; unl. in organ. Mitteln, l. in verd. Alkali; geht in alkal. Hydrosulfitlsg. in die Leukoverb. von I über. Bei kurzem Kochen mit 2-n. NaOH entsteht die *Dinatriumverb.* $Na_2C_{18}H_8O_4N_2S_2$. Rote Krystalle, l. in W. — Aus Chloranil u. p-Toluidin entstehen analog Verb. II gelblichbraune Krystalle vom F. 239° (Zers.), daraus durch Behandlung mit Na_2S u. Nitrobenzol Verb. I (R = CH_3). Tiefblaues

Pulver; zers. sich ohne zu schmelzen, färbt aus alkal. Hydrosulfitküpe heller blau als das niedere Homologe. — *Verb.* II [R = $N(CH_3)_2$]. Aus p-Aminodimethylanilin u. Chloranil. Violettes Pulver; zers. sich gegen 250°. Das zugehörige Mercaptan (gelb, krystallin.) geht beim Durchleiten von Luft durch die sd. verd. Lsg. des salzsauren Salze in *Verb.* I [R = $N(CH_3)_2$] über. Dunkelgrünes Pulver. F. 330° (Zers.). Unl. in organ. Mitteln; wl. in h. verd. Säuren, ll. in konz. H_2SO_4 u. HCl. Färbt aus alkal. Hydrosulfitküpe blau. — *Verb.* II [R = $N(C_2H_5)_2$]. Aus p-Amino-diäthylanilin u. Chloranil. Glänzende violette Krystalle. Weiter wie vorige Verb. behandelt entsteht außer *Verb.* I [R = $N(C_2H_5)_2$] vom F. 306° (Zers.) noch *Verb.* V; violette Krystalle aus Pyridin; F. 285° (Zers.); gibt mit Zn u. HCl eine farblose Küpe, aus der Seide, Wolle u. gebeizte Baumwolle violett gefärbt werden. — *Verb.* II (R = $NH \cdot COCH_3$). Aus p-Aminoacetanilid u. Chloranil. Dunkelgrün, krystallin. F. 320° (Zers.). Das zugehörige Mercaptan, analog III, graues Pulver, gibt beim Kochen mit Nitrobenzol *Verb.* I (R = $NH \cdot CO \cdot CH_3$); dunkelblaues Pulver; zers. sich oberhalb 360°; nur in konz. H_2SO_4 l. (violett). Wird durch alkal. Hydrosulfitküpe (hellgelb) nicht verseift. Durch H_2SO_4 (2:1) bei 120° werden die Acetylgruppen abgespalten; das freie Diamin (tiefblaues Pulver; zers. sich oberhalb 340°) war nicht rein zu erhalten. (Technol. Reports Tôhoku Imp. Univ. 7. 53—71.) RADT.

John Masson Gulland, *Die Kondensation einiger Aldehyde mit Ketonen der Morphingruppe.* Nach GULLAND u. ROBINSON (Mem. Manchester Phil. Soc. **69** [1925]. Nr. 10) sind die Eigg. des *Oxykodeinons* nur durch Annahme der OH-Gruppe in 14-Stellung (s. Formel I) zu erklären: *Dihydrooxykodeinon* enthält die Gruppe $CO \cdot CH_2$.



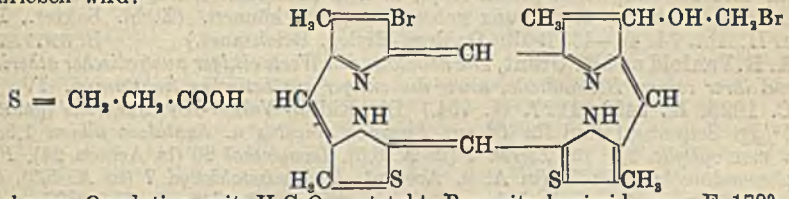
Ein Beweis dafür ist die Bldg. von *Dianhydro-6-aminopiperonaldehydrooxykodeinon* [in I (7): $CH \cdot C_6H_2(O_2CH_2) \cdot N$: (6)] aus dem Keton u. 6-Aminopiperonal. Dieses Chinolinderiv. fluoresciert in konz. H_2SO_4 nicht, im Gegensatz zu den einfachen Methylendioxychinolinen u. zu *Dianhydro-6-aminopiperonalthebainon* (GULLAND u. ROBINSON, C. **1924**. I. 52). Aus dem Fehlen der Fluorescenz kann man nicht auf die Abwesenheit der $CH_2 \cdot CO$-Gruppe im Dihydrooxykodeinon schließen, denn auch *Dihydrokodeinon*, welches diese Gruppe zweifellos enthält, liefert mit 6-Aminopiperonal das nicht fluorescierende *Dianhydropiperonaldihydrokodeinon.* — Durch Kondensation von *Oxydihydrothebainon* u. *Thebainon* mit Aldehyden wird gezeigt, daß diese Oxyketone eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten; der Nachweis einer zweiten Methylengruppe durch Kondensation der Benzalverbb. mit 6-Aminopiperonal gelang aber nicht. — *Benzalthebainon* geht bei katalyt. Red. in zwei stereoisomere *Benzylthebainone* (F. 229 u. 179°) über; die Isomerie wird wahrscheinlich durch das C-Atom 7 verursacht.

Versuche. *Dianhydro-6-aminopiperonaldihydrokodeinon*, $C_{26}H_{24}O_4N_2$. Aus Dihydrokodeinon u. Aminopiperonal mit alkoh. $NaOC_2H_5$-Lsg. Blättchen aus Bzl., F. 270 bis 271,5°. Swl. in h. A., Essigester. Fluoresciert in konz. H_2SO_4 nicht. *Jodmethylat*, $C_{26}H_{24}O_4N_2,CH_3J$. Schwach gelbe Täfelchen aus Methanol. Wird bei 200° orange, erweicht dann u. zers. sich bei ca. 260°. — *Benzaldihydrooxythebainon*, $C_{25}H_{27}O_5N$. Aus Dihydrooxythebainon u. Benzaldehyd mit alkoh. KOH Gelbe Krystalle aus A., F. 188°. Mit konz. H_2SO_4 orangerot, mit HCl schwachgelb, mit alkoh. NaOH orangegelb. Aminopiperonal wirkt nicht ein. — *Benzalthebainon*, $C_{25}H_{25}O_3N$. Aus Thebainon u. Benzaldehyd mit alkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 233°. Ll. in Bzl., Chlf., unl. in PAe., l. in Alkali carminrot, in verd. Säuren gelb, in konz. HCl oder H_2SO_4 rot, gibt mit alkoh. $FeCl_3$ Grünfärbung. *Jodmethylat*, $C_{25}H_{25}O_3N + CH_3J$. Gelbe Nadeln aus A., F. 195 bis 197° (Zers.). — *Piperonylidenthebainon*, $C_{26}H_{25}O_5N$. Analog mit Piperonal. Gelbe, warzige Krystalle aus A., F. 176°. Äußerst ll. in organ. Mitteln außer Lg. L. in konz. HCl oder H_2SO_4 rötlich purpurfarbig. — *Benzylthebainon A*, $C_{25}H_{27}O_3N$. Aus Benzalthebainon mit H u. $PdCl_2$ in W. + etwas Essigsäure, neben Benzylthebainon *B*. Nadeln aus A., F. 229°. Na-Salz orange, Lsg. in konz. HCl orange, in H_2SO_4 hellrot. 6-Amino-

piperonal wirkt nicht ein. *Semicarbazon*, $C_{26}H_{30}O_3N_4$. Mkr. Krystalle aus Bzl. durch Lg., F. 155—160°. — *Benzylthebainon B*, $C_{25}H_{27}O_3N$. Aus A. Tafeln, F. 179°, oder Nadeln mit $^1/_2$ C_2H_5OH, erweichen bei ca. 110°. Die Tafeln scheiden sich zuerst aus u. gehen unter der Mutterlauge in die Nadeln über; die Nadeln l. sich beim Erwärmen mit A. rascher als die Tafeln. Beide Formen sind leichter l. als das Isomere A. u. zeigen dieselbe Halochromie. *Semicarbazon*, $C_{26}H_{30}O_3N_4$. Nadeln aus verd. A., F. 140—145°. *Oxim*, $C_{25}H_{28}O_3N_2$. Säulen aus A., F. 152°. Wird in essigsaurer Lsg. mit H u. Pd nicht hydriert. — *Benzalthebainol*, $C_{25}H_{27}O_2N$. Aus Thebainol u. Benzaldehyd. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 100—102°. Lsg. in H_2SO_4 orangerot, in konz. HCl gelb, in alkoh. oder h. wss. NaOH orangegelb. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 702—06. Oxford, Dyson Perrins Lab.) OSTERTAG.

A. W. van der Haar, *Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper. XX. Über die Ursolsäure. II. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ursolsäure.* (XIX. vgl. C. **1928**. I. 527.) *Ursolsäure* (*Urson*), $C_{30}H_{48}OH \cdot COOH$, verhält sich beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid genau wie ihr Isomeres, das *Zuckerrübensapogenin*. Das primär aus dem Essigsäureanhydrid auskrystallisierende Prod. ist *Diacetylursolsäureanhydrid + 1 Essigsäureanhydrid* (vgl. C. **1928**. I. 526), früher unrichtig als Monoacetylursolsäure angesehen (C. **1924**. I. 2879). Beim Umkrystallisieren oder Erhitzen mit A. entsteht entgegen den Angaben von NOOYEN (Diss. Leiden [1920]. 30) nicht Ursolsäure, sondern *Monoacetylursolsäure*, deren F. 277—280° zufällig fast derselbe ist wie der der Ursolsäure, F. 277—278°. *Diacetylursolsäureanhydrid + 1 Essigsäureanhydrid* hat $\alpha_D = +62{,}5°$, F. 200—201°, essigsäureanhydridfrei, F. 320—322°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 585—90. Utrecht.) FIEDLER.

Hans Fischer und **Georg Hummel**, *Über Bromporphyrin I und Tetramethylhämatoporphyrin-Eisensalz.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1927**. II. 1966.) Aus dem Fe-Salz von *Tetramethylhämatoporphyrin* (vgl. l. c.) entsteht bei der Bromierung in Chlf. das Fe-Salz, eines Br-Deriv., das sich ident. erwies mit dem Fe-Salz des Esters von *Bromporphyrin I*, $C_{32}H_{32}N_4O_5Br_2$ (C. **1927**. II. 2505), dem nachstehende Formel zugeschrieben wird:



Bei dessen Oxydation mit H_2CrO_4 entsteht Bromcitrakonimid vom F. 178°. Die Enteisenung erfolgte mit HBr-Eg., mit HJ-Eg. u. mit konz. H_2SO_4 ohne Halogenabspaltung. Auch aus dem *Mesohämin* läßt sich mit konz. H_2SO_4 das Fe abspalten. Bromporphyrin I spaltet beim Erhitzen mit 5%ig. KOH auf 140° u. mit CH_3OK auf 180° kein Br ab. Tetramethylhämatoporphyrin lieferte bei der Bromierung in Chlf. keine charakterisierten Prodd. Bei der Bromierung in Eg. entsteht ein Perbromid, wahrscheinlich die *Tetrabromverb. des Bromhydrats von Bromporphyrin I*, $C_{34}H_{37}N_4O_5Br_7$, welche bei der Behandlung mit Aceton-W. das lockergebundene Br verliert u. in den Ester von Bromporphyrin I übergeht. *Hämin*, aus dem bei der Einw. von methylalkoh. H_2SO_4 in guter Ausbeute Tetramethylhämatoporphyrin entsteht, liefert dieses Prod. mit methylalkoh. HCl nur in geringer Ausbeute, am besten bei niedriger Temp. Eine Anlagerung von CH_3OH an *Protoporphyrin* unter B. von Tetramethylhämatoporphyrin gelang nicht. Bei der Behandlung von Protoporphyrin mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. entsteht ein neues Porphyrin, welches mit Hämatoporphyrin nicht ident. ist. Beim Hämin erfolgt bei analoger Behandlung eine Verschiebung des Hämatochromogenstreifens auf 549. — *Fe-Salz des Methylesters von Bromporphyrin I*, $C_{34}H_{34}N_4O_5FeBr_3$. Krystalle aus Pyridin, aus NaBr gesätt. Eg. u. aus Eg. + Ä. F. 175°. Andere aus Pyridin + Ä. krystallisierte Prodd. zeigten keinen F. u. sinterten bei 300 u. 310°. (Ztschr. physiol. Chem. **175**. 75—90. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

T. A. Webster und **R. B. Bourdillon**, *Aktivierung von Ergosterin bei —180°.* Vff. bestätigen den Befund von BILLS u. BRICKWEDDE (C. **1928**. I. 2508). Bei —180° wurden aus Ergosterin noch ziemlich starke Vitamin-D-Präparate erhalten. (Nature **121**. 502.) E. JOSEPHY.

E. Biochemie.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. J. Maskell, *Experimentelle Untersuchungen über die Assimilation und Atmung der Pflanzen.* XVII. *Der tägliche Verlauf der Assimilation in Kirschlorbeerblättern bei „Grenzkonzentrationen" von Kohlendioxyd.* (XVI. vgl. C. **1923**. I. 106.) Vf. untersucht die Beziehungen zwischen der äußeren CO_2-Konz. u. dem Assimilationsgrad an Blättern von *Prunus lauroceracus*. Diese werden bei konstanter Temp. in Glaskammern, die von Luft bestimmter CO_2-Konz. durchstrichen werden, 24 Stdn. lang der Wrkg. einer starken Gasglühlicht-Lampe ausgesetzt. Bei hoher CO_2-Konz. bleibt die Assimilation konstant u. hängt nur von der Lichtintensität ab. Bei niedrigeren CO_2-Konzz. ergeben die 2-std. Ablesungen Kurven, die dicht vor Mitternacht ein ausgeprägtes Minimum zeigen. Vf. nimmt an, daß die nächtliche Depression der Assimilationskurve nicht im photosynthet. Prozeß selbst begründet liegt, sondern auf ein rhythm. Öffnen und Schließen der Spaltöffnungen in der Epidermis zurückzuführen ist. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B **102**. 467—87.) AMMERLAHN.

E. J. Maskell, *Experimentelle Untersuchungen über die Assimilation und Atmung der Pflanzen.* XVIII. *Das Verhältnis von Spaltöffnung und Assimilation. Eine kritische Studie über den Assimilationsgrad in Kirschlorbeerblättern.* (XVII. vgl. vorst. Ref.). Vf. zeigt mit Hilfe von Messungen am Porometer, daß parallel dem Rhythmus der Assimilation ein solcher des Schließens und Öffnens der Stomazellen geht. Eine annähernde Schätzung der Diffusionsfähigkeit der Spaltöffnungsapparate führt zu Zahlen, die übereinstimmen mit dem beobachteten Assimilationsgrad. Die Wrkg., die der Wechsel der Jahreszeit u. der Lichtintensität auf den Assimilationsgrad ausübt, will Vf. teils auf den Diffusionswiderstand der Schließzellen, teils auf „Widerstände" in den photochem. u. chem. Phasen des Prozesses zurückführen. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie B **102**. 488—533. Cambridge, Emmanuel College.) AMMERLAHN.

C. Stapp, *Ein Erstarrungsapparat für Agar- und Gelatinenährböden in schräger Schicht.* Beschreibung eines prakt. App., in dem Röhrchen schräg gelagert u. durch W.-Kühlung rasch zur Erstarrung gebracht werden können. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. **74**. 44—46. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst.) SCHNITZER.

A. R. Penfold und **R. Grant**, *Die keimtötenden Werte einiger australischer ätherischer Öle und ihrer reinen Bestandteile, sowie die einiger synthetischer Substanzen.* IV. (III. vgl. C. **1926**. II. 2458; **1927**. II. 754.) Die Rideal-Walker-Koeffizienten (gemessen in 7,5%ig. Seifenlsg.) sind für *Öl* aus *Fusanus spicatus* u. *Santalum album* 1,5, aus *Zieria macrophylla* 2,2; für *Zieron* 2 (in A. 3,5), *Isomenthol* 20 (in Aceton 24), *Phloracetophenondimethyläther* 10 (in A. u. Aceton), *Hydrozimtaldehyd* 7 (in A. 5,3), *Oxycitronellal* 6 (in A. 4), *aliphatischen C_8-Aldehyd* (Kp.$_{10}$ 73—74°; D.$_{15}^{15}$ 0,8397; n_D^{20} = 1,4256) 16 (in A. 22), *C_9-Aldehyd* (Kp.$_{10}$ 86—88°; D.$_{15}^{15}$ 0,8384; n_D^{20} = 1,4298) 9,5 (in A 23), *C_{10}-Aldehyd* (Kp.$_{10}$ 95—103°; D.$_{15}^{15}$ 0,8538; n_D^{20} = 1,4355) 7 (in A. 9,25), *C_{11}-aldehyd* (Kp.$_5$ 109—115°; D.$_{15}^{15}$ 0,8624; n_D^{20} = 1,4520) 6 (in A. 5,25), *Methylnonylacetaldehyd* (Kp.$_5$ 108—111°; D.$_{15}^{15}$ 0,8345; n_D^{20} = 1,4382) 1 (in A. 3,5), *Laurinaldehyd* (F. 24—25°; Kp.$_4$ 110—114°; D.$_{15}^{15}$ 0,8317; n_D^{20} = 1,4412) 3 (in A. 5), für *aliphat. Alkohol C_8* (Kp.$_5$ 85°; D.$_{15}^{15}$ 0,8294; n_D^{20} = 1,4289) 25 (in A. 26), *Alkohol C_9* (Kp.$_5$ 97 bis 99°; D.$_{15}^{15}$ 0,8377; n_D^{20} = 1,4348) 13 (in A. 19); *Alkohol C_{10}* (Kp.$_5$ 108—110°; D.$_{15}^{15}$ 0,8337; n_D^{20} = 1,4365) 5 (in A. 6,25), *Alkohol C_{11}* (Kp.$_5$ 124,5—126°; D.$_{15}^{15}$ 0,8453; n_D^{20} = 1,4500) 4,5 (in A. 5,75); *Alkohol C_{12}* (F. 22—23°; Kp.$_5$ 131—133°; D.$_{15}^{15}$ 0,8300; n_D^{20} = 1,4420) 2,75 (in A. 3,5). (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales **60** [1926]. 167—70.) RADT.

P. H. Andresen, *Untersuchungen über die wachstumsverhindernde Wirkung von Metallsalzen auf Bakterien.* II. *Silbersalze.* (I. vgl. C. **1927**. II. 2507.) Es wird gezeigt, daß die in der I. Mitt. gegebene Erklärung der durch Ag-Salze hervorgerufenen Wachstumsverhinderung auch dann Gültigkeit besitzt, wenn die Kultur auf den gewöhnlichen Fleischwasser-Peptonnährböden (1% Pepton) stattfindet. Eine konstante u. wohldefinierte $Ag^{\cdot}$-Konz. wird hierbei durch Zugabe von $AgNO_3$ u. von KJ im Überschuß erreicht, so daß gleichzeitig KJ u. kolloidales AgJ in dem Medium zugegen sind. Die $Ag^{\cdot}$-Konz. wird in jedem einzelnen Falle elektrometr. gemessen. — Die minimale Konz., die das Wachstum von *Bacterium Coli* verhindert, liegt dem bei Verwendung eines mineral. Nährbodens gefundenen Werte sehr nahe u. beträgt $0{,}6 \cdot 10^{-11}$. Die gleiche Konz. wurde auch für *Bacterium Typhi* festgestellt. (Dansk Tidsskr. Farmaci **2**. 57—65.) W. WOLFF.

K. v. Angerer und **H. Rupp**, *Über die Bindung des Bakteriophagen.* Verss. an Flexnerbazillen u. dem entsprechenden Lysin; quantitative Auswertung durch Best. der Lochbldg. in Gußplatten; Bindungsverss. mit abgetöteten Bakterien, Prüfung mit jungen Kulturen. Es erfolgt eine sehr schnelle Bindung, bereits nach 15 Min. ist der freie Bakteriophage gebunden. Die Unters. des Rk.-Typus führte zu den Formeln $k = 1/t \cdot f$ für bimolekulare, $k = 1/t \cdot f^2$ für trimolekulare Rkk., wobei t die Vers.-Dauer, f den Wert für freie Bakteriophagen bedeutet. Ähnlichkeit der Bakteriophagenbindung mit einem Adsorptionsprozeß, was rechner. u. graph. bestätigt wurde. Der Exponent ist ungefähr = 0,8. Bei höherer Temp. ist die Bindung stärker, höhere Viscosität hemmt die Bindung. (Arch. Hygiene **99**. 118—29. München, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

Adolf Staffe, *Über Eiweißabbau durch Vertreter der Bacterium-Coli-Gruppe.* Sammelreferat, nach dem der Eiweißabbau von Casein durch Bact. coli einwandfrei feststeht. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 302—03.) TRENEL.

Alexander Janke, *Über den dissimilatorischen Abbau niederer Alkylamine durch Bakterien.* Terminolog. Bemerkung zu den von DEN DOOREN DE JONG untersuchten Mikroorganismen, die niedere Alkylamine verwerten können. Statt der Bezeichnung „*Protamine*" wird der Name „*Primoramine*" vorgeschlagen. Die ganze Gruppe wird zweckmäßig als „*Primoramino-Mikroben*" bezeichnet; sie hat Vertreter in mehreren Bakteriengattungen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. **74**. 25—26. Wien, Techn. Hochsch.) SCHNITZER.

J. A. Anderson, W. H. Peterson und **E. B. Fred**, *Die Bildung von Brenztraubensäure durch bestimmte Knöllchenbakterien der Leguminosen.* Züchtung von *Alfa-alfa-Stämmen* in Salzlsgg. mit 5—10% Zuckern u. zwar *Xylose, Glucose, Sucrose, Lactose* u. *Mannitol.* In großen Kulturmengen (8—10 l), die bei Durchlüftung längere Zeit bei Zimmertemp. gehalten wurden, findet Säuerung statt. Es werden 5,5—7,3% des gespaltenen Zuckers als Säure wiedergefunden. Es handelt sich dabei um *Brenztraubensäure*, die durch Red.-Proben, die Jodoformrk., das p-Nitrophenylhydrazinderiv. u. die Analyse eines in A. unl. Ba-Salzes der Brenztraubensäure identifiziert wurde. (Soil Science **25**. 123—31. Wisconsin, Univ.) SCHNITZER.

Ant. Doskočil, *Biochemische Beobachtungen über das Wachstum der Typhusbazillen.* Vf. züchtete Typhusbazillen in einer Lsg., die auf 1000 W. 2 g NaCl, 2,5 g Dinatriumphosphat, 5 g Milchsäure, 2,5 g Ammoniumcarbonat, 0,2 g $CaCl_2$ u. 0,2 g $MgSO_4$ enthielt. Abstumpfung der sauren Rk. mit Sodalsg. auf $p_H = 7,4$. Als N-Quelle wurde *Ammoniumlactat* oder *Alanin, Asparaginsäure* oder *Glutaminsäure* gewählt. In zuckerfreiem Medium wird die Rk. des Nährbodens beim Wachstum der Bazillen alkal. durch erhebliche Abnahme der Milchsäure u. Zunahme des freigebundenen Ammoniaks (Best. nach FOLIN). Andere Aminosäuren (*Glykokoll, Tyrosin, Lysin*) wurden nur verwertet in Ggw. von Zuckern. Dann kommt es zu einer Säuerung des Nährbodens. Auch die Salze der *Taurocholsäure* werden ausgenutzt. Die Typhusbazillen benutzen also als N-Quelle den Ammoniak der Ammoniumsalze u. die NH_2-Gruppe der Aminosäuren. Beim Abbau der C-Ketten von Alanin u. Asparaginsäure als C-Quelle wird Milchsäure, vielleicht auch *Brenztraubensäure* u. *Glyoxylsäure*, gebildet. (Biochem. Ztschr. **190** [1927]. 314—21. Prag, Inst. med. Chem.) SCHNITZER.

René Robine und **Paul Hauduroy**, *Vier neue Mikroben, isoliert aus den monosulfidhaltigen Thermalwässern von Barèges.* (Vgl. auch C. **1928**. I. 1944.) Aussehen u. Verh. von vier aus den Thermalwässern von Barèges isolierten Mikroben, die Vff. mit *Micrococcus baregensis purpureus, Bacterium baregensis oosporogenes, Bacillus fluorescens baregensis* u. *Microbacillus citrus baregensis* bezeichnen. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 24—26.) L. JOSEPHY.

Lemoigne, *Bildung eines o-Diphenols auf Kosten von Zucker durch gewisse Mikroorganismen des Bodens.* Bei Bakterien, die Butylenglykolgärung haben u. Acetylmethylcarbinol bilden (Bac. subtilis, B. Globigii, Bac. mesentericus usw.), wird besonders bei jungen Kulturen ein bei saurer Rk. mit Ä. extrahierbares o-Diphenol gefunden, ohne daß sie eine andere organ. Substanz als Zucker in der Nährfl. bekommen. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 473—75.) MEIER.

G. Klein, *Nitratassimilation bei Schimmelpilzen.* Die von KOSTYTSCHEW (C. **1927**. II. 447) erhobenen Einwände gegen die Arbeit von KLEIN, EIGNER u. MÜLLER (C. **1927**. I. 302) werden widerlegt u. die früher ausgesprochene Kritik der Verss. KOSTYTSCHEWS aufrecht erhalten. Die von KOSTYTSCHEW beobachtete Bldg. von

Nitrit in 1—3-wöchentlichen Pilzkulturen beruht auf der Absorption von Nitrit aus den Verbrennungsgasen des mit Gas geheizten Thermostaten, namentlich aber auf der Verunreinigung durch denitrifizierende Bakterien. Ist in einer Pilzkultur die Konz. der $HNO_2 > 10^{-5}$ n., so kann dies als ein Indicator für die Anwesenheit denitrifizierender Bakterien betrachtet werden. In 30 Kontrollverss., bei welchen diese Fehler ausgeschaltet waren, konnte keine Spur von Nitrit gefunden werden, auch nicht bei Kohlehydrathunger. (Ztschr. physiol. Chem. **174**. 278—83. Wien, Univ.) GU.

E_4. Tierchemie.

M. Kollmann, F. van Gaver und **J. Timon-David**, *Neue Daten über die Biochemie von Centrina vulpecula Rond.* In Fortführung früherer Unterss. wurde ein weibliches Exemplar dieser Tierart untersucht (vgl. C. **1927**. II. 1218). Es wurden die Öle aus Lebern u. Ovarien durch Extraktion gewonnen u. die entsprechenden Werte bestimmt. Die Jodzahlen sind für das Leberöl 73,4, für das der Ovarien 113,9. Die Verseifungszahlen 132,3 bzw. 133,7. Die Dichte bei 15° ist 0,9002 bzw. 0,9106, der Brechungsindex 1,4689 bzw. 1,4744. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 776—77. Marseille, Lab. MARION.) REWALD.

Moritaro Teraoka, *Über die Kenntnis von der Fischgalle.* II. *Die Galle von Tetrodon porphyleus Sieb.* (*Fugufisch*). (I. vgl. IKOMA, C. **1927**. II. 2407.) Die Galle des Fugufisches (im Winter gesammelt), eine zähe, gelblichbraune, schwach alkal., fischartig riechende Fl., wurde mit absol. A. versetzt (Nd. vgl. unten), aus dem Filtrat A. entfernt, Rückstand mit 33%ig. NaOH 40 Stdn. verseift, Filtrat mit HCl gefällt, brauner Nd. in NH_4OH gel., $BaCl_2$ zugesetzt, Filtrat wieder mit HCl gefällt. Der Nd. lieferte aus A., dann A. + W. (Kohle) *Cholsäure*, $C_{24}H_{40}O_5$, Nadeln, F. 197—198°, $[\alpha]_D^{30} = +37,4°$ in A. — Das Filtrat der rohen Cholsäure ergab nach Neutralisieren, Einengen u. Entfernen des NaCl auf Zusatz von A. *Taurin*, $C_2H_7O_3NS$, Prismen aus W. — Obiger, aus der Galle durch A. ausgefällter Nd. wurde nach TAHARA auf Tetrodotoxin, welches ein Glykoseester sein soll, untersucht, aber ohne Erfolg. — Fugufischgalle enthält ca. 9% *Taurocholsäure*. (Journ. Biochemistry **8**. 341—50. Okayama, Univ.) LINDENB.

Takeji Okamura, *Über die Bufodesoxycholsäure in der Galle von Bufo vulgaris japonica.* I. Vf. hat in der Galle genannter Krötenart eine krystallisierte Gallensäure aufgefunden u. durch Hydrolyse derselben eine mit Desoxycholsäure isomere Säure erhalten, welche er *Bufodesoxycholsäure* nennt. Dieselbe ließ sich nicht in den krystallin. Zustand überführen, ebensowenig ihre Salze. Zur Charakterisierung wurde sie daher oxydiert. — Die Galle ist eine neutrale tiefblaue Fl. von der spezif. Leitfähigkeit ca. $170,52 \cdot 10^{-4}$, enthält ca. 5,33% feste Stoffe u. liefert 1,07% Asche. An Chlf. gibt sie etwas Cholesterin ab. Befreit man sie durch A. von Mucin, entfernt den A., versetzt die wss. Lsg. mit Bleiessig, führt die Pb-Salze in Na-Salze über u. reinigt diese aus A. + Ä., so resultieren Nadeln des gallensauren Salzes, ll. in W., A., unl. in Ä., Chlf., bitter schmeckend. — Zur Verseifung wurde die Galle mit verd. KOH gekocht. Reinigung der Rohsäuren durch Ausschütteln in schwach verd. A. mit PAe. u. Fällen der ammoniakal. Lsg. mit $BaCl_2$. Mehrfaches Umkrystallisieren aus verd. A. liefert zunächst etwas Cholsäure. Löst man den verbleibenden Nd. in A., entfärbt mit Kohle u. gibt W. zu, so wird die Lsg. kolloidal. Daher wurde die Ba-Salzlsg. mit K_2CO_3 erhitzt u. mit HCl gefällt. Die so erhaltene *Bufodesoxycholsäure* ist amorph, ll. in A., Aceton, Essigester, Eg., unl. in W., Ä., Chlf. Auch die Lsgg. der Alkalisalze werden leicht gelatinös. Die Säure schmeckt bitter u. zeigt die PETTENKOFERsche, aber nicht die MYLIUSsche Rk. — Oxydation mit CrO_3 in Eg. bei nicht über 25° ergab *Dehydrobufodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{36}O_4$, Nadeln aus verd. A., Erweichen bei 212°, F. 230°, ll. in A., Aceton, Eg., $[\alpha]_D^{18} = -16°$ in A. — Nach KANITZ wurde der Einfluß einer 0,25%ig. wss. Lsg. von Na-Bufodesoxycholat auf die fettspaltende Wrkg. von Rinderpankreaslipase untersucht. Der verstärkende Einfluß ist viel schwächer als der der Chol- u. Desoxycholsäure. Das OH in Stellung 7 dürfte daher fehlen. — Die hämolyt. Wrkg. von Bufodesoxycholat wurde an Kaninchenblut bestimmt. Die Grenzkonz. beträgt 1 : 3200. Die Säure wirkt stärker als die bisher bekannten Gallensäuren. (Journ. Biochemistry **8**. 351—60. Okayama, Univ.) LINDENBAUM.

E_5. Tierphysiologie.

F. Wadehn, *Über Sexualhormone, insbesondere das Feminin.* Zusammenfassender Bericht mit Literaturangaben. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 352—55.) WADEHN.

Pierre Gley, *Histologische Veränderungen des weiblichen Genitaltraktus unter der Wirkung des Hormons aus dem Corpum luteum.* Weibchen, die der wiederholten Wrkg. des „gelben Körpers" unterworfen werden, zeigen keine Brunst u. ihr Genitaltraktus atrophiert wie bei kastrierten Tieren. Man erzielt so eine echte „physiolog." Kastration. Diese Wrkg. wird hervorgerufen durch die Unterdrückung der Bldg. der GRAAFschen Follikel. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 834—37. Allgemein biolog. Lab. d. Collège de France u. klin.-gynäkolog. Lab. d. Hospital BROCA.) REWALD.

Rudolf Stahl, *Über extreme Hyperglykämie und die Notwendigkeit der Blutzuckerbestimmung auch in der Praxis.* Klin. Bericht. *Synthalin* eignet sich nicht für die allgemeine Praxis, die notwendige Kontrolle der Nüchtern-Blutzuckerwerte erfordert klin. Beobachtung des Diabetikers. (Münch. med. Wchschr. **75**. 647—49. Rostock, Univ.) FRANK.

S. Dietrich und **O. Loewi**, *Insulin und Glykämin.* II. (Vgl. LOEWI, C. **1928**. I. 83.) Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. **7**. 629—34. Graz, Univ.) FRANK.

B. v. Issekutz und **F. Végh**, *Beiträge zur Wirkung des Insulins.* III. Mitt. *Wirkung auf den Gasstoffwechsel der Schildkröte.* (II. vgl. C. **1927**. II. 103.) Bei der im Winter ruhenden Schildkröte ruft subcutane Injektion von größeren Dosen Insulin keine bedeutende Senkung des Blutzuckers (0,07 auf 0,046%) u. keine wesentliche Verminderung des Leberglykogens (10,6% auf 8,9%) hervor. Es tritt aber eine konstante Erhöhung des Sauerstoffverbrauchs um ca. 40% ein, wobei der respirator. Quotient der Vorperiode von 0,98 nicht verändert wird. Es zeigt sich ein Unterschied zum Säugetier, wo meist nur eine Steigerung des respirator. Qu. auf den reiner Kohlehydratverbrennung erfolgt. (Biochem. Ztschr. **192**. 383—89. Szeged, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

G. Fontès und **L. Thivolle**, *Insulin vergrößert nicht die Fixierung der Blutzucker durch die Lymphocyten. Widerlegung des Begriffs Glykämie.* Beträchtliche Mengen von Insulin vergrößern niemals die Zuckerstoffe (Glucose oder Glucosederivv.), die von den Lymphocyten fixiert werden. Die Annahme von HÄUSLER u. LOEWI (C. **1926**. I. 1222) ist daher irrig. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 847—49. Chem.-biolog. Inst. d. medizin. Fakultät.) REWALD.

Eduard Rentz, *Wirkung des Insulins auf die experimentelle Anämie des Kaninchens. Beitrag zum Studium der hemmenden Substanzen im Blut bei der Hyperglucämie.* Insulindosen, die beim n. Tier Konvulsionen hervorrufen, bewirken diese nicht bei Tieren mit Anämie, oder sie sind beim Auftreten nur sehr gering. Bei kleinen Insulindosen wurde durch die Anämie die Wrkg. auf den Blutzucker stark gehemmt. Da durch die Anämie an sich eine Anoxybiose hervorgerufen wird, kann auch dadurch in gewissem Ausmaß die Wrkg. des Insulins beeinflußt werden. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 816—18. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

Marcel Labbé, **Roubeau** und **F. Nepreux**, *Einfluß von Nickel und Kobalt auf die blutzuckersenkende Wirkung des Insulins beim Kaninchen.* Wird zu einer Menge Insulin, die eine Blutzuckersenkung um maximal 51,5% macht, 0,3 mgr $CoSO_4$ oder NiCl gegeben, so tritt eine stärkere Blutzuckersenkung, um 67 bzw. 66%, ein. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1532—33.) MEIER.

Victor Kalnins, *Wirkung des Thyroxins auf die autonome Innervierung.* Thyroxin allein übt keine motor. Wrkg. auf den Darm aus. Nur sehr große Dosen (0,5—1 ccm einer 0,1%ig. Lsg.) rufen zuweilen eine mehr oder weniger ausgesprochene, immer aber vorübergehende Wrkg. auf die Kontraktionsamplitude hervor, zuweilen auch eine Verminderung des Tonus. Beim Kaninchen verstärkt das Thyroxin die Wrkg. des Adrenalins auf Darm u. Uterus. In kleinen Dosen sensibilisiert es die parasympath. Innervation, in großen Dosen hemmt es dieselbe. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 800 bis 801. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

Victor Kalnins, *Wirkung des Thyroxins auf die autonome Erregbarkeit des Herzens.* Thyroxin übt keine Wrkg. auf die autonome Erregbarkeit des Froschherzens aus (vgl. auch vorst. Ref.). (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 802—04. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

Marcel Duval, **Paul Portier** und **A. Courtois**, *Über das Vorhandensein großer Mengen Aminosäuren im Blut der Insekten.* Während im Blut der Insekten ca. 1,34 bis 1,46 g Aminosäuren im Liter enthalten sind, sind im Blut der Larve 2,34 g/kg u. in dem der Puppen 3,38—2,85 g/kg vorhanden. Ob eine Beziehung zu dem in der Puppe stattfindenden Umbau besteht, wird untersucht. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 652—53.) MEIER.

Leo Hantschmann und **Magdalene Steube**, *Über den Aminosäurespiegel im Blut bei Tuberkulösen.* Vff. bestimmten bei über 200 Patienten mit Lungentuberkulose den Amino-N. im Blute. Unter den Fällen mit Erhöhung wurden frische Prozesse u. Exacerbationen, unter denen mit erniedrigten Werten Kachexie oder unbeeinflußbare Magerkeit häufig beobachtet. (Klin. Wchschr. **7**. 637—38. Sommerfeld-Osthavelland, Tuberkulose-Krankenh. d. Stadt Berlin.) FRANK.

Andrée Roche und **Jean Roche**, *Untersuchungen über das Vorkommen von Lactacidogen im Blut.* Im hämolysierten Blut bildet sich gleichzeitig freies PO_4''' u. Milchsäure. Das Verhältnis der PO_4''' zur Milchsäure erlaubt den Schluß, daß beide aus einer Hexosemonophosphorsäure stammen. Die reduzierende Substanz nimmt aber im Blut nicht entsprechend der Zuckerspaltung ab, so daß noch ein anderer reduzierende Substanz bildender Prozeß gleichzeitig verläuft. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 873—75.) MEIER.

H. Simonnet und **G. Tanret**, *Über die blutzuckersenkenden Eigenschaften des Galeginsulfats.* Beim n. Hund u. beim n. Menschen ruft Galeginsulfat in Dosen von etwa 3—4 mg pro kg nur geringe Blutdrucksenkung hervor, kaum 20% des Ausgangswertes. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1616—17.) MEIER.

Frederick W. Heyl und **Merril C. Hart**, *Die Ausnutzung des Calciums im Calciumlactat im Menschen.* Menschen, die einige Zeit mit einer Ca-freien, aber vitaminreichen Kost ernährt worden waren, erhielten zur Herst. des Ca-Gleichgewichts Milch oder Ca-Lactatlsg. neben ihrer Diätkost. Von Ca-Lactat wurden im Mittelwert dazu 9,5 g, von Milch nur eine Menge, die 3,6 g Ca-Lactat entspricht, gebraucht. Etwa 10% des aufgenommenen Ca wurde im Harn wieder ausgeschieden. Die Phosphorausscheidung im Harn dagegen nahm ab. Das ursprüngliche Verhältnis von Ca : P betrug 2 : 9, wurde durch Ca-Lactat auf 14 : 9 u. durch Milch auf 5 : 9 gebracht. In bezug auf den Mg-Verbrauch im Körper wurde durch Ca-Lactat eine verminderte Mg-Ausscheidung im Harn festgestellt, in einigen Fällen jedoch wurde vermehrte Ausscheidung beobachtet, so daß der Einfluß auf Mg nicht so günstig war wie auf P. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **17**. 225—32. Kalamazoo [Mich.], The Upjohn Company.) L. JOSEPHY.

N. Bezssonoff, *Über das als Hauptbestandteil Hafer und Eigelb enthaltende Nahrungsgemisch und die Dualität des Vitamins C.* Das angegebene Nahrungsgemisch ist frei von Vitamin C. Ein Vers., aus Kohl die vermuteten zwei Anteile des Vitamin C voneinander zu trennen, gelang nicht. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 259—61.) MEIER.

H. Kreitmair, *Hypervitaminose durch große Dosen Vitamin D.* Durch starke Überdosierung mit *Vitamin D* läßt sich Hypervitaminose experimentell erzeugen. Sie äußert sich in Beschleunigung des Stoffwechsels, vor allem des Ca-Stoffwechsels. Bei gewissen Tierarten u. nach bestimmten Dosen, die für die einzelnen Tierarten verschieden sind, kommt es zu einer enormen Ca-Ablagerung an den dazu disponierten Stellen. In toxikolog. Hinsicht ist Vitamin D nicht indifferent, doch besteht für den Menschen keine Gefahr der Vergiftung, hierzu wäre die chron. Einnahme von enormen Mengen nötig. Es empfiehlt sich aber auf jeden Fall, das Vitamin D nur in exakt dosierbarer Form zu verabreichen. (Münch. med. Wchschr. **75**. 637—39. Darmstadt, E. MERCK, wissenschaftl. Laborat.) FRANK.

René Fabre und **Henri Simonnet**, *Beitrag zum Studium der Physiologie des Glutathions mittels Organdurchströmung.* Bei der Durchströmung der Kaninchenleber mit isoton. NaCl-Lsg. geht nur wenig Glutathion in die Durchströmungsfl., während fast alles Glykogen der Leber verschwindet. Wird mit alkal. Lsg. $p_H = 9—11,0$ durchströmt, so tritt in kurzer Zeit alles Glutathion in die Durchströmungsfl. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1528—30.) MEIER.

W. H. Jansen, *Jod und Kropf.* (Münch. med. Wchschr. **75**. 645—47. — C. **1928**. I. 539.) FRANK.

L. Sabbatani, *Pharmakologische Untersuchungen mit Natriumpermanganat für endovenöse Injektionen.* Die Hauptmenge des in die Venen der Versuchstiere injizierten $NaMnO_4$ wird auf den roten Blutkörperchen fixiert unter Hervorrufung starker Hämolyse, Hämoglobinämie, Hämoglobinurie u. Anämie u. Red. zu kolloidem MnO_2. Die lokale Wrkg. des $NaMnO_4$ auf das Blut tritt sehr schnell ein, die allgemeine tox. Wrkg. des MnO_2 jedoch nur allmählich, in dem Maße wie es in l., ionisierbare Mn^{II}-Verbb. übergeht. Die minimal letale Dosis von $NaMnO_4$ u. MnO_2 bei endovenöser Injektion an Kaninchen ist dieselbe (0,000 23 Grammol/kg). (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 113—14.) KRÜGER.

Marcel Florkin, *Wirkung von Aminosäuren, Gallensalzen, Papaverin, Cocain, Coffein, und von Chininderivaten auf die Chronaxie der glatten Muskelfasern.* Die Chronaxie des isolierten Mastdarmendes vom Frosch wird verlängert durch Lsgg. von Glykokoll 1—5‰, d-Alanin 1—5‰, Na-Glykocholat 1‰, Na-Taurocholat 1‰, Papaverin 1:100 000, Cocain 1:1000, Coffein 1:2000, Chinin 5:1000. Sie wird reduziert durch Cocain 1:20 000, Chinin 1:1000, Chinidin 1:10 000. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 872—73. Univ. Liège, Inst. LÉON FREDERICQ, Physiologie.) REWALD.

Björn Moraeus, *Wirkung einiger Narkotika auf die autonome Erregbarkeit des Darmes und des Uterus beim Kaninchen.* Untersucht wurden das *Bromisovalerianylcarbamid*, *Äthylurethan*, das *Äthylacetylharnstoffbromid*, *Paraldehyd*, *Chloräthyl*, *Chloralose*, *Amylenchloral* auf die parasympath. Erregbarkeit von Darm u. Uterispräparaten nach der Methode von MAGNUS in 80 ccm Tyrodelsg. Als parasympath. Excitantien dienten Pilocarpin, Acrolein u. Acetylchinolin, als Muskelreizstoff $BaCl_2$. Die Harnstoffderivv. üben keinerlei Wrkg. auf den Darm aus. Sie bewirken, bei größerer Konz. nur eine narkot. Wrkg., so wirkt auch Chloralose. Paraldehyd, Chloräthyl u. Amylenchloral bewirken Vergrößerung der Kontraktionsamplitude u. geringes Ansteigen des Tonus. Die Harnstoffderivv. u. das Chloräthyl beeinträchtigen die Wrkg. von Alkaloiden auf die parasympath. Organe nicht. Keines der angewandten Narkotika hat in irgend einer Form die Wrkg. des Adrenalins auf die Darmstücke beeinflußt. Auf den Uterus ist die Wrkg. gleichfalls Null. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 804—06. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

Eduard Rentz, *Wirkung des Chlorophylls auf den Blutdruck und die weißen Blutkörperchen.* Chlorophyll sensibilisiert die sympath. Innervierung. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 812—14. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

Eduard Rentz, *Wirkung des Chlorophylls auf die Organe mit autonomer Innervierung.* Geringe Dosen Chlorophyll rufen auch hier eine sympath. Innervierung hervor (vgl. vorst. Ref.). (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 818—20.) REWALD.

Dax und **Weigand**, *Der Dämmerschlaf in der Chirurgie.* Vf. berichtet über das Ergebnis von 145 Operationen jeglicher Art im *Eukodal-Skopolamin-Ephedrin*-Dämmerschlaf. Sie konnten durchgeführt werden ohne ernstliche Schädigung der Kranken u. ohne einen größeren Betrieb zu stören. Wichtig ist die genaue Beobachtung des Kranken bis zum Eintritt des tiefen Schlafes zur Beurteilung der jeweils nötigen Injektionsmenge. (Münch. med. Wchschr. **75**. 599—601. München-Schwabing, Krankenhaus.) FRANK.

Otto Roith, *Zur Avertinnarkose.* Klin. Bericht. Vf. erblickt in der Einführung der *Avertin*narkose einen außerordentlich großen Fortschritt. (Münch. med. Wchschr. **75**. 598—99. Baden-Baden, Städt. Krankenh.) FRANK.

H. Flörcken und **O. Mues**, *Erfahrungen mit der Avertinrektalnarkose in der Chirurgie.* Vf. erblickt in der Rektalnarkose mit *Avertin* sehr große Vorzüge, erkennt aber ihre Nachteile darin, daß sie schwer dosierbar u. irreversibel ist u. auf Blutdruck u. Atmung wirkt. (Münch. med. Wchschr. **75**. 596—98. Frankfurt a. M., Marienkrankenh.) FRANK.

R. Hornung, *Rektale Anwendung von Avertin zur Betäubung des Geburtsschmerzes.* Die Methode kann weder für das Privathaus noch für einen Kreissaalbetrieb empfohlen werden. Vf. weist auf die häufige erhebliche Verschlechterung der Venentätigkeit u. dadurch bedingte Verschleppung der Austreibungszeit, ferner auf die gesteigerte Neigung zu aton. Nachgeburtsblutungen u. Störungen der Placentaablösung hin. (Münch. med. Wchschr. **75**. 595—96. Berlin, Univ.) FRANK.

Walther Straub, *Rektalnarkose mit Avertin (Resorption und Dosierung).* Klin. Bericht. Vf. empfiehlt, bei ersten Verss. mit der *Avertin-Rektalnarkose* zunächst die Verwendung von 0,1 g Avertin pro kg Körpergewicht in 3%ig. wss. Lsg. Die Erfolge waren gut. (Münch. med. Wchschr. **75**. 593—95. München, Univ.) FRANK.

Björn Moraeus, *Wirkung einiger Narkotika auf die parasympatische Innervierung des Herzens. Paraldehyd, Chloralose* u. *Amylenchloral* sensibilisieren in kleinen Dosen verwendet, die parasympath. Elemente des Froschherzens. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 807—09. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

P. Wolff, *Zur Behandlung und Bekämpfung der Alkaloidsuchten (Morphinismus, Cocainismus usw.). Auswertung einer Rundfrage.* Kurze Erörterung der vorher ausführlich wiedergegebenen Ergebnisse (vgl. C. **1928**. I. 1201. 1679). (Apoth.-Ztg. **43**. 520—23. Berlin.) P. WOLFF.

de Rudder, *Die Nirvanoltherapie der Chorea minor.* Für die *Nirvanol*behandlung kommen nur schwere u. schwerste Fälle der Chorea, auch Rezidive, in Betracht. Der Erfolg der Therapie ist an das Auftreten eines Exanthems gebunden, *Nirvanol*-HEYDEN erwies sich zuverlässiger als *Nirvanol*-Hoechst. Die Dosis beträgt im allgemeinen 0,3 g pro Tag, der Erfolg der Therapie ist beim Auftreten der Rk. ein schlagartiger u. nahezu sicherer. (Therapie d. Gegenwart **69**. 170—72. Würzburg, Univ.) FRANK.

F. Schiassi und **G. Merighi**, *Das Plasmochin in der Behandlung der Kindermalaria. Plasmochin* hat bei Behandlung der Malaria von Kindern die gleiche therapeut. Wrkg. wie bei Erwachsenen, die Fieberanfälle verschwinden am 2.—3. Tage der Kur. Da das Plasmochin geschmacklos u. l. ist, kann es den Säuglingen in Milch gel. verabreicht werden. Die stets auftretende Intoleranzerscheinung bei Überschreiten der Dosis ist eine Cyanose, die meist weder von allgemeinen noch von lokalen Symptomen begleitet wird. Vff. geben in einer Tabelle die Dosen für eine sichere therapeut. Wrkg. bei Behandlung von Malariafieberanfällen der Kinder für die verschiedenen Altersgruppen an. (Klin. Wchschr. **7**. 640—41. Ravenna, Ospedale Civile.) FRANK.

Cäsar Hirsch, *Das synthetische Menthol-Schering in der Hals-Nasen-Ohrenheilkunde.* Das synthet. *Menthol* (SCHERING) bewährte sich bei der Behandlung von Hals- u. Nasenleiden. Vf. verwendet es als Schnupfpulver, kombiniert mit Tutokain u. Suprarenin, bei Erkrankungen der Nasennebenhöhlen. (Münch. med. Wchschr. **75**. 655—56. Stuttgart, Marienhospital.) FRANK.

H. Nagell und **J. Langhans**, *Intravenöse Gonoflavintherapie bei Gonorrhoe.* Die Erfahrung der Vff. mit *Gonoflavin* (I. G. Farben) bei Behandlung von 8 frischen Gonorrhoefällen war nicht sehr günstig. Die Kranken klagten über Unwohlsein, aufsteigende Hitze u. bitteren Geschmack im Munde. (Münch. med. Wchschr. **75**. 609. Rostock, Univ.) FRANK.

Hilding Ekerfors, *Wirkung des Neosalvarsans auf die Formelemente des Blutes.* Neosalvarsan ruft eine starke Steigerung der Elemente des roten Knochenmarks, der Megacaryocyten, hervor, die ihrerseits die Thrombocyten bilden. Daher entsteht eine starke u. anhaltende Thrombocytose. Starke u. mittlere Dosen Neosalvarsan ändern die Zahl der Leukocyten nicht, auch treten keine Wechselwrkgg. zwischen den Leukocyten mit polymorphem Kern u. den Mononuclearen ein. Nur bei sehr geringen Neosalvarsandosen tritt während der ersten Stdn. nach der Injektion eine bemerkbare Leukocytose ein. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 793—95. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

W. Dulière und **L. de Borggraef**, *Reizbarkeit des isolierten Froschherzens unter dem Einfluß von Magnesiumchlorid.* In der n. Durchspülungsfl. wurden wechselnde Mengen von Ca durch Mg ersetzt. Dies wird ohne Schädigung der Reizbarkeit gut vertragen. Der Ersatz des Na wirkt jedoch ungünstig. Rana esculenta verträgt das Mg besser als Rana fusca. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 883—85. Loewen-Louvain, Physiolog. Inst.) REWALD.

H. v. Hoesslin, *Akuter Herztod und Strophantintod.* Klin. Bericht über akute Herztodesfälle nach *Strophantin.* (Münch. med. Wchschr. **75**. 652—55.) FRANK.

Hilding Ekerfors, *Wirkung von Aconitin auf das Herz.* Aconitin hebt die Innervation des Vagus auf, läßt aber die des Sympathikus unberührt. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 795—97. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

Hilding Ekerfors, *Wirkung des Aconitins auf die autonome Innervierung des Darmes und des Uterus.* Aconitin übt auf den Darm u. den Uterus der Säugetiere eine leicht erregende Wrkg. aus, mit Hinsicht auf die parasympath. Nerven, es ist auch anregend für die Muskeln. Bei großen Dosen wirkt es giftig. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 797—800. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

Nicolai Reinitz, *Wirkung des Ephedrins auf den Darm und den Uterus.* Ephedrin übt nur in geringem Maße eine erregende Wrkg. auf den Darm aus mittels einer Reizung der parasympath. nervösen Endorgane. Ephedrin übt auf den Uterus eine Steigerung des Tonus aus, ein Anwachsen der Amplitude der autonomen Kontraktionen u. eine Beschleunigung des Rythmus. Atropin kann diese Wrkg. vollkommen hemmen. Starke Dosen Ephedrin (2%) üben eine paralysierende Wrkg. auf die motor. Effekte einer vorangehenden Adrenalinwrkg. aus, ohne jedoch eine Umkehrung dieser Wrkg. hervorzurufen. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 809—11. Kgl. Univ. Upsala, Pharmakolog. Inst.) REWALD.

M. Phisalix und **F. Pasteur**, *Wirkung der ultravioletten Strahlen auf das Gift von Vipera aspis.* Ultraviolettbestrahlung zerstört in keiner Weise die Anteile des Giftes,

die die lokalen hämorrhag. u. die allgemein neurotox. Symptome hervorrufen, dagegen scheint die Echidnovaccine, die eine Immunität hervorbringt, zerstört zu werden. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 538—40.) MEIER.

M. Phisalix und **F. Pasteur**, *Ultraviolette Strahlen zerstören die Fähigkeit des Giftes von Vipera aspis L., Lyssavirus abzutöten.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus der Ultraviolettlichtwrkg. auf das Schlangengift der Viper wird geschlossen, daß die Lyssavirus abtötende Eig. auf Antigencharakter beruht, die durch die Lichteinw. verloren geht. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 975—77.) OPPENHEIMER.

Georg Richter, *Erfahrungen mit Triphal bei Lungentuberkulose.* Für die Behandlung mit *Triphal* kommen in erster Linie nur leichtere Formen der Lungentuberkulose in Betracht. Hier ist es ein gut unterstützendes Mittel beim Abkapselungs- u. Heilungsprozeß. Alle übrigen Formen der Tuberkulose sind nur sehr bedingt für die Injektionsbehandlung mit Triphal geeignet. (Münch. med. Wchschr. **75**. 657—58. Berlin, Elisabeth-Krankenh.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

John Cameron, *Über den Fortschritt der Pharmazie in China im Jahr 1927.* (Amer. Journ. Pharmac. **100**. 162—70.) HAMBURGER.

F. R. Greenbaum, *Goldverbindungen für medizinischen Gebrauch.* Geschichtliches über die Verwendung von Au als Arzneimittel u. Besprechung der therapeut. verwendeten Au-Verbb. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **17**. 232—38.) L. JOSEPHY.

L. Gaßner, *Vertilgung von Kleidermotten.* Besser, als das unter dem Namen „Globol" (Paradichlorbenzol) im Handel befindliche Präparat, wirkt das Hexachloräthan, das die Mottenlarven nach 10—12-tägiger, die Eier nach 4-tägiger u. die Falter schon nach 24-std. Einw. abtötet. Das radikalste Mittel ist jedoch die gasförmige Blausäure („Zyklon B"). (Seifensieder-Ztg. **55**. Chem.-techn. Fabrikant **25**. 42.) SCHWARZKOPF.

D. R. R. Burt, *Kautschuk-Latex, eine neue Injektionsmasse.* Vf. gibt eine kurze Schilderung über die Gewinnung von Kautschuklatex, seine Koagulation durch Säure, bzw. seine Konservierung mit Ammoniak. Er bespricht dann die Möglichkeit, Kautschuk-Latex als Injektionsmasse in die Blutbahn frisch getöteter Tiere zu injizieren. Das Verf. hat sich bei der Präparierung von Museumsschaustücken wie insbesondere für Demonstrationszwecke sowie bei der gewöhnlichen Sezierung von Gefäßsystemen bewährt. (Nature **121**. 497—98.) HAUSER.

Kenneth van Allen, New York, *Jod entwickelndes Pulver*, bestehend aus HJO_3 oder einem Alkalisalz dieser, einem Reduktionsmittel u. einem Füllstoff. Die J_2-Entwicklung erfolgt nach: $2\,HJO_3 + 5\,Na_2SO_3 = 5\,Na_2SO_4 + H_2O + 2\,J$ oder $2\,NaJO_3 + 5\,NaHSO_3 = 3\,NaHSO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,J + H_2O$. Dem Gemisch kann auch ein Alkalijodid zugesetzt werden. Das Prod. dient für therapeut. Zwecke. (**A. P. 1 661 640** vom 24/4. 1926, ausg. 6/3. 1928.) KAUSCH.

August Rittershofer, Berlin, *Herstellung einer haltbaren Formaldehyd enthaltenden Wasserstoffsuperoxydlösung.* 1. dad. gek., daß man ihr *oxychinolinschwefelsaures K* zusetzt. — 2. dad. gek., daß zunächst das Chinolinderiv. in einer 40%ig. CH_2O-Lsg. gel. u. dann 30%ig. H_2O_2 beigegeben wird. (**D. R. P. 458 889** Kl. 12i vom 10/8. 1927, ausg. 21/4. 1928.) KAUSCH.

Cornelius Keleti, Ungarn, *Desinfektions-, Gerb- u. dgl. Mittel.* Aldehyde enthaltende, vorzugsweise alkoh. Seifenlsgg. werden mit freien Halogenen, vorzugsweise Cl_2, Salzen von Schwermetallen, wie $Cr_2(SO_4)_3$, oder CS_2 oder mit mehreren Stoffen dieser Art vermischt. Die Erzeugnisse dienen zur Desinfektion, zur Schweißunterdrückung, als Pflanzenschutz-, Gerb-, Appretiermittel u. dgl. (**F. P. 635 740** vom 10/6. 1927, ausg. 23/3. 1928. Ung. Prior. 12/6. 1926.) KÜHLING.

G. Analyse. Laboratorium.

K. H. Slotta, *Meßbombe für leichtflüchtige Stoffe.* (Chem.-Ztg. **52**. 291. — C. **1928**. I. 379.) BERLITZER.

Robert F. Mc Crackan und **Emanuel Passamaneck**, *Hygiene, Zuverlässigkeit und Handlichkeit beim Pipettieren.* Beschreibung einiger Vorr. zum Füllen von Pipetten,

ohne daß deren oberes Ende mit den Lippen in Berührung kommt. (Journ. chem. Education **5**. 343—48. Richmond [Virginia], Medical College.) Böttger.

Gustav Ohrt, *Funken- und Lichtbogenbildung bei Kontaktthermometern.* Die Beschädigungen der Kontaktthermometer bei ihrem Gebrauch sind vielfach auf das Entstehen eines Lichtbogens zwischen dem Platinkontakt u. der Hg-Kuppe bei der Verkürzung der Hg-Säule zurückzuführen. Die an sie anzulegende Betriebsspannung soll deshalb (am besten durch Verwendung eines Relais) auf 2 V gehalten werden u. keinesfalls 4 V übersteigen. (Glas u. Apparat **9**. 77—79. Ilmenau, Landesfachschule f. Glasinstrumententechnik.) Böttger.

A. Sourdillon und **Rolet**, *Die thermo-elektrischen Elemente aus Platin und Platin-Rhodium.* Die für die Messung der Tempp. verwendeten Thermoelemente sind mit einem wirksamen Schutz zu umgeben, da besonders der Pt-Draht durch die Gase angegriffen wird, wenn diese S-haltig sind. Metall. Schutzmittel sind nicht genügend. Dagegen erweist sich eine Röhre aus geschmolzener Kieselsäure als wirksam. Ein so geschütztes Thermoelement war 3 Jahre in Betrieb, wobei der Draht unversehrt geblieben und auch seine Geschmeidigkeit die gleiche war wie zu seiner Inbetriebnahme. Das Kleingefügebild zeigt, daß eine fühlbare Korrosion nicht stattgefunden hat. (Rev. Métallurgie **25**. 90—97.) Kalpers.

E. W. Fell, *Ein einfacher Hochfrequenzvakuumofen für Laboratoriumszwecke.* Der Ofen wird mit hochfrequentem Wechselstrom von 8000 Hertz betrieben u. gestattet die Zugabe von festen u. gasförmigen Zusätzen unter Luftabschluß. Die Schmelzvorr. befindet sich unter einer luftleer gemachten Glasglocke, an der die Zuführungseinrichtungen für die zuzusetzenden Stoffe angebracht sind. 1—1,5 kg Metall können bei großer Reinheit im Vakuum ohne Schwierigkeit erschmolzen werden. Es werden einige Vers.-Ergebnisse mit Elektrolyt-Fe, Cu u. Ni mitgeteilt. (Arch. Eisenhüttenwesen **1**. 659—61. Aachen, Techn. Hochschule.) Wilke.

—, *Ein neuer Tiegelofen.* Beschreibung u. Abbildung eines von der Fa. Paul Klees, Düsseldorf in den Handel gebrachten elektr. Tiegelofens T. O. 4. für 4—7 Porzellantiegel mit einer Temp. bis 1300°. Die Tiegelofenbatterie T. O. 2 eignet sich auch zum Kochen oder Abdampfen. (Chem.-Ztg. **52**. 283.) Berlitzer.

H. Rasquin, *Ein Beitrag zur einfachen Bestimmung des spezifischen Gewichts fester, pulverförmiger Körper.* Die Best. erfolgt auf volumenometr. Wege durch Einbringen einer abgewogenen Menge des Pulvers in eine mit W. gefüllte Meßröhre u. Ablesen des verdrängten W.-Vol. Bei mit W. nicht benetzbaren oder darin l. Stoffen wird A. oder eine andere indifferente Fl. verwandt. (Farben-Ztg. **33**. 1786—87. Köln-Mülheim.) König.

H. V. Ellsworth, *Ein einfaches und genaues Pyknometer mit konstantem Volumen zur Bestimmung des spezifischen Gewichts.* Vf. schaltet einen großen Teil der Fehlerquellen von Glaspyknometern besonders bei geringen Substanzmengen durch Verwendung eines Quarzglaspyknometers aus. Für gewöhnliche Temp.-Schwankungen im Raum beträgt die Volumänderung eines solchen 10 ccm Pyknometer nicht mehr als 0,0001 ccm. Die Tiefe des Stopfens ist konstant. Der Stopfen enthält eine doppelt gebogene ganz feine Capillare, welche in die Pyknometerfl. eintaucht u. pro 1 cm bei 20° etwa 1 mg H_2O enthält. Widerstandsfähigkeit gegen Hitze u. Vakuum. Gewicht 10 g. (Mineral. Magazine **21**. 431—35. Ottawa, Geol. Survey of Canada.) Enszlin.

L. O. Howard, *Bestimmung der Zusammensetzung durch das spezifische Gewicht.* Die Best. der D. ergab für geschmolzene Gemische von Pb-Sb gute Ergebnisse zur Best. der Zus. Noch bessere Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn die D.D. der beiden Stoffe weit auseinanderliegen, wie bei Quarz u. Bleiglanz. (Engin. Mining Journ. **125**. 617. Pullman Wash.) Enszlin.

René Darbord, *Eine neue Methode zur absoluten Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten mittels Hochfrequenz.* Vf. vermeidet durch Benutzung eines Spezialkondensators die infolge der Dispersion der Kraftlinien sonst auftretenden Schwierigkeiten. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1193—95.) Sörensen.

E. M. Chamot und **C. W. Mason**, *Chemische Mikroskopie. II. Ihre Bedeutung für die Ausbildung von Chemikern.* (I. vgl. C. **1928**. I. 1929.) Vff. schildern die Entw. der mikrochem. Methoden in der qualitativen Analyse u. stellen die Forderung auf, diese Methoden zu einem obligator. Lehrgegenstand in der Ausbildung des Chemikers zu machen. (Journ. chem. Education **5**. 258—68. Ithaka [New York], Cornell-Univ.) Böttger.

O. Jasse, *Über eine neue Interferenzmethode zur Messung der Indices von Flüssigkeiten.* Die Methode besteht darin, die opt. Längen zweier gleicher Tauchkörper (?) zu messen, die eine in der zu untersuchenden Fl., die andere in Luft. Es ist so leicht, die beiden unendlichen Ringe zu vergleichen, welche beim Durchgang des Lichtes durch eine von einer durchscheinenden Versilberung begrenzte Schicht mit parallelen Flächen hervorgebracht werden, von welcher die Fl. die untere, die Luft die obere Hälfte bildet. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1268—69.) BLOCH.

P. M. S. Blackett, *Eine automatische Nebelkammer zur schnellen Photographie von α-Strahlen.* Es wird die vom Vf. bei seinen Unterss. über die Zertrümmerung von N (C. **1925**. I. 1677) benutzte automat. WILSON-Kammer beschrieben, insbesondere werden die Bedingungen angegeben, die notwendig sind, um gute α-Strahlaufnahmen zu erhalten. (Journ. scient. Instruments **4** [1927]. 433—39. Cavendish Lab. Cambridge.) PHILIPP.

P. Günther, *Die chemische Röntgenspektralanalyse.* (Metall-Wirtschaft **7**. 437 bis 440. — C. **1928**. I. 229.) WILKE.

F. Stanley, *Ein einfacher Spektrumvergleichsapparat.* In dem beschriebenen App. erscheint in dem gleichen Gesichtsfeld erstens ein photographiertes Eisenspektrum, an dessen Linien die Wellenlängen herangeschrieben worden sind, zweitens das unbekannte Spektrum, über dem noch ein Eisenspektrum photographiert ist. Beide Eisenspektra müssen zur Deckung gebracht werden, u. mit Hilfe einer im Gesichtsfeld befindlichen Skala kann die Differenz zwischen der Wellenlänge der unbekannten Linie u. der der benachbarten Eisenlinie bestimmt werden. (Journ. opt. Soc. America **16**. 208—10.) SÖRENSEN.

Bein und **Hans Julius Braun**, *Quarzlampen-Analyse.* Vff. rühmen an den neuen Unters.-Methoden mit Hilfe der Quarzlampe besonders die Schnelligkeit der Unters., die Empfindlichkeit u. die Möglichkeit von Feststellungen, ohne das Unters.-Objekt zu verändern u. geben für diese Eigg. interessante Beispiele aus der Praxis. Die Anwendungsmöglichkeiten der Quarzlampenanalyse werden aufgezählt u. der Wunsch nach einem besonderen Lehrbuch hierfür ausgesprochen. (Chem.-Ztg. **52**. 317—18. Berlin.) BERLITZER.

Alfred A. King, *Ultraviolettstrahlung in der Industrie.* Alle interessierenden Fragen werden behandelt. Für die Intensitätsbest. medizin. Lampen eignet sich am besten CCl_4. Die chem. aktivsten Strahlen werden durch CCl_4 absorbiert u. eine Lampe, die keine Rk. in CCl_4 hervorruft, muß vor allem gereinigt werden. Bei der GUTZEITschen *As*-Prüfung ist es möglich, Flecke, die im gewöhnlichen Lichte vollkommen unsichtbar sind, bei ultravioletter Bestrahlung gut sichtbar zu machen. Hierzu wird ein sehr einfacher App. verwendet. Eine Glasflasche von 6 Unzen Inhalt wird durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den ein dickwandiges Glasrohr von 20 cm Länge u. 11 mm Durchmesser geht. Am oberen Ende des Glasrohrs wird ein 2 cm langes Stück Glasrohr gleicher Weite mit einem Gummischlauch befestigt. In die Verbindungsstelle zwischen den beiden Rohrstücken wird ein Stück in reines $HgCl_2$ getauchtes Papier gebracht. Die Glasröhren sind so abgeschliffen, daß zwischen Papier u. Glasrohr eine gasdichte Verb. besteht. Dadurch ist die Papierfläche genau umgrenzt, durch die das Gas hindurchgehen kann. Man kann unter Einhaltung genauer Vorsichtsmaßregeln noch minimalste As-Spuren nachweisen. Das Glasrohr bleibt bei dem Vers. im oberen Drittel leer, im mittleren Drittel wird es mit Bleiwolle, im unteren Drittel mit reiner Wolle gefüllt. (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. 301—05.) WILKE.

Wm. T. Anderson jr. und **Ellis Gordon**, *Ein fluorescierendes Ultraviolettphotometer.* Durch ein grünes Glas sieht man nebeneinander erstens ein von den ultravioletten Strahlen getroffenes u. daher fluorescierendes Uranglas, zweitens ein elektr. beleuchtetes Mattglas. Die Helligkeit der elektr. Birne wird durch Widerstände reguliert. Um die Tageslichtfluorescenz des Uranglases zu verhindern, wird in den Strahlengang des ultravioletten Lichtes ein passendes Farbfilter, Purple-Corex G 986A, eingeschaltet. (Journ. opt. Soc. America **16**. 224—30.) SÖRENSEN.

Mototaro Matsui und **Mamoru Asai**, *Einige potentiometrische Titrationen zur Neutralisation von Säure und Alkali und ihr Vergleich.* Nachdem MATSUI die Oxydations-, Red.- u. Fällungsmethoden der potentiometr. Titration studiert hatte (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **28** [1925]. 526), wurden hier vier Ausführungsformen der Neutralisationsmethode geprüft, u. zwar: 1. Die Titration mit Luftelektrode, Kalomelhalbelektrode u. Potentiometer, 2. die Differentialtitration mittels Platinelek-

troden (COX, C. **1925**. II. 1880), 3. die Titration mit Luftelektrode u. ohne Potentiometer, 4. die Titration mit Wasserstoffelektrode, Neutralisationselektrode u. ohne Potentiometer. — Beim Verf. nach 2 stehen den von COX hervorgehobenen Vorzügen manche Nachteile hinsichtlich der prakt. Handhabung gegenüber. Beim Verf. 1 waren die Galvanometerablesungen nicht so gleichmäßig, um eine richtige analyt. Best. zu gewährleisten. Aber die Vff. ziehen Verf. 1 dem Verf. 2 vor. Verf. 3 ist sehr einfach u. gibt genügend genaue Resultate, kann aber nicht benutzt werden bei Anwesenheit fremder Substanzen, besonders oxydierender oder reduzierender Art, z. B. zur Best. der Acidität von Bier. Verf.4 gibt genügend gute Resultate, die Vff. ziehen aber vor die Luftelektrode statt der Wasserstoffelektrode zu benutzen, da letztere eine Einrichtung zur Darst. von sehr reinem H_2 erfordert u. da in manchen Lsgg. die Elektrode vergiftet werden kann. Es können polierte Platinelektroden benutzt werden, welche vor dem Gebrauch mit Chromsäuremischung u. W. gereinigt werden; ein Platinieren ist nicht notwendig. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **30** [1927]. 142—45.) BLOCH.

Mototaro Matsui und **Mamoru Asai**, *Die Anwendung von Wechselstromgalvanometern zu konduktometrischen Titrationen und die Bestimmung gebundenen Ammoniaks.* Bei der Titration mit $^1/_{10}$-n. NaOH erleichtert der Gebrauch des Galvanometers statt anderer Instrumente (Hochfrequenzgenerator, Telephonempfänger) die Best. besonders in Hinsicht auf Raschheit u. bequeme Durchführung. So ist das Verf. der üblichen Best.-Methode überlegen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **30** [1927] 145—47. Tokyo, Waseda Univ.) BLOCH.

I. Remesow, *Ein neues Vakuumwiderstandsgefäß für Leitfähigkeitsbestimmung und konduktometrische Maßanalyse.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 925—31. — C. **1928**. I. 1206.) RÖLL.

W. Kesting, *Über eine einfache Farbreaktion zum Nachweis geringer Unterschiede in den Wasserstoffionenkonzentrationen von Lösungen.* Eine 0,2%ig. alkoh. Lsg. von *Malonitril* u. eine 0,3%ig. alkoh. Lsg. von *α-Naphthochinon* vereinigen sich unter Bldg. eines intensiv blauen Farbstoffs, u. zwar um so langsamer, je kleiner das p_H ist. In genau beschriebener Weise kann man diese Tatsache zur Best. von p_H-Unterschieden von 0,1 im Bereich von $p_H = 4,5—11,5$ benutzen. An Stelle von α-Naphthochinon eignet sich *p-Benzochinon* für kleinere, *β-Naphthochinon* für größere p_H-Werte. Die Natur der entstehenden gefärbten Verbb. ist unbekannt. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 358—60. Barmen, Lab. d. Arti A.-G.) BERLITZER.

K. Hickman und **D. Hyndman**, *Eine elektrische Einrichtung zum Mischen von Lösungen.* (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. 238—41. — C. **1928**. I. 1978.) BLOCH.

S. G. Lipsett, **F. M. G. Johnson** und **O. Maass**, *Ein Mikrocalorimeter.* Zur Konstruktion vgl. C. **1927**. I. 3180; **1927**. II. 1934. Das Calorimeter benötigt nur 4 ccm Lösungsm. u. hat einen Wasserwert von nur 1 g. Automat. wird Calorimeter u. Wasserbad auf gleicher Temp. gehalten, die mit einem Pt-Widerstandsthermometer gemessen wird. Das Calorimeter ist ein kleiner Pt-Zylinder, der um eine Achse drehbar ist, um Lösungsm. u. Salz zu mischen. *NaCl* wird bei *25°* zu einer *9,114%ig. Lsg. gel.* Lösungswärme pro Mol. 0,7896 kcal, während früher 0,7875 kcal gefunden waren (maximale Abweichung vom Mittel $^1/_4$%). (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1030—33. Montreal.) W. A. ROTH.

Frank T. Gucker jr., *Eine Methode zur genauen Bestimmung der spezifischen Wärmen von Salzlösungen bis hinauf zu 80°; anschließend Resultate für Lösungen von Kaliumnitrat und Kaliumchlorid.* Nach ZWICKYs Theorie der spezif. Wärme von Elektrolytlsgg. (C. **1926**. II. 169) müßte die spezif. Wärme zwischen 60 u. 80° steigen. Die wahre spezif. Wärme von Lsgg. bei diesen Tempp. ist bisher nicht bestimmt. Vf. arbeitet mit einem Zwillingscalorimeter aus Cu mit W. u. Lsg., die durch gleiche, hintereinander geschaltete Widerstände geheizt werden. Beide (oben dicht verschraubten) 250 ccm-Calorimeter hängen ganz untergetaucht in einem geheizten Wassermantel. Mit verschlossenen Weinholdbechern als Calorimetern treten erhebliche Störungen auf. Die calorimetr. Anordnung wird eingehend beschrieben; auf die Konstruktion der Heizwiderstände sei besonders hingewiesen; als temperaturbeständiges u. wärmeisolierendes Material für Stopfbüchsen, Führungen u. dgl. bewährt sich „*Micarta*", mit bakelitähnlichem Harz imprägnierter Stoff. Temp.-Empfindlichkeit der Thermoelemente 0,0006°/cm. Zur Eichung wird bei konstanter Beschickung des einen Calorimeters das andere Calorimeter mit verschiedenen, etwas kleineren Wassermengen beschickt u. durch Erwärmung um ca. 2° das Galvanometer bei verschiedenen Tempp. direkt

auf Wasserwert geeicht. Der Einfluß der Rührwärme, der in geschlossenen Calorimetern sehr konstant ist, wird nach jedem Vers. gesondert bestimmt. Es wird nach Möglichkeit adiabat. gearbeitet. Bei 2° Temp.-Steigerung tritt nach 9—10 Minuten therm. Homogenität ein, in Weinholdbechern erst nach 45 Minuten! Die gleichen Fll. werden nacheinander bei 20, 50 u. 80° untersucht.

	$KNO_3 \cdot 25 H_2O$	$KCl \cdot 25 H_2O$
20° spezif. Wärme	0,833 50	0,830 78
50° „ „	0,834 80	0,837 7
80° „ „	0,833 22	0,839 0

Unsicherheit 0,2 Promille. Die ZWICKYsche Theorie wird also nicht bestätigt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Journ. Amer. chem. Soc. **50.** 1005—16. Cambridge Mass. Wolcott Gibbs Mem.) W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

O. Nydegger, *Schwefelsäure-Bestimmung mittels Benzidin.* Es wird eine kurze Zusammenfassung der mit FRIEDHEIM veröffentlichten Arbeit (Ztschr. angew. Chem. **1907.** 9) gegeben, das Verf. zur *Sulfat*best. sowie zur *S*-Best. in *Pyriten* durch Ausfällung von Benzidinsulfat u. dessen Titrieren mit $^1/_{10}$-n. Lauge genau beschrieben. (Chem.-Ztg. **52.** 318—19.) BERLITZER.

E. Hairs, *Zu einem Versuch über Quecksilberoxycyanid.* Setzt man zum *Nachweis von Cl* zu einer mit HNO_3 angesäuerten Hg-Oxycyanidlsg. einige Tropfen $AgNO_3$-Lsg., so entsteht bei Ggw. von Cl eine Trübung, die jedoch beim Schütteln, der Fl. wieder verschwindet, selbst wenn der Cl-Geh. 10% beträgt. Auch bei Behandlung von 5 ccm einer 1%ig. $HgCl_2$-Lsg. mit 1 ccm HNO_3 u. 2 Tropfen $AgNO_3$-Lsg. verschwindet der entstandene AgCl-Nd. sofort durch Zufügen von 5 ccm 5%ig. Oxycyanidlsg. Die Ggw. von Oxycyanid verhindert also den Nachweis kleiner Cl-Mengen. — Ferner macht Vf. auf die Bldg. einer Verb. $Hg(CN)_2AgNO_3 + 2 H_2O$ aufmerksam, die bei Zusatz einer größeren Menge $AgNO_3$-Lsg. als krystallin. Nd. (Nadeln oder Prismen) entsteht. Da dieses Doppelsalz die Wirksamkeit von $AgNO_3$ u. $Hg(CN)_2$ in sich vereinigt, kann es vielleicht therapeut. Anwendung finden. (Journ. Pharmac. Belg. **10.** 267—68. Liége, Univ.) L. JOSEPHY.

J. F. Mc Clendon, *Die Bestimmung von Spuren Jod.* I. Oxydiert man Jodid oder Jod mit Brom oder Chlor zu Jodat, kocht den Überschuß an Oxydationsmittel fort, so erhält man mit KJ in saurer Lsg. die sechsfache Jodmenge. Dazu muß jedes andere Oxydationsmittel, Luft u. Schwermetall entfernt werden. Ebenso sicher ist die direkte Best. Extrahiert man das Jod mit CCl_4, so müssen Chloride vorher entfernt werden, da sie den Verteilungskoeffizient herabsetzen. Organ. Stoffe, namentlich solche mit hohem Mol.-Gew. (auch in W.) müssen vorher zerstört werden. Vf. tut das in einem Quarzrohr, dessen rechtwinklig abwärts gebogener Schenkel in ein eisgekühltes Absorptionsgefäß mit schwacher NaOH taucht. Das seitliche Rohr des Absorptionsgefäßes mündet zum Niederschlagen verstäubter Asche in ein Cottrellrohr mit Nichromdrähten, dessen anderes Ende mündet in Waschflaschen. Verbrennung mit O_2 unter dauerndem, starkem Pumpen, ohne Bldg. von Ruß oder Teer. Die Asche wird in einer Kugelmühle mit W. oder bei Ggw. von viel Chloriden mit reinem A. ausgezogen, der Cottrellapp. ausgespült, alles eingedampft, H_3PO_4 zugesetzt, auf 10 ccm verdünnt u. mit 1 ccm CCl_4 u. 1—2 mg $NaNO_2$ ausgeschüttelt, wobei 85/95 des Jods in das CCl_4 gehen. Nach dem Zentrifugieren wird gegen eine Lsg. von 0,1 mg Jod pro ccm mikrocolorimetriert. Grenze des Nachweises 0,001 mg. Bei der *Analyse von Trinkwasser* setzt man Na_2CO_3 zu, filtriert u. dampft ein; bei *Bodenanalyse* wird verascht u. nur der in HCl l. Teil untersucht. — Vf. gibt gut stimmende Beleganalysen: Abweichung ±0,001—0,003 mg, Von einer größeren Jodmenge fanden sich 44% in der Asche, 47% in der ersten Absorptionsflasche. Bei mehr als 1 mg ist die Fehlergrenze der Methode 1%. Man kann in der beschriebenen Apparatur mehrere kg Futtermittel auf einmal verbrennen u. Jodmengen nachweisen, die den anderen Methoden entgehen. (Journ. Amer. chem. Soc. **50.** 1093—99. Minneapolis, Minn.) W. A. ROTH.

J. T. Dunn, *Einige Erfahrungen in der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Jodiden.* Es handelt sich um Mengen von etwa 1 Teil in 250000 Teilen, wie sie etwa in „jodierten Salzen" vorkommen. In Abänderung verschiedener Verff. hierfür, lös-

Vf. 50 g der Probe in 250 ccm W. u. oxydiert das vorhandene Jodid mit wenigen Tropfen Na-Hypochloritlsg. zu Jodat. Dann gibt man 1—5 ccm 40%ig. H_3PO_4 zu u. kocht alles Cl hinweg, wozu meist einige Minuten genügen. Bei „Tafelsalzen", die Carbonate oder Phosphate enthalten können, muß die Lsg. sauer sein, da sonst nicht sämtliches Cl entweicht. Dann kühlt man die Lsg. ab, gibt 1—2 ccm 1%ig. KJ-Lsg. zu u. titriert das freie Jod mit Thiosulfat ($^1/_{200}$-n.) zurück. (Analyst **53**. 211 bis 212.) RÜHLE.

G. Frederick Smith, *Die Perchloratmethode zur Bestimmung des Kaliums. Eine Kritik.* Vf. bemerkt zu dem Aufsatz von J. P. MEHLIG (C. **1928**. I. 1074), daß das Perchloratverf. dem H_2PtCl_6-Verf. nicht nur gleichwertig, sondern ihm überlegen ist. Er vermißt ferner die Angabe der von ihm gemeinsam mit H. H. WILLARD ausgeführten Beststs. der Löslichkeit des $NaClO_4$ in A. — Die Erwiderung von J. P. MEHLIG weist einige von G. F. SMITH gemachte Ausstellungen zurück. (Journ. chem. Education **5**. 356—58. Urbana [Illinois], Univ.) BÖTTGER.

O. Macchia, *Qualitativer und quantitativer Nachweis von Barium, Calcium und Strontium.* (Vgl. C. **1927**. II. 853.) Die eingeengte Lsg. der Chloride wird in 2 Teile geteilt u. die *qualitative* Best. im einen Teil entweder so vorgenommen: Mit $^1/_2$ g Malonsäure u. konz. NH_4OH wird Bariummalonat ausgefällt, beim Versetzen des Filtrats mit der 4—5-fachen Menge CH_3OH fällt der Rest des Bariummalonats, das Sr-Salz fast quantitativ u. ein Teil des Ca-Salzes. Gibt man nach dem Filtrieren zur Lsg. KCNO, so fällt beim Erwärmen $Ca(CNO)_2$ aus. Oder man versetzt die mit Ammonium neutralisierte Lsg. bei 80—90° mit $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$, wobei sich $CaK_2Fe(CN)_6$ ausscheidet. Im Filtrat wird Ba als Chromat nachgewiesen, im Filtrat davon das Sr als Carbonat. Zwecks *quantitativer* Best. versetzt man die Lsg. der Chloride bei 80—90° mit einer 60%ig. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$. Das ausgeschiedene $CaK_2Fe(CN)_6$ wird nach dem Abfiltrieren in verd. HCl gelöst, das Ca als Oxalat gefällt u. als Oxyd gewogen. Im Filtrat wird das Ba in ammoniakal. Lsg. in der Wärme mit K_2CrO_4 gefällt, nach dem Filtrieren in verd. HCl gelöst u. als Sulfat wie üblich bestimmt. Das Filtrat vom $BaCrO_4$ versetzt man kochend mit Na_2CO_3, das ausfallende $SrCO_3$ wird nach dem Filtrieren u. Glühen als SrO gewogen. (Chem.-Ztg. **52**. 281—82. Livorno, Kgl. Industrieinstitut.) BERLITZER.

Kin'ichi Someya, *Potentiometrische Bestimmung des Cers.* (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **17**. 93—97. — C. **1928**. I. 728.) WILKE.

Franz Willems, *Beitrag zur Bestimmung von Oxyden im Stahl.* Es wird ein neues J-Verf. angegeben, das für *Manganoxydul* gute Vergleichszahlen liefert u. gleichzeitig die Best. von SiO_2 u. Al_2O_3 gestattet. Die Fe-Späne werden dabei mit einer alkoh. J-Lsg. (70 g J auf 600 ccm A.) behandelt, die vor der Verwendung durch Filtration über ein geeichtes Cellafilter von den im J enthaltenen Verunreinigungen befreit worden ist. Das Lösen der Probe geschieht in einer dickwandigen Flasche unter Luftabschluß in neutraler N_2-Atmosphäre. Im Gegensatz zu früheren Unterss. kann man zur Best. von SiO_2 u. Al_2O_3 im Stahl auch eine Kupferammoniumchloridlsg. benutzen, wenn man die Luft im Lösungsgefäß durch ein neutrales Gas ersetzt. Hierdurch unterbleiben störende Abscheidungen bas. Salze, u. die Verwendung eines sauren Waschwassers wird unnötig. (Arch. Eisenhüttenwesen **1**. 655—58. Aachen.) WIL.

Gulbrand Lunde, *Mikroanalytische Bestimmungsmethoden der Edelmetalle.* 1 g der zu untersuchenden edelmetallarmen Gesteinsprobe wird aufs feinste zerrieben, mit 2 g Bleiacetat, 2 g K-Na-Carbonat u. 2 g Borax in einem unglasierten Pozellantiegel verschmolzen. Das auf dem Boden sitzende Pb-Korn wird nach HABER u. JAENICKE (C. **1926**. II. 860) auf Porzellan unter Aufblasen von O_2 abgetrieben u. schließlich die Perle auf eine auf einem dünnen Quarzstab befindliche kleine Borsäureperle übergeführt. Die tadellos kugelrunde Perle wird durch Auflösen der Borsäure in W. auf einem Objektträger freigelegt u. kann nun mit Hilfe eines Okularmikrometers ausgemessen werden. Bei längerem Erhitzen in der Borsäureperle wird das Ag gel. u. man erhält eine reine Au-Perle. Aus der Differenz der Volumina kann auch der Ag-Geh. berechnet werden. Es gelingt nach diesem Verf. mit größter Sicherheit noch 0,01 γ Au genau zu bestimmen, d. h. 10 mg je t Gestein. Bei der Best. von Pt-Metallen werden die Körner mit einer bekannten Menge Ag oder Au legiert, wobei sich in den Borsäureperlen ebenfalls runde Körner bilden. Schwierigkeiten bereitet nur die Trennung der geringen Mengen Edelmetalle. Verschiedene Auflösungsmethoden führen aber auch hier weiter. (Metall-Wirtschaft **7**. 415—16. Oslo, Univ.) WILKE.

Organische Substanzen.

László Ekkert, *Beitrag zu den Farbenreaktionen des Äthylalkohols.* Fügt man zu einem Tropfen Äthylalkohol 0,01 g Resorcin u. 0,5 ccm konz. H_2SO_4, so wird die Fl. beim vorsichtigen Erwärmen rosa, rubin- u. blutrot, bei Anwendung von weniger A. noch rosafarben. So kann man noch 1 mg A. nachweisen. Methylalkohol gibt ebenso wie die höheren Alkohole etwas andere Rkk., ebenso die Verwendung von Phenol, Guajacol, Pyrogallol, Brenzcatechin, Hydrochinon anstatt Resorcin. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] **4.** 117—18.) BERL.

László Ekkert, *Beitrag zu den Farbenreaktionen einiger Alkohole.* Fügt man zu 2 Tropfen höherer Alkohole 2 ccm stärksten A. u. 4 Tropfen einer alkoh. 1%ig. Aldehydlsg. u. unterschichtet mit 2 ccm konz. H_2SO_4, so entstehen lebhafte Farbrkk. Es wurden untersucht: *normaler* u. *Isopropylalkohol, normaler, sek., tert. Butylalkohol, gewöhnlicher Amylalkohol, tert. Amylalkohol, n. Heptyl-, n.-prim.* u. *n.-sek. Octylalkohol* in Rk. mit Furfurol, Salicylaldehyd, Vanillin, Saccharose, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, Piperonal. Die an der Berührungszone der Schichten, dann beim Schwenken u. Schütteln entstehenden Farben werden genau beschrieben. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] **4.** 119—31. Budapest, Univ.) BERLITZER.

G. Middleton und **F. C. Hymas**, *Proben auf Unreinigkeiten im Äther.* I. *Probe auf Peroxyde.* Es werden die in den Arzneibüchern der verschiedenen Länder dafür angegebenen Verff. geprüft u. ihre Empfindlichkeit vergleichend festgestellt. Als bestes Verf. wird die Ferrothiocyanatprobe bezeichnet. Das Reagens dazu kann auf zweierlei Weise hergestellt werden; man kann 30 ccm 10%ig. H_2SO_4 mit 100 ccm W. im CO_2-Strome kurz aufkochen, dann darin 5 g Ferrosulfat lösen u. dann 30 ccm 10%ig. Lsg. von K-Rhodanat zufügen; die Lsg. hat sich gefärbt; sie kann durch tropfenweise Zugabe von Titanochlorid bei 40° (etwa 0,03-n.) entfärbt werden. Zur Ausführung der Probe gibt man 30 ccm Ä. in eine kleine weiße Glasflasche von 35 ccm Inhalt mit Glasstopfen u. dann soviel des Reagenses, daß die Oberfläche des Ä. in der Mitte des Halses steht. Man schließt dann den Stopfen, schüttelt gut, läßt 5 Minuten im Dunkeln stehen u. beobachtet die Farbe. Um die Verwendung des Titanochlorids zu umgehen, geben Vff. noch ein zweites Verf. zur Darst. des Reagenses u. den dazu benutzten App. an; die Darst. geschieht aus metall. Fe, H_2SO_4 u. K-Rhodanat in einer CO_2-Atmosphäre, wobei keine Red. der Lsg. mehr erforderlich ist. Die so hergestellte Lsg. ist bei Ausschluß von Luft mehrere Wochen haltbar u. stets sofort brauchbar; ferner ist die Gefahr eines Irrtums durch einen Überschuß an Titanochlorid nicht vorhanden. Die Empfindlichkeit (bezogen auf H_2O_2 in Teilen auf 1 Million) ist für das:

	Ätherperoxyd	H_2O_2
Ferro-Rhodanatverf.	0,017	0,02
KJ u. Stärke	0,025	0,05

u. a. (Analyst **53.** 201—09.) RÜHLE.

Ottorino Carletti, *Über eine Reaktion des Phenacetins und Acetaldehyds.* Eine Mischung von *Phenacetin* (1 mg genügt) mit *Acetaldehyd* färbt auf Zusatz von 2—3 ccm konz. H_2SO_4 diese rot, eine Färbung, welche mit der Zeit, schneller bei schwachem Erwärmen, intensiver wird. Auf Zusatz von W. fällt eine bläulichbraune Substanz aus, die sich in konz. H_2SO_4 wieder rot löst. Dieselbe Rk. geben *Metaldehyd* u. *Paraldehyd*, aber nicht Formaldehyd, Trioxymethylen u. Hexamethylentetramin, u. auch nicht p-Aminophenol oder p-Phenetidin. (Giorn. Chim. ind. appl. **10.** 66. Spezia.) RADT.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

H. Bierry und **A. Voskressensky**, *Über die Mikrobestimmung des freien und des Eiweißzuckers im Blutplasma.* Man erhitzt während 6 Min. 5 ccm des enteiweißten Blutfiltrats auf dem Wasserbad mit 2 ccm eines alkal. Cuprosalzes u. bestimmt das ausgeschiedene Oxydul nach der Methode MOHR-BERTRAND. Die cuproalkal. Fl. muß immer frisch bereitet werden. Man kann so noch 0,10—5 mg Glucose bestimmen. (Compt. rend. Soc. Biologie **98.** 744—47.) REWALD.

Karl Machold, *Die Schwefelsäurereaktion im enteiweißten Serum der Urämie.* Methode zur quantitativen Best. der Indicanämie. Die Rk. wird im Filtrat des zu gleichen Teilen mit 20%ig. Trichloressigsäure versetzten Serums vorgenommen. 1 ccm des Filtrats werden in einem kleinen Reagensröhrchen mit 1 ccm konz. H_2SO_4 unterschichtet. Bei positivem Ausfall der Rk. entsteht an der Berührungsstelle ein

rotblauvioletter Ring, der sich beim Umschütteln der ganzen Fl. mitteilt. Die Farbe hat nach etwa 2 Min. ihre größte Intensität erreicht u. läßt sich leicht in Amylalkohol, weniger in $CHCl_3$, nicht aber in Ä. ausschütteln. (Wien. klin. Wchschr. **41**. 447—49. Wien, Univ.) FRANK.

R. Douris und **J. Beck**, *Wirkungsmechanismus der Reagenzien in der Serodiagnostik der Syphilis. Einfluß des p_H.* Alle Reagenzien für die Serodiagnostik der Syphilis haben ein p_H von 4,12—5,95. Beim Zusammenbringen dieser mit Serum werden die Eiweißkörper des Serums ihrem isoelektr. Punkt genähert. Es entsteht eine Dispersitätsverminderung u. eine Vereinigung der Kolloidpartikel mit den Partikeln des Antigens. Dies ist der Vorgang, auf dem einige serodiagnost. Methoden der Syphilis beruhen. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 257—59.) MEIER.

Bouillenne und **M. Dumont**, *Technik der Bestimmung des Wismuts in den wismuthaltigen Medikamenten, die bei der Syphilis angewendet werden.* Angewandt wird eine Mikrotechnik, basierend auf der Farbrk. von Bi-Salzen in Ggw. von KJ. Zuerst behandelt man das Salz mit HNO_3 u. H_2SO_4 bei niedriger Temp., dann erwärmt man auf dem Wasserbad u. verascht vorsichtig über dem Bunsenbrenner. Dies ist event. zu wiederholen. Dann stellt man sich eine Vergleichs-Bi-Lsg. her u. eine 10%ig. KJ-Lsg. frei von J u. Jodat. In einer Serie von Gläsern fügt man nun 10 ccm H_2O u. steigende Mengen der Vergleichs-Bi-Lsg., beginnend von 0,1 ccm etc., zu einer zweiten Serie gibt man 9, 8, 7, 6 etc. ccm H_2O u. steigende Mengen der zu untersuchenden Lsg., 2, 3 etc. ccm. Dann fügt man überall 3—4 Tropfen der KJ-Lsg. hinzu u. beobachtet nach 5 Min. die eingetretene Färbung. Die so erhaltenen Resultate geben sehr gut übereinstimmende Werte. (Compt. rend. Soc. Biologie **98**. 879—80.) REWALD.

Ralph B. Smith, *p_H-Bestimmungen in alkoholischen Lösungen.* Beschreibung einer Methode zur p_H-Best. in alkoh. Lsg., aufgebaut auf bekannten elektrometr. p_H-Beststs. in wss. Lsgg. u. CLARKschen Pufferlsgg. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate für die *Tinkturen* von Digitalis, Aconit, Strophantus u. Mutterkorn sind angegeben. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **17**. 241—43. Brooklyn, SQUIBB u. Sons.) L. JOSEPHY.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1927.* Auszug aus einem dem Kuratorium der Reichsanstalt im März 1928 erstatteten Bericht. (Ztschr. Instrumentenkunde **48**. 145—66.) BÖTTGER.

F. Brauneis, *Elektrische Gasreinigung.* Die Entstaubung der Luft u. von Hochofen- u. anderen Gasen, sowie die Entfernung fl. Beimengungen geschieht durch Aufladen der kleinen Teilchen u. darauffolgende Anziehung u. Entladung mit Hilfe eines pulsierenden Gleichstromes von 40—60 000 V, wobei auf Einhaltung besonderer Feuchtigkeits- u. Temp.-Bedingungen geachtet werden muß. Vf. beschreibt die verschiedenen Verff., besonders ausführlich das der „Elga", Kaiserslautern, sowie die Methoden der „Lurgi", Frankfurt a. M., der SIEMENS-SCHUCKERT-Werke, Berlin, der Elektrischen Gasreinigungsgesellschaft, Gelsenkirchen, sowie der „Oski" A.-G., Hannover, u. führt die Anwendungsmöglichkeiten der Gasreinigung an. (Montan. Rdsch. **20**. 198—202. Wien.) BERLITZER.

R. Nitzschmann, *Die Verflüssigungsverhältnisse einiger Gase.* Vf. legt auf Grund einfacher Gleichungen die Verflüssigungsverhältnisse von *Cl_2, NH_3, SO_2, CH_3Cl, CH_3OH, CH_2Cl_2, Chlf., Ä., A.* u. *C_6H_6* unter der Annahme idealer Gase u. unter der Voraussetzung, daß das Restgas an der Verflüssigung nicht teilnimmt, in graph. Tabellen fest. (Metallbörse **18**. 64—65. Aussig.) EISNER.

Giulio Morpurgo, *Über die komprimierten und verflüssigten Gase. Mit besonderer Berücksichtigung der Anforderungen bei Transport zur See.* (Vgl. C. **1928**. I. 1077.) Es werden Eigg. u. Transportbedingungen von *Methylamin, CO, O_2, N_2O* u. *N_2O_4* behandelt. (Notiziario chim.-ind. **3**. 79—80. Triest, R. Univ. di Studi economici e commerciali.) KRÜGER.

—, *Edelmetalle als Katalysatoren.* Einige Rkk. mit Hilfe von Pt, Ag u. Pd werden besprochen. (Metall-Wirtschaft **7**. 421—22.) WILKE.

Geert Braam, s'Gravenhage, *Vorrichtung zum Lösen von Gasen in Flüssigkeiten, insbesondere zur Erzeugung von Chlorwasser.* In dem Absorptionsapp. wird die Fl. vor Beginn der Absorption durch den Druck des eingeleiteten Gases in ein höher angeordnetes Reservoir geleitet, wo sie selbsttätig nach dem Absorptionsraum zurückfließt. Letzterer ist verbunden mit diesem Reservoir u. weist ein Rührwerk auf. (**Holl. P. 17 747** vom 7/7. 1919, ausg. 15/3. 1928.) Kausch.

P. L. Fauth, Dotzheim b. Wiesbaden, *Wiedergewinnung von Lösungsmitteln*, die zur Extraktion von Ölen benutzt wurden. Das Öl-Lösungsm.-Gemisch wird in einem durch Dampfmantel beheizten zylindr. Behälter zerstäubt, während gleichzeitig h. Luft oder Gase im Gegenstrom durchgeleitet werden. Das Lösungsm. wird durch einen Exhaustor angesaugt u. zur Kondensation geleitet, während das Öl durch den Trichterboden des Gefäßes in eine darunter befindliche Sammelkammer fließt u. von dort abgelassen wird. (**E. P. 285 380** vom 13/2. 1928, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 14/2. 1927.) M. F. Müller.

W. A. White und **White Oil Separators, Ltd.**, Hebburn-on-Tyne, *Trennen von Flüssigkeiten* auf Grund ihrer D.D., wie Öl u. W. Man verwendet hierzu einen App., der eine Trennkammer mit einem nach oben konvergierenden Teil aufweist, die mit einer oder mehreren weiteren Trennkammern durch nach unten u. oben sich erstreckende Leitungen, die im Sinne des Flüssigkeitsstromes konvergieren, verbunden ist. (**E. P. 285 707** vom 7/6. 1927, ausg. 15/3. 1928.) Kausch.

Sylvain Canteau, Frankreich, *Filter für Luft, Dämpfe oder Gase.* Man lagert eine unbestimmte Zahl von Platten aus Filterstoff übereinander im Innern eines kannelierten Körpers, in dem Luft um die Scheiben zirkulieren kann, wobei zwischen der unteren u. oberen Scheibe jedes Elements ein perforierter, metall. Ring angebracht ist. (**F. P. 634 377** vom 14/5. 1927, ausg. 16/2. 1928.) Kausch.

Jens Orten Boving, London, *Apparat zum Verdünnen von Gasen*, bestehend aus einer Kammer, die in Verb. steht mit einem Gase, die verdünnt werden sollen, aufnehmenden Behälter, zwei sich nach unten erstreckenden Leitungen, die in der Kammer münden u. von denen die letztere als Siphon wirkt, indem Fl. in einer der Leitungen herabfällt. Am oberen Ende dieser Leitung ist eine Einführungshaube vorgesehen, die durch Leitungen mit dem Innern der Kammer kommuniziert. Schließlich sind Vorr. zum Öffnen und Schließen in der Wand zwischen den Leitungen angeordnet. (**A. P. 1 664 347** vom 10/2. 1926, ausg. 27/3. 1928. E. Prior. 27/2. 1925.) Kausch.

S. G. Allen, übert. von: **W. L. de Baufre**, New York, *Rektifizieren von Gasen.* Man komprimiert mehr Gas, als rektifiziert werden soll, auf solchen Druck, daß die Verflüssigung des Gases durch die Kühlwirkung des der Rektifikation unterworfenen Gases gesichert ist. Wärmeverluste werden durch einen äußeren Kühlkreisprozeß ersetzt. (**E. P. 285 468** vom 11/10. 1927, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 18/2. 1927.) Kau.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Reinigen von Gasen* (Industriegasen) von H_2S u. NH_3 durch eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ u. NH_4HSO_3 (Verhältnis der $SO_2 : NH_3 = 1 : 1,2 : 1,75$) als Waschmittel. (**E. P. 285 999** vom 26/11. 1926, ausg. 22/3. 1928.) Kau.

Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg, und **H. Rohmann**, Saarbrücken, *Elektrische Gasreinigung.* 1. dad. gek., das Minimumpotential u. Überschlagspotential der Sprühelektroden an hintereinanderliegenden Stellen der Abscheidungsapparatur dem abnehmenden Staubgehalt derartig angepaßt oder eingestellt zunehmen, daß alle Sprühelektroden mit einer u. derselben angelegten Spannung günstiges Sprühen u. günstige Abscheidung ergeben. — 2. dad. gek., daß die entsprechende Veränderlichkeit der Sprühelektroden durch Verwendung von Sprühdrähten verschiedener Dicke bewirkt wird. — 3. gek. durch die Verwendung von Spitzen verschiedener Schärfe als Sprühelektroden. — 4. gek. durch die Verwendung verschieden stark geheizter Sprühelektroden. — Der techn. Vorteil dieses Verf. besteht darin, daß es möglich ist, eine Gasreinigungsanlage mit einer einzigen angelegten Spannung in allen Teilen für günstige Abscheidung nutzbar zu machen. (**D. R. P. 458 876** Kl. 12e vom 14/10. 1922, ausg. 21/4. 1928.) Kausch.

Hertha Möller, **Arnold Luyken**, **Gertrud Luyken**, **Ernst Luyken**, **Nora Lamping**, Brackwede, Westf., **Ilse Vogg-Castendyk**, Dornach b. Basel, **Irmgard Freude**, Magdeburg, **Fritz-Karl Castendyk**, Bielefeld, **Hendrich Luyken**, **Gerda Luyken**, **Elisabeth Luyken** und **Johann Luyken**, Reinbek, *Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Schwebekörpern aus elektrisch isolierenden, insbesondere gasförmigen Flüssigkeiten im elektrischen Hochspannungsstromfeld.* Verf., mit Temperierung der Elektroden, insbesondere der Ausscheideelektroden, 1. dad. gek., daß als Temperier-

mittel entstehender oder sich niederschlagender Dampf gewählt wird. — 2. dad. gek., daß der entstehende oder sich kondensierende Dampf eine thermodynam. Zustandsänderung in einer Dampfmaschine erfährt. — 3. dad. gek., daß die Ausscheideelektroden als Refrigerator oder Kondensator einer mit dem Temperiermittel betriebenen Kühlmaschine dienen. — 4. dad. gek., daß die an der Ausscheideelektrode sich ansetzenden, in W. schwer l. Körper durch eine Rieselfl. beseitigt werden, welche als Lösungsm. für die sich ansetzenden Körper oder einen Teil solcher wirkt. — 5. dad. gek., daß zur Beseitigung teerartiger oder teerhaltiger Körper Teeröl als Rieselfl. dient. — 6. dad. gek., daß gegen Vereisung der Elektrodenflächen an sich bekannte Kältelsgg., wie z. B. $CaCl_2$, Glycerin u. dgl., oder gegen Verkalkung ein Kesselsteinmittel der Rieselfl. zugesetzt wird. — 7. dad. gek., daß die Auffang- oder Abführungsvorr. für die abgeschiedenen u. von den Elektroden losgelösten Schwebekörper oder die Rieselfl. selbst besonders temperiert wird. — 8. Verf. zur Gewinnung von Teer oder anderen Destillationsprodd., dad. gek., daß die damit beladenen Gase unter die Temp. tief sd. Bestandteile abgekühlt werden u. die gebildeten Schwebekörper auf eine Ausscheideelektrode von so hoher Übertemp. niedergeschlagen werden, daß ein hinreichender Ablauf derselben gesichert ist. (**D. R. P. 458 887** Kl. 12e vom 4/9. 1921, ausg. 24/4. 1928. A. Prior. 5/12. 1928.) Kausch.

Heinrich Zschocke, Kaiserslautern, *Sprühelektrode für elektrische Gasreinigung*, bei welcher über einem zentralen Draht Reihkörperchen aus leitendem Material aufgebracht sind, dad. gek., daß diese Reihkörperchen zylindr. oder kugelförmige Gestalt besitzen. — Die Reihkörper haben den Zweck, den zentralen Führungsdraht vor schädlichen Einww. (Lichtbogen, Korrosionen, Verschmutzung) zu schützen, andererseits wirkt ihre Außenseite als Sprühfläche für den hochgespannten Strom, jedoch nicht infolge der Spitzenwrkg., sondern — genügend geringen Außendurchmesser vorausgesetzt — infolge des bekannten Koronaeffektes. (**D. R. P. 458 948** Kl. 12e vom 10/5. 1924, ausg. 23/4. 1928.) Kausch.

Soc. pour l'Exploitation des Procédés Édouard Urbain, Paris, *Absorption von Gasen durch poröse, feste Stoffe.* Man legt einen Absorptionsgrad der Kohle fest u. ändert die Geschwindigkeit des Gasstromes so lange, bis der obige Absorptionsgrad erreicht, aber nicht überschritten ist. (**F. P. 634 424** vom 17/9. 1926, ausg. 17/2. 1928.) Kausch.

Piron Coal Destillation Systems, Inc., übert. von: **Emil Piron**, New York, *Apparat zum Absorbieren von Flüssigkeiten aus Gasen durch Absorptionsmittel.* Der App. besteht aus einem wagerechten, gelochten Element mit Einlaß an der einen u. Auslaß an der anderen Seite. Zwischen beiden sind Führungen, die das Absorptionsmittel in mehrere beschränkte Ströme aufteilen, die durch das Element strömen. (**A. P. 1 664 483** vom 30/9. 1921, ausg. 3/4. 1928.) Kausch.

Büttner-Werke A.-G., Ürdingen a. Rh., *Trockentrommel mit Einrichtung zur Kühlung des Gutes vor dem Ausfall.* Der in bekannter Weise mit einem geschlossenen Außenmantel versehene Luftabschlußteil am Austragsende der Trommel ist von einem zylindr. oder kegelförmigen Mantel umgeben, so daß ein Ringraum gebildet wird, durch den das Trockengut unter Einw. eines Kühlluftstromes hindurchtritt. Die Kühltrommel ist am Einfallende des Gutes durch eine Stirnwand abgeschlossen, die eine Öffnung für den Austritt der Trocken- u. Kühlluft freiläßt. Die der Kühltrommeleinmündung gegenüberliegende Wand des Ausfallgehäuses ist mit regulierbaren Eintrittsöffnungen für die Kühlluft versehen. (**D. R. P. 458 071** Kl. 82a vom 28/12. 1926, ausg. 29/3. 1928.) M. F. Müller.

Volkmar Hänig & Comp., Heidenau, *Umlaufende Extraktionstrommel* mit durch eine seitliche Öffnung einschiebbarem Filterträger, dad. gek., daß der Filterträger aus einer einzigen ebenen oder nur schwach gekrümmten Siebplatte besteht. — Der im prakt. Betrieb sehr unangenehm empfundene Übelstand der nicht vollkommenen u. ungleichmäßigen Absaugung wird durch die gek. Konstruktion beseitigt, bei der die gesamte Filterfläche in Wirksamkeit bleibt, bis der letzte Rest an Fl. abgesaugt ist, ohne daß ein vorzeitiges Nachströmen von Luft auftreten kann. (**D. R. P. 458 997** Kl. 12c vom 11/10. 1923, ausg. 23/4. 1928.) Kausch.

Isola-G. m. b. H., Deutschland, *Isolierstoffe.* Mg enthaltende Stoffe, wie Dolomit, Hornblende, Magnesit u. dgl. werden geschmolzen u. zu Fäden gezogen. Die M. widersteht Tempp. bis 1600° u. kann auch als säurebeständiger Filterstoff verwendet werden. (**F. P. 634 542** vom 17/5. 1927, ausg. 20/2. 1928.) Kühling.

Silica Gel Corp., Baltimore, V. St. A., *Kühlverfahren*, bei dem ein Kältemittel aus einer feinporigen festen Substanz in dampfförmigem Zustande ausgetrieben u. von ihr wieder adsorbiert wird, dad. gek., daß die Zeiten der Austreibung des Kältemittels selbsttätig geregelt werden u. zwar mit Hilfe von temperatur-, druck- u. füllungsabhängigen Schaltmitteln. — 16 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. u. Vorr. für dessen Ausführung. (**D. R. P. 457 681** Kl. 17 a vom 12/3. 1926, ausg. 26/3. 1928. A. Priorr. 11/3. u. 28/10. 1925.) KAUSCH.

A. Einstein und **L. Szilard**, Berlin, *Kühlmittel*. Man verwendet organ. Stoffe (CH_3OH, Oktylalkohol, höher molekulare Paraffine, Isoamylester oder andere Ester oder Glykol u. $CHBr_3$) als Lösungsm. oder Kältemittel, so daß das Kältemittel in Lsg. geht ohne chem. Wrkg. u. ein Hochpartialdruck des Kältemitteldampfes erhalten wird. Diese Kühlmittel werden in gewöhnlichen Absorptionssystemen angewendet. (**E. P. 284 222** vom 24/1. 1928, Auszug veröff. 21/3. 1928. Prior. 24/1. 1927.) KAUSCH.

Markus Brutzkus, Berlin-Lichterfelde, *Ausführung von chemischen Reaktionen*. Kompressor zur Ausführung von chem. Rkk. nach dem D. R. P. 389 294, dad. gek., daß am Ende des Kompressionsraumes elektr. Pole eingebaut werden, welche durch ein vom Kompressorkolben unabhängiges Steuerorgan in Richtungen von- oder zueinander bewegt werden. — In diesem Kompressor können z. B. O_3 oder NO erzeugt werden. (**D. R. P. 458 844** Kl. 12g vom 23/12. 1919, ausg. 21/4. 1928. **Zus. zu D. R. P. 389294; C. 1924. I. 1429.**) KAUSCH.

George-Sylvin Loy, Frankreich (Seine), *Durchführung thermischer Reaktionen zwischen pulverisierten Stoffen und einem Gase*, z. B. Destillation eines staubförmigen Brennstoffs oder Herst. von *Ca-Cyanamid* aus staubförmigem Ca-Carbid u. Stickstoff oder *Calcinierung* von Stoffen aller Art. Das staubförmige Material wird mittels einer Transportschnecke in einen Kanal befördert, der von einem in einem beheizten Schlangensystem erhitzten Gase bestrichen wird, wobei das feste Material von dem Gase in eine Rk.-Kammer befördert wird. Die gröberen Anteile sammeln sich auf dem geneigten Boden der Mischkammer an u. gelangen nach weiterem Zerkleinern in den Beschickungsraum zurück. (**F. P. 569 342** vom 17/10. 1922, ausg. 10/4. 1924.) M. F. MÜLLER.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Felix Fritz, *Eine selbsttätige Feuerlöscheinrichtung aus dem Jahre 1721*. Vf. gibt eine in den Memoires Acad. Sciences von 1722 beschriebene Feuerlöscheinrichtung wieder, die am 10/12. 1722 von 2 Deutschen in Paris vorgeführt wurde. Durch den Brand wurde in einem Eisengefäß Pulver zur Explosion gebracht. Dieses befand sich im Innern eines Wasserfasses, so daß durch die Explosion das W. umhergeschleudert wurde. Zur Erhöhung der Löschwirkung wurde dem W. ein aus Alaun, Vitriol, Mennige, Kreide, Holzasche, Salpeter bestehendes Pulver zugesetzt. (Chem.-Ztg. **52**. 281. Berlin.) BERL.

H. Kölln, *Der Feuerlöscher in der Lackfabrik*. Mit Abbildungen versehener Aufsatz über die hauptsächlich angewandten 5 Apparatetypen. 1. Naßlöscher mit wss. Löschfl., bestehend aus Bicarbonat u. Salzsäure. Nachteile durch event. Korrosion der Löschfl., sowie deren elektr. Leitfähigkeit (Kurzschluß- u. Schlaggefahr). 2. Feuchtlöscher mit nichtwss. Fll., aus Chlorkohlenwasserstoffen (Tetrachlorkohlenstoff, Brommethyl) unter Kohlensäure- oder eigenem Druck bestehend. Nachteile: schnelle Verdampfung, narkot. u. giftige Wrkg. 3. Trockenlöscher mit pulveriger Löschsubstanz, auf der Abspaltung von CO_2 aus Bicarbonaten in der Hitze beruhend. Nachteile die umständlichere Inbetriebsetzung u. kürzere Spritzweite. 4. Schaumlöscher. Grundlage der Naßlöscher, durch Zusatz dextrinartiger Schaumkörper wird mit der entwickelten CO_2 ein zäher Schlamm gebildet. Nachteile sind die des Naßlöschers. 5. Kühllöscher, die durch Kohlensäureschneebldg. sehr starke Kälte hervorrufen. Frei von den Nachteilen der übrigen, doch muß mit dem App. sehr nahe ans Feuer herangegangen werden. (Farben-Ztg. **33**. 1791—94.) KÖNIG.

A. C. Handley, Mirfield, Yorkshire, *Filtrieren und Befeuchten von Luft usw.* Man verwendet hierbei einen Körper aus gegebenenfalls befeuchteter Kokosfaser in einem offenen Behälter. (**E. P. 285 561** vom 17/11. 1926, ausg. 15/3. 1928.) KAUSCH.

Jacob Schwarzkopf, Elmshorn, *Herstellung eines Staubbindemittels*, dad. gek., daß man staubbindende Fll. oder Öle mit Kaffeeschale verarbeitet. — Gemische von

90—94% Kaffeeschale u. 6—10% Öl bilden stark wirkende, billige Staubbindemittel. (D. R. P. **458 805** Kl. 30i vom 13/6. 1925, ausg. 18/4. 1928.) KÜHLING.

Félix Neuville, Frankreich (Seine), *Schaumfeuerlöschgerät*, bestehend aus einem zylindr. Mantel mit Spritzvorr. u. Wasserzuleitung, der in einem fahrbaren Gestell aufgehängt ist. In dem Mantel befindet sich ein herausnehmbarer Einsatz, mit Feuerlöschpulver gefüllt, der in einfacher Weise nach dem Entleeren durch einen neuen ersetzt werden kann. (F. P. **634 428** vom 18/9. 1926, ausg. 17/2. 1928.) M. F. MÜ.

III. Elektrotechnik.

G. W. Vinal und **C. L. Snyder**, *Einfluß der Temperatur und anderer Umstände auf die Leistungsfähigkeit von Akkumulatoren.* Durch die Anwendung von Akkumulatoren in Aeroplanen in großen Höhen wurde diese Unters. veranlaßt. In Glasbehältern, die von außen gekühlt wurden, wurde bei einem spezif. Gewicht der Säure von 1,315, 1,240 u. 1,140 die Entladung mit 0,25, 0,5 u. 2 Amp. verfolgt, die Kapazität der einzelnen Platten an einer Cd-Elektrode gemessen. Die Kapazität sinkt stark mit der Temp., bei den positiven Platten am stärksten bei $s = 1,140$, bei den negativen bei $s = 1,315$, es ist also, wie auch die Erfahrung gezeigt hat, das s von großem Einfluß. Ein Schaubild zeigt für +- u. —Platte den Zusammenhang zwischen Temp.-Koeffizient der Kapazitätsänderung u. der Säurekonz., woraus hervorgeht, daß hier bei der entgegengesetzten Richtung für +- u. —Platte ein Mittelwert angewandt werden muß, etwa bei 1,280. Bei gleichbleibender Temp. sinkt bei der +-Platte die Kapazität mit der Konz. u. steigt bei der —Platte bis zu einem Maximum bei $s = 1,20$. Die Viscosität der Fl. ist wegen der Diffusion wichtig, ihr Temp.-Koeffizient ist am geringsten bei $s = 1,20$—$1,25$. Bei Betrachtung der ganzen Zelle zeigt sich in den Intervallen von 50—25° u. 25—0° eine auffallende Übereinstimmung in dem Maße der Kapazitätsabnahme u. Viscositätszunahme. In den Poren der +-Platten kann infolge der Säureverdünnung im Verlauf der Entladung ein örtliches Gefrieren (u. damit die Plattenzerstörung) rascher als im Hauptteil der Fl. eintreten. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **53**. 12 Seiten Sep.) BERLITZER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Drucker**, Köln), *Reinigen der Sole von Magnesium- und Calciumsalzen für den Betrieb von elektrolytischen Zellen*, dad. gek., daß die Sole mit Natriumfluorid gesättigt u. von den hierbei ausfallenden Magnesium- u. Calciumfluoriden getrennt wird. — In 1000 kg chlorgesättigte Sole von 33% NaCl-Geh. mit 80 mg $MgCl_2$ u. 180 mg $CaCl_2$ im Liter werden 1,5 kg Natriumfluorid verrührt; man läßt absitzen u. filtriert. Im Filtrat ist der $MgCl_2$-Geh. unter 10 mg $Mg(OH)_2$, der $CaCl_2$-Geh. unter 12 mg $Ca(OH)_2$ im Liter gesunken. (D. R. P. **458 435** Kl. 12 l vom 30/9. 1926, ausg. 11/4. 1928.) SCHALL.

Co. Lorraine de Charbons, Lampes et Appareillages Electriques, Paris, *Kohleelektroden.* Bei Kohleelektroden, welche mit einem festen Depolarisationsmittel, wie Braunstein-Graphit, bekleidet sind, wird die Elektrode mit einer Reihe von grubenförmigen Vertiefungen versehen, um besseres Anhaften der Depolarisationsmittel zu bewirken. (E. P. **285 415** vom 17/3. 1927, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 16/2. 1927.) KÜHLING.

Fredericksen Co., übert. von: **Arthur A. Schupp**, Saginaw, V. St. A., *Selbstschmierende Bürsten für elektrische Generatoren und Motore.* Die Bürsten werden aus Legierungen von Cu u. Pb gegossen, welche von diesen Metallen nicht weniger als je 40% enthalten u. im wesentlichen frei sind von C oder Graphit. (A. P. **1 664 708** vom 2/4. 1924, ausg. 3/4. 1928.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Formbare Körper aus schwer schmelzbaren Metallen.* (E. P. **200 879** vom 24/3. 1922, ausg. 16/8. 1923. — C. **1924**. I. 695.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Formbare Körper aus schwer schmelzbaren Metallen.* Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent befindet sich der Einzelkrystall des schwer schm. Metalles in der strömenden Atmosphäre eines Gemisches der dissoziierbaren Verb. eines schwer schm. Metalles u. von N_2. Die dissoziierbare Metallverb., vorzugsweise WCl_6, wird mittels eines Bades von KNO_3, $NaNO_3$ erhitzt. (E. P. **284 990** vom 24/1. 1928, Auszug veröff. 4/4. 1928. Prior. 7/2. 1927. Zus. zu E. P. 200 879; vorst. Ref.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Malcolm N. Rich**, East Orange, V. St. A., *Metallfäden für Glühlampen, Entladungsröhren usw.* Gehämmerte u. im Strom von H_2 reduzierte Metall-, besonders Wolframstäbe werden durch geeignete Maßnahmen von C u. H_2 befreit, welche von ihrer Oberfläche als Carbid, Hydrür usw. gebunden worden sind, vorzugsweise dadurch, daß sie bei der Elektrolyse von Alkalilauge o. dgl. als Anoden geschaltet werden. Die aus so behandelten Stäben gezogenen Fäden verdampfen beim Gebrauch in den Lampen usw. erheblich weniger u. besitzen größere Festigkeit u. Haltbarkeit als in bekannter Weise hergestellte Fäden. (**A. P. 1 663 564** vom 30/10. 1925, ausg. 27/3. 1928.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Sammlerplatten.* Eine rechteckige Form ist durch Längs- u. Querwände in eine Anzahl prismat. Hohlräume geteilt. Diese Hohlräume füllt man mit geschmolzenen Legierungen von Pb u. Na o. dgl. Nach Abkühlung werden die Längs- u. Querwände entfernt u. die dadurch entstandenen Hohlräume mit Pb ausgegossen. Nach erneutem Abkühlen wird der Block zersägt u. die Bleinatrium- o. dgl. -legierung zersetzt. Man kann auch in umgekehrter Richtung erst das Bleigitter durch Umgießen prismat. Füllkörper bilden, letztere entfernen u. die entstandenen Hohlräume mit der Bleilegierung ausgießen. Das Bleigitter wird zweckmäßig mit einer Schutzschicht von PbO, PbO_2, PbS oder $PbSO_4$ versehen. (**E. PP. 284 352** vom 28/1. 1928, Auszug veröff. 21/3. 1928. Prior. 28/1. 1927 u. **285 354** [Zus.-Pat.] vom 13/2. 1928, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 12/2. 1927.) Kühling.

C. H. F. Müller, Hamburg, *Glühkathoden.* Zur Herst. der Glühkathoden verwendet man Fäden oder Drähte aus W, Mo o. dgl., denen U oder Verbb. des U zugesetzt sind. Der Zusatz erleichtert die mechan. Bearbeitung der Fäden oder Drähte, die Fäden usw. sind nicht empfindlich gegen Gasspuren u. können ohne Beeinträchtigung der Emissionsfähigkeit überhitzt werden. (**Oe. P. 109 080** vom 19/3. 1925, ausg. 10/3. 1928. D. Prior. 12/3. 1925.) Kühling.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Hauptniederlassung in Berlin, Zweigniederlassung in Wien, *Glühkathoden.* Aus hochschm. Metall hergestellte Glühfäden werden mit einem Überzug von *Hf* versehen, welches aus Verbb., z. B. dem Oxyd des Hf, mittels Alkalimetalles gewonnen ist. In dieser Weise hergestelltes metall. Hf besitzt eine größere Emissionsfähigkeit als mittels anderer, z. B. kohlenstoffhaltiger Reduktionsmittel gewonnenes. (**Oe. P. 109 083** vom 14/10. 1925, ausg. 10/3. 1928. D. Prior. 17/12. 1924.) Kühling.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **William Benjamin Gero**, East Orange, V. St. A., *Elektronen aussendende Körper.* Etwa 1% Th_2O_3 enthaltendes pulverförmiges W. oder ähnliche Mischungen werden zu Barren gepreßt, im Vakuum in einer Atmosphäre von H_2 o. dgl. mittels durchgeleiteten Stromes gesintert, anschließend in der Atmosphäre eines kohlenstoffhaltigen Gases oder Dampfes, z. B. in Benzindampf erhitzt u. zu Fäden oder Bändern verarbeitet. (**A. P. 1 663 547** vom 17/7. 1923, ausg. 27/3. 1928.) Kühling.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Charles V. Iredell**, Bloomfield, V. St. A., *Elektronen aussendende Körper.* Pulverförmiges WO_3 wird mit einer Lsg. getränkt, welche die etwa 1% Th_2O_3 u. 0,01—0,03% des Oxydes einer seltenen Erde, z. B. Ce_2O_3, entsprechende Menge Nitrat enthält, die Mischung getrocknet, bei 900—1000° im Muffelofen geglüht u. anschließend im Strom vom H_2 bei 1000° geglüht, wobei nur das WO_3 zu Metall reduziert wird. Die Erzeugnisse werden in üblicher Art zu Fäden oder Bändern verarbeitet. Sie senden 10—40% mehr Elektronen aus als Th_2O_3 enthaltendes W, welchem kein Oxyd der seltenen Erden beigemischt ist. (**A. P. 1 663 553** vom 24/2. 1927, ausg. 27/3. 1928.) Kühling.

IV. Wasser; Abwasser.

A. H. W. Aten, *Elektroosmotische Wasserreinigung.* Vf. überprüfte einen von der Siemens-Elektro-Osmose G. m. b. H. in den Handel gebrachten App., bei welchem die gel. Salze durch den elektr. Strom aus dem W. entfernt werden. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. Es wurde Flußwasser u. Dünenwasser gereinigt. Die Verss. zeigen, daß der App. W. liefern kann von einer Reinheit, die nur wenig der von dest. W. nachsteht. Der App. zeigt jedoch im Gebrauch verschiedene Übelstände, von denen der größte die Zerstörung der anod. Diaphragmen durch Cl_2 ist. Energieverbrauch für 15 l gereinigtes W. = 1 kwh. Bzgl. des Energie- u. W.-Verbrauchs wird die elektroosmot. W.-Reinigung bei n. Elektrizitäts- u. Gaspreisen vorteilhafter

sein. Infolge der Kosten für die App. u. besonders für Überwachung u. Instandhaltung wird das Verf. im Nachteil sein. Vf. gibt schließlich eine Theorie der Arbeitsvorgänge in dem App. Obwohl man mit einem App. mit Diaphragmen, die eine bessere selektive Durchlässigkeit für positive u. negative Ionen besitzen, bessere Ergebnisse würde erzielen können, arbeitet der App., so wie er ist, was die Reinigung von W. anbelangt, bereits sehr ausreichend. (Chem. Weekbl. **25**. 211—19. Amsterdam, Städt. Elektrizitätswerke.) K. WOLF.

O. Neumeyer, *Über kleine Hauswasserenteisenungsanlagen mit freier Rieselung.* Beschreibung des bekannten DUNBARschen Fasses mit seinen neuartigen Abänderungen, die bis zur Ermöglichung eines selbsttätigen Betriebes mit Rückspülung gehen. (Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **4**. 24—30. Berlin-Dahlem, Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., Wassertechn. Abtlg.) SPLITTGERBER.

A. Battige, *Die Enthärtung des Wassers für Kleinbedarf.* Nach Aufstellung der These, daß eine Enthärtung von W. nicht nur für die Dampfkesselspeisung, sondern auch für die Behandlung von Industrieprodd. der verschiedensten Art notwendig ist, läßt Vf. die Beschreibung einer auf k. Wege mit Kalk u. Soda arbeitenden ganz einfachen Enthärtungseinrichtung folgen. (Apparatebau **40**. 89—90. Berlin-Treptow.) SPL.

E. Remy, *Über die Bewertung des Reinigungseffektes biologischer Kläranlagen auf Grund der chemischen Untersuchung.* Übersicht über die wichtigsten Methoden. (Metallbörse **18**. 120—21. 176—77. 232—33.) EISNER.

Friedrich Bamberg, Berlin-Wilmersdorf, *Enteisenung von Wasser durch Belüftung* in einem geschlossenen Gefäß unter Druck u. Filtrieren auf ein offenes Filter. (**D. R. P. 458 874** Kl. 85b vom 14/8. 1925, ausg. 20/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Oskar Ritschel, Duisburg, *Marmorröhrenfilter zum Einbau in Nutzwasserleitungen* zur Bindung der freien aggressiven Kohlensäure. Das Filter besteht aus engen, vertikalen, schlangenförmig miteinander verbundenen Rohren, die mit Marmor, Natriumsilicat in fester Form als Na_2SiO_3 oder dgl. gefüllt sind. Die freie aggressive CO_2 wird als Bicarbonat gebunden. (**D. R. P. 458 510** Kl. 85b vom 29/5. 1926, ausg. 13/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Ruhlandwerk A.-G., Berlin, *Vorrichtung zum Regenerieren der Filtermasse von Filtern zum Enthärten von Wasser.* Das Filtergehäuse ist mit einem vorzugsweise trichterförmig gestalteten, die Regenerierfl. aufnehmenden Gefäß durch ein Rohr mit eingeschaltetem Dreiwegehahn verbunden, der durch entsprechende Einstellung nach beendeter Regenerierung u. Zuführung von Waschwasser zum Einleiten des zu enthärtenden W. in das Filtergehäuse u. durch die Filtermasse dient. (**D. R. P. 458 017** Kl. 85b vom 27/10. 1926, ausg. 20/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

—, *Untersuchung über den Kammerprozeß der Schwefelsäuregewinnung.* Bericht über Unterss. von **M. Matsui**, besonders über den Salpetrigsäuredampfdruck der Nitrose, dessen Beeinflussung durch Temp., Schwefelsäurekonz. u. N-Geh. der Nitrose u. der annähernden Berechnung aus den genannten Faktoren. Die Salpetrigsäuretension ist fast gleich an allen Stellen der Kammer, wie es auch mit SO_2 der Fall ist. Vom Stickstoffverlust sind 80—90% auf das Entweichen als unabsorbiertes Stickstoffperoxyd im GAY-LUSSAC-Turm zurückzuführen. 86—92% der Gesamtkühlung erfolgte durch die Bleiwand, was etwa 370 Calorien per kg erzeugter Säure von 50° Bé entspricht. Die Kühlwrkg. betrug etwa 4—5 Calorien je Stde. u. qm der Bleiwand auf 1° Temp.-Differenz derselben. Beste Kühlmethode ist das Einspritzen kalter Säure in die Kammer. Die günstige Wrkg. der Kühlung ist beim Turmsystem ausgeprägter als beim Kammersystem. Empfohlen wird das Doppelringsystem für die durch die Reihe von Türmen zirkulierende Säure. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **30** [1927]. 134—36.) BLOCH.

C. M. Hoff, *Die Entwicklung des Verfahrens und der Einrichtung für die Herstellung chemisch reiner Säure durch elektrische Destillation.* Verschiedene Nachteile des bisher ausgeübten Destillationsverf., besonders der große Kohlenverbrauch, bewogen Vf. zur Auffindung eines neuen, das im Großen zur Gewinnung von chem. reiner *HCl* benutzt wird. Durch ein Beobachtungsglas floß die rohe Säure in einen Destillierbehälter, der aus 2 durch Asbest gedichteten Teilen eines Granitblocks bestand, in dem die Säure durch einen Wechselstrom von 110 V u. bis zu 600 Amp. erhitzt wurde, der zwischen

2 graphitierten Kohleelektroden von 0,093 qm Fläche überging. Die Dämpfe wurden durch einen tönernen Verteiler in 4 senkrechten, wassergekühlten Pyrexröhren von 76 mm Durchmesser u. 3 m Länge kondensiert, dann durch ein Kontrollgefäß mit Schwimmer u. in die Vorratsflaschen geleitet. Die Ausbeute an Säure war 99% der angewandten, $^1/_8$ hiervon, das alle Unreinigkeiten enthielt, wurde ständig entfernt. Die stündliche Leistung war über 90 kg, es ist gegen früher nur $^1/_7$ der Arbeiter erforderlich, die Betriebskosten sind auf $^1/_3$ gesunken. Beim Destillieren von HNO_3 erfolgt wohl durch die höhere Temp. ein öfteres Springen der Retorten u. eine raschere Abnutzung der Elektroden. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **53**. 24 Seiten. Sp. Cleveland, Ohio, Grasselli Chemical Co.) Berlitzer.

Heinrich Molitor, *Die Überführung von Kalkstickstoff in Ammoniak.* Übersicht über die in der Praxis verwendeten Apparaturen. (Metallbörse **18**. 397—98. 566 bis 567.) Eisner.

W. Landgraeber, *Graphit, sein Vorkommen und seine Bedeutung.* Während Ceylongraphit so rein ist, daß er direkter Verwendung fähig ist, bedürfen die Prodd. der anderen Fundstätten mit einem ursprünglichen C-Gehalt von 10—30% einer Läuterung u. C-Anreicherung. Durch Mahlen u. Sieben wird ein „Flins" von 80—95% neben Staub mit 20—35% C erhalten; letzteren reinigt man neuerdings durch Schwimmaufbereitung unter Anwendung eines einfachen u. billigen kreosothaltigen Braunkohlenteeröls mit minimalen Verlusten. Auch auf nassem Wege nach den Methoden der Erzaufbereitung durch Mahlen unter W.-Zusatz u. auf Schüttelherden u. Schüttelsieben mit nachfolgender Behandlung im Drehofen kann ein Reinheitsgrad von 80—90% erzielt werden. (Montan. Rdsch. **20**. 223—24. München.) Bornstein.

Wilhelm Kolb, *Schwefelnatrium.* Vf. beschreibt ausführlich ein techn. Verf. der Herst. von Schwefelnatrium durch Red. von Na_2SO_4 mit C im Flammofen. (Metallbörse **18**. 173—74. 230—31. 285—86. 398—400. 456—57. 566—68.) Eisner.

—, *Anwendung des Chlors bei der Gewinnung von Tonerde aus Ton.* Kurze Beschreibung des Verf. von **T. Suzuki** u. Mitarbeitern. Der gemahlene Ton wird im elektr. Ofen mit Koks oder Holzkohle erhitzt, der größere Teil des Fe u. Si werden zu Ferrosilicium reduziert, welches sich am Boden ansammelt u. abgelassen werden kann. Die oben schwimmenden Klumpen von roher Tonerde werden bei 200—400° mit einem Strom von Chlorgas behandelt, wobei die noch als Verunreinigung sich findenden Teile von Fe u. Si in Chloride übergehen, die sich verflüchtigen u. aufgefangen werden. Das so erhaltene Aluminiumoxyd ist sehr rein (FeO 0,06%, SiO_2 0,02%), kann leicht gepulvert werden u. ist l. in Kryolith. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **30** [1927]. 133.) Bloch.

Koki Kudoh, Osaka, Japan, *Herstellung von Gas mit hohem Schwefeldioxydgehalt.* (**D. R. P. 458 757** Kl. 12i vom 25/8. 1925, ausg. 19/4. 1928. — C. **1926**. II. 633.) Ka.

Soc. Générale Metallurgique de Hoboken, Hoboken-les-Auvers, Belgien, übert. von: **H. Petersen**, Berlin-Steglitz, *Schwefelsäure.* Eine Lsg. von Stickoxyden in H_2SO_4 von 54—63° Bé wird in die in den Bleikammern sich ansammelnde H_2SO_4 u. zwar unter deren Oberfläche gestäubt. Die Säure in den letzten Kammern erhält mehr nitrose Prodd. als die der ersten Kammer. In der ersten Kammer wird die Säure völlig denitriert oder man verwendet hierzu einen besonderen Denitrierturm. (**E. P. 285 847** vom 15/12. 1927, Auszug veröff. 18/4. 1928. Prior. 23/2. 1927.) Kausch.

Albert Fritz Meyerhofer, Zürich, *Salze der komplexen Fluorwasserstoffsäuren.* (**D. R. P. 458 835** Kl. 12i vom 2/11. 1924, ausg. 21/4. 1928. — C. **1926**. I. 201.) Ka.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Chlorammonium.* Gasförmiges NH_3 u. gasförmige HCl, zweckmäßig mit H_2 verd., werden im Gegenstrom auf einander zur Einw. gebracht u. Geschwindigkeit der Gasströme u. sonstige Bedingungen so eingestellt, daß eine Temp., z. B. von 300°, erreicht wird u. erhalten bleibt, bei welcher die entstehenden Krystalle von NH_4Cl faserigen, dem des sublimierten NH_4Cl ähnlichen Bau aufweisen. (**F. P. 635 627** vom 8/6. 1927, ausg. 20/3. 1928. E. Prior. 25/6. 1926.) Kühling.

Linde Air Products Co., Ohio, übert. von: **Pierre E. Haynes**, Buffalo, N. J., *Helium aus Naturgas.* Man komprimiert u. kühlt das Naturgas, läßt es expandieren, wobei ein wesentlicher Anteil fl. wird, rektifiziert die Fl. u. setzt das so erhaltene He zum restlichen, expandierten Gas. Letzteres wird allmählich sinkender Temp. unterworfen, wobei das He als nicht verflüssigt zurückbleibt. (**A. P. 1 664 412** vom 7/8. 1919, ausg. 3/4. 1928.) Kausch.

Chemical Products Co., V. St. A., *Ammoniumphosphat.* Rohphosphat wird mittels gel. $NH_4 \cdot H \cdot SO_4$ aufgeschlossen, vom Ungel. u. entstandenem $CaSO_4$ filtriert, das im Filtrat vorhandene $(NH_4)_2HPO_4$ zu $NH_4H_2PO_4$ verkocht u. letzteres durch gebrochene Krystallisation von $(NH_4)_2SO_4$ u. $NH_4 \cdot HSO_4$ getrennt. Das aus der Mutterlauge u. aus dem abfiltrierten $CaSO_4$ mittels $(NH_4)_2CO_3$ gewonnene $(NH_4)_2SO_4$ wird durch Erhitzen in NH_4HSO_4 verwandelt, welches zu weiteren Aufschlüssen verwendet wird. (**F. P. 635 919** vom 13/6. 1927, ausg. 28/3. 1928.) Kühling.

Oskar Schober, Stuttgart, *Aktive Kohle*, die 20—90% in verd. HCl l. Asche des Ausgangsstoffes enthält. C-haltige, an Asche reiche Stoffe werden bei Aktivierungstempp. mit oxyd. Gasen, Dämpfen oder Gas-Dampfgemischen in der Weise behandelt, daß das Endprod. 20—90% in verd. HCl l. Asche enthält. (**Austr. P. 3662/1927** vom 5/8. 1927, ausg. 28/2. 1928.) Kausch.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Tschechoslowakei, *Aktive Kohle.* Um die durch saure Stoffe oder Salze aktivierte Kohle von der Säure zu befreien, behandelt man sie unter Druck mit Kalkmilch, Na_2CO_3, NaOH oder anderen alkal. Stoffen bei über 100° (150°). (**E. P. 285 386** vom 14/2. 1928, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 14/2. 1927.) Kausch.

Soc. pour l'Exploitation des Procédés Édouard Urbain, Paris, *Überaktive Kohle.* Torf, Corozo, Baumrinden u. Früchte, Seealgen usw., die neben Cellulose andere in Kohlehydrate überführbare oder mit H_3PO_4 ein Gel bildende Verbb. enthalten, werden nach Körnung getrocknet u. geglüht. (**F. P. 634 415** vom 16/9. 1926, ausg. 17/2. 1928.) Kausch.

Paul Grossmann, Bremen, *Wasserstofferzeuger für periodischen Betrieb mit Kontaktraum in Form einer langgestreckten Kammer* nach dem Eisenkontaktverf., 1. dad. gek., daß der Kontaktraum die Form einer langen, schmalen und hohen Kammer erhält, mit Entleerung an den Schmalseiten und Anordnung von Heizräumen an den Längsseiten. — 2. gek. durch mehrere Kontakträume, zwischen denen bzw. an deren Außenseiten Heizräume angeordnet sind. — 3. dad. gek., daß in die Kontakträume für die Gase durchlässige Zwischenböden eingebaut sind, auf denen das Kontaktmaterial in niedrigen Schichten aufliegt, u. deren Beschickung seitlich an den Schmalseiten erfolgt. — 4. dad. gek., daß die seitlich der Kontakträume angeordneten Heizkammern durch vertikale Wände in einzelne Abteile geteilt werden, die regulierbar beheizbar sind. (**D. R. P. 458 187** Kl. 12 i vom 9/7. 1926, ausg. 2/4. 1928.) Kausch.

W. Barrs und **E. Barrs**, London, *Alkali aus Papierablaugen* (Schwarzlauge). Man konz. die Fl. durch direkte Berührung mit h. Gasen (Verbrennungsgasen). (**E. P. 285 933** vom 18/10. 1926, ausg. 22/3. 1928.) Kausch.

J. H. van der Meulen, Arnhem, Holland, *Metallbromide.* Alkalibromide bzw. $CaBr_2$ usw. werden frei von Hypobromiten oder Bromaten erhalten, wenn man Metalloxyde, -hydroxyde, -carbonate oder -bicarbonate mit Br in Ggw. von W. u. red. Stoffen (Harnstoff, Cyanamid, NH_3, $[NH_4]_2CO_3$ oder NH_4HCO_3, Formamid, Hexamethylentetramin, NH_4CN usw.) behandelt. (**E. P. 285 915** vom 23/2. 1928, Auszug veröff. 18/4. 1928. Prior. 25/2. 1927.) Kausch.

N. V. Mijnbouw-en Handelmaatschappij „Soember Assin", s'Gravenhage, *Alkalijodid* aus J-haltigem W. Man läßt erst das J durch Stärke adsorbieren u. dann Alkalisulfit u. Alkalicarbonat darauf einwirken. (**Holl. P. 17 807** vom 27/9. 1926, ausg. 15/3. 1928.) Kausch.

Zellstoffabrik Waldhof und **Dr. Ing. Erwin Schmidt**, Mannheim-Waldhof, *Gewinnung von Chlor und Alkalisulfat aus Alkalichlorid, Schwefeltrioxyd und Luft*, dad. gek., daß man Schwefeltrioxyd in Mischung mit Luft bei solchen Tempp. auf die Alkalichloride einwirken läßt, daß einerseits ein Schmelzen derselben nicht eintritt u. andererseits das abgehende Gas neben Chlor kein Schwefeldioxyd enthält. (**D. R. P. 458 998** Kl. 12l vom 22/3. 1925, ausg. 21/4. 1928.) Schall.

Stickstoffwerke G. m. b. H., Berlin und **Emil Hene**, Berlin-Grunewald, *Herstellung von Natriumbifluorid bzw. Natriumfluorid*, dad. gek., daß Ammoniumbifluorid in Ggw. von W. mit NaCl umgesetzt wird. — Man kann bei Innehaltung geeigneter Konzz. direkt annähernd Cl_2-freies Bifluorid erhalten. Will man mit besonders kleinen Flüssigkeitsmengen arbeiten, um Verdampfungskosten usw. zu sparen, so kann man das dabei erhaltene chloridhaltige Prod. erneut mit Ammoniumbifluoridlsg. behandeln u. so ein praktisch Cl_2-freies Erzeugnis gewinnen, während die zurückbleibende Lauge vorteilhaft im Kreislauf wieder zur Erzeugung eines chloridhaltigen Bifluorids verwandt wird. (**D. R. P. 458 526** Kl. 12 i vom 28/10. 1926, ausg. 12/4. 1928.) Kausch.

B. Laporte Ltd., Luton, England, übert. von: **M. Schlaugk Ges.**, Hannover, *Natriumsulfid.* Na_2S-Lsgg. werden von ihrem Fe-Geh. dadurch befreit, daß man sie mit (0,2—1%) eines Cyanids (NaCN) mischt u. auf 85—90° erhitzt. Man läßt alsdann absitzen oder filtriert die Lsgg. Es werden aus letzteren farblose Krystalle des Na_2S erhalten. (**E. P. 284 958** vom 21/9. 1927, ausg. 1/3. 1928.) Kausch.

Steirische Magnesit-Industrie Akt.-Ges., Wien, *Kaustische Magnesia aus unreinem Magnesit und magnesithaltigem Gestein.* Die Rohstoffe werden bei Tempp. gebrannt, bei welchen nur $MgCO_3$, nicht aber vorhandenes $CaCO_3$ in Oxyd verwandelt bzw. Magnesiumsilicat verändert wird. Das Erzeugnis wird in Pochwerken oder Scheuertrommeln behandelt. Dabei zerfällt das MgO zu feinem Pulver u. wird von den körnig bleibenden anderen Bestandteilen der Rohstoffe durch Absieben getrennt. (**Oe. P. 109 012** vom 18/5. 1922, ausg. 10/3. 1928.) Kühling.

Büttner-Werke Akt.-Ges. und **Friedrich Kleinmann**, Deutschland, *Entfärbungsmittel.* Walkererde oder ähnliche Hydrosilicate werden mit Aktivkohle oder Ruß innig gemischt, z. B. durch Vermahlen bei Ggw. von W., A., Aceton, CCl_4 o. dgl., oder Erhitzen solcher Mischungen. Zweckmäßig setzt man den Mischungen geeignete Bindemittel zu, vorzugsweise solche, welche selbst entfärbend wirken, z. B. gelförmige SiO_2. (**F. P. 635 916** vom 13/6. 1927, ausg. 28/3. 1928.) Kühling.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Moritz von Rohr, *Zur Entstehung des Jenaer Glaswerks.* Überblick. (Ztschr. Instrumentenkunde **48**. 166—78. Jena.) Böttger.

C. A. Becker, *Edelmetalle in der Glasindustrie.* Auf die Färbung des Glases u. die Herst. des Ag-Spiegels wird hingewiesen. (Metall-Wirtschaft **7**. 422—23. Berlin-Dahlem.) Wilke.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Hauptniederlassung in Berlin, Zweigniederlassung in Wien (Erfinder: **Rudolf Berthold**, Berlin-Siemensstadt), *Verschmelzen von Glas, Quarz oder keramischen Stoffen mit Metallkappen.* Das Einschmelzen geschieht mittels eines stern-, ring- oder scheibenförmigen Brenners, welcher in das Innere des mit Metallkappe zu versehenden Glas- usw. -gegenstandes eingeführt wird u. auf seinen etwas nach außen gebogenen unteren Rand wirkt. Zweckmäßig wird sowohl die Kappe wie der zu verschmelzende Gegenstand in rasche Bewegung um eine gemeinsame Achse versetzt. (**Oe. P. 109 001** vom 25/2. 1926, ausg. 10/3. 1928. D. Prior. 25/2. 1925.) Küh.

„Sfinx" Spojené Smaltovny A Tovarny Na Kovove Zbozi, Akc. Spol., Tschechoslowakei, *Dekorieren von Email-, keramischen und metallisierten Gegenständen.* Die Gegenstände werden in trockenem, aber noch ungebranntem Zustande mit W. oder geeigneten wss. Lsgg., z. B. von Salzen des Co, betropft u. dann gebrannt. (**F. P. 634 669** vom 19/5. 1927, ausg. 23/2. 1928. Tschechoslow. Prior. 8/6. 1926.) Kühling.

Fritz Hoffmann, Straßgräbchen, *Verspinnen von Glas.* Das geschmolzene Glas wird durch ein enges, schräges, vom Boden der Glaswanne ausgehendes Rohr in ein weiteres Rohr geleitet. Beide Rohre werden von Feuergasen umspült. Ihre Erhitzung wird so geregelt, daß das Glas beim Austritt aus dem engen Rohr nicht mehr ganz leichtfl., u. der sich bildende Glasfaden beim Austritt aus dem weiteren Rohr teigig viscos ist. In diesem Zustand wird er aufgehaspelt. (**Oe. P. 108 957** vom 24/2. 1927, ausg. 25/2. 1928. D. Prior. 30/3. 1926.) Kühling.

Co. des Lampes, Frankreich, *Gläser für Glühlampenbirnen u. dgl.* Die Gläser, welche das Licht der Glühlampen dem Gas- oder Öllicht ähnlich machen sollen, bestehen aus einer aus 54,5% Sand, 17,5% Na_2O, 3% $NaNO_3$, 21% PbO u. 4% Feldspat erschmolzenen Grundmasse., welcher 5% $NaNO_3$, 4% MnO_2 u. je nach der Tiefe der gewünschten Färbung 1,5 oder 3% Fe_2O_3 zugesetzt sind. (**F. P. 634 384** vom 14/5. 1927, ausg. 16/2. 1928. A. Prior. 18/5. 1926.) Kühling.

Rudolf Mohr, Erfurt, und **Heinrich Becker sen.**, Luckenwalde, *Herstellung eines fließend verformbaren keramischen Schmelzproduktes,* 1. gek. durch Zusammenschmelzen leicht schm. Silicatgesteine, wie Phonolith, mit CaF_2 oder anderen fluorhaltigen Stoffen in einer 20% des zu schm. Gemenges übersteigenden Menge. — 2. dad. gek., daß, falls der Gehalt des Silicatgesteines an Al_2O_3 nicht ausreicht, dieser durch einen Zusatz von Al_2O_3 oder Al_2O_3 enthaltenden Stoffen ergänzt wird. — 3. dad. gek., daß gegebenenfalls der Alkali- oder Erdalkaligehalt des Silicatgesteins durch künstliche Zusätze ergänzt wird. — Der Schmelzmasse können Krystallbildner, wie Lehm,

Kaolin, Metalloxyd u. dgl. beigefügt werden. (**D. R. P. 458 509** Kl. 80b vom 27/11. 1926, ausg. 12/4. 1928.) KÜHLING.

G. Polysius, Deutschland, *Schmelzzement.* Bei der Herst. von Schmelzzement im Drehofen werden die Rohstoffe nicht, wie üblich, fein gepulvert, sondern in grob zerkleinertem Zustand verwendet. (**F. P. 634 518** vom 17/5. 1927, ausg. 20/2. 1928.) KÜHLING.

Maschinenfabrik Grevenbroich, Grevenbroich, *Herstellung eines volumenbeständigen rohmaterialfreien Feinkalks,* dad. gek., daß zwecks Nutzbarmachung der in den Sichtvorr. abgeschiedenen Grieße dieselben mit W. u. dann in einer Trockentrommel behandelt werden, aus welcher sie nochmals einer Sichtmaschine zugeführt werden, aus der die noch grießigen Abscheidungen in den Brennofen zurückgehen; während sämtliche Feinmehle in bekannter Weise vereinigt werden. — Durch Ausschaltung jeder Mahlmaschine werden wesentliche wirtschaftliche Vorteile erzielt. (**D. R. P. 458 873** Kl. 80b vom 10/8. 1926, ausg. 18/4. 1928.) KÜHLING.

Ludwig Kern, Baltimore, V. St. A., *Herstellung von Schamotte.* Kaolin wird mit je etwa 25% Holzmehl o. dgl. u. Portlandzement o. dgl. gemischt, die Mischung mit W. zum Brei angerührt, gebrannt, gekörnt u. durch Siebe passender Maschenweite geschüttet. Der durch die Siebe gelaufene Anteil wird in üblicher Weise zu Schamotte verarbeitet. (**A. P. 1 664 689** vom 13/10. 1925, ausg. 3/4. 1928.) KÜHLING.

William Koehler, Cleveland, Ohio, *Feuerbeständige Magnesiaverbindungen.* Man behandelt zerkleinerten, nichtcalcinierten Dolomit mit einem seinem Kalkgeh. entsprechenden Metallchlorid ($MgCl_2$), erhitzt das Gemisch mäßig, entwässert die M., löst das $CaCl_2$ heraus u. glüht den Rückstand. (**A. P. 1 664 631** vom 15/3. 1926, ausg. 3/4. 1928.) KAUSCH.

Nicasio Francisco Olivan Y Palacin, Spanien, *Pflastersteine, Fliesen u. dgl.* Stark zusammengepreßte Lagen von Kies werden mit Mischungen von Teer, „Herkulit", Sand, Zement u. gegebenenfalls Pech übergossen u. das Ganze mit einer Zementschicht bedeckt. (**F. P. 635 190** vom 30/5. 1927, ausg. 9/3. 1928.) KÜHLING.

Hector Amphion Battaliou, Kapstadt, Süd-Afrika, *Zum Straßenbau geeignete Mischungen.* Die Mischungen bestehen aus Quarzsand, $CaCO_3$, Fe_2O_3, Aluminiumsilicat u. wenig Kohle, sämtlich in feiner Verteilung. Eine besonders geeignete Mischung enthält 37% Quarzsand, 35% $CaCO_3$, 15% Fe_2O_3, 12% Aluminiumsilicat u. 1% Kohle. Die Mischungen werden auf den Straßengrund aufgewalzt, gewässert u. von neuem gewalzt. (**A. P. 1 663 824** vom 14/1. 1924, ausg. 27/3. 1928.) KÜHLING.

Karl Schoch, Die Mörtel-Bindestoffe. Zement, Kalk, Gips. 4. Aufl. Die Aufbereitung d. Mörtelmaterialien. Hrsg. von **Hans Nitzsche**. Berlin: Ton-Industrie-Zeitung 1928. (XI, 796 S.) 4°. [Rückent.:] Schoch: Mörtelbindestoffe. Hlw. M. 44.—.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Ein Beitrag zur Rentabilität der künstlichen Düngemittel.* Diskussion der Frage, wie der Landwirt die Rentabilität der künstlichen Düngemittel durch graph. Darst. feststellen kann. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 289—91. Königsberg, Univ.) TRENEL.

F. Zago, *Superphosphat in der italienischen Landwirtschaft.* Die Herst. von Superphosphat in Italien. Aufforderung zu verstärkter Anwendung. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 346—67. Mailand.) GRIMME.

G. Piano, *Phosphorite verschiedenen Feinheitsgrades im Vergleich zu ihrer Ausnutzbarkeit.* Vergleichende Verss. ergaben, daß durch Beigabe von organ. Düngemitteln sich die Löslichkeit von Rohphosphat im Boden erhöhen läßt. Am besten wirkten Kompost u. Gründung, dann folgen in absteigender Reihe Trockenblut, Frischblut, Harn, Stallmist u. Nitrogenin. Je feiner die Mahlung des Rohphosphats, desto besser die Löslichkeit. Die Löslichkeit von Rohphosphat in Citronensäure ist direkt proportional der Konz. der Säure, in 2%ig. Citronensäure ist sie etwas geringer als die von Thomasmehl. Auch hier spricht der Feinheitsgrad sehr mit. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 409—20. Turin.) GRIMME.

Densch, *Über die Wirkung des Rhenaniaphosphats im Vergleich zum Superphosphat und Thomasmehl.* Nach dem Ausfall von Gefäß- u. Feldverss. hat sich Rhenaniaphosphat als hochwertiger Dünger bewährt. Es ist dem Thomasmehl zum mindesten

gleichwertig, auf einzelnen Bodenarten sogar überlegen. Superphosphat erreicht es meistens nicht. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 356—58. Landsberg a. W.) Grimme.

Alberto de Dominicis, *Stickstoffdünger*. Entw. der Herst. von N-Dünger u. ihrer Verwendung in der Landwirtschaft. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 336—45. Portici.) Grimme.

Dojmi di Delupis, *Über Kalidüngung in Italien*. Systemat. Düngung mit Kalisalzen vermag die Erträge noch sehr zu heben. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 368—75. Rom.) Grimme.

Sid Noble, *Kopfdüngung bei Baumwolle mit Kali*. Kopfdüngung mit Kainit oder KCl zeitigten erhebliche Ertragssteigerungen bei Baumwolle. Gleichzeitig ging der Befall an Schädlingen zurück. (Amer. Fertilizer **68**. 30—33. New York City.) Grimme.

Walter Lierow, *Der Natronsalpeter als Rübendünger*. Die Verss. des Vf. haben ergeben, daß die günstige Wrkg. des Natronsalpeters auf seinen Geh. an Nitrat-N, nicht auf den von Na zurückzuführen ist. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 303—04.) Tré.

L. Brétignière, *Organische Düngemittel. Natriumnitrat und Ammoniumsulfat*. Vergleichende Düngungsverss. mit organ. Düngemitteln, wie Stalldung, Fäkalien, Kompost u. Wollstaub in Verb. mit $NaNO_3$ u. $(NH_4)_2SO_4$ zu Kartoffeln u. Rüben. Wollstaub ergab die höchsten Erträge, einerlei ob mit Nitrat oder NH_3. Bei Kartoffeln mit Fäkalien wirkte NH_3 besser als Nitrat. (Journ. Agricult. prat. **92**. 269 bis 270.) Grimme.

M. Gorski und **J. Krotowiczowna**, *Düngungsversuche mit Nicotiana Tabacum und Nicotiana rustica*. Auf einem Versuchsfelde in Skierniewice wurden Düngungsverss. mit Nicotiana Tabacum u. Nicotiana rustica ausgeführt. Wie sehr ausführliche Tabellen erweisen, reagiert Nicot. T. vor allem auf Kali u. erst in zweiter Reihe auf Stickstoff, während N. rust. vor allem auf Stickstoffdüngung reagiert, Mangel an Kali ist belanglos. Fehlen P_2O_5 u. K, so sinkt ihr %-Geh. Besonders deutlich bei Nicot. rust. bis auf 0,5% K, während bei Volldüngung der Geh. an K ca. 3% beträgt. Beide Pflanzenarten nehmen bei Volldüngung ungefähr gleiche Mengen auf: N ca. 45 kg, P_2O_5 ca. 25 kg, K_2O ca. 100 kg pro ha. Nicot. rust. schließt dreimal so viel Bodenkali auf, als Nicot. T. Der Geh. an Nicotin ist ziemlich unabhängig von der Düngung und beträgt bei Nicot. T. 1,5%, bei Nicot. rust. 2,5%. (Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych **19**. 249—64. Warschau, Hochschule.) Lewkowitz.

August Rippel, *Zur Kenntnis des Schwefelkreislaufes im Erdboden*. Auf Grund orientierender Verss. macht Vf. auf das Studium der S-Verbb. im Boden aufmerksam. (Journ. Landwirtsch. **76**. 1—10. Göttingen, Univ.) Trénel.

A. Achromeiko, *Zur Frage über den Einfluß der Struktur des Bodens auf dessen Fruchtbarkeit*. Gefäßverss. mit Flachs u. Hafer auf pulverigem u. krümeligem Boden ergaben, daß bei ausreichender Versorgung mit W. u. Nährstoffen die Bodenbeschaffenheit ohne nennenswerten Einfluß auf den Ertrag ist. Dagegen ist ihr Einfluß groß auf die Keimung der Samen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A **11**. 36—50. Moskau, Landw. Akad.) Trénel.

Giuseppe Tommasi, *Neue Begriffe über die Fruchtbarmachung des Bodens*. Bericht über Düngungsmaßnahmen u. Düngerauswahl unter Berücksichtigung der neueren Forschungen über Bodenacidität. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 327—35. Rom.) Grimme.

Emanuele de Cillis, *Die Fruchtbarmachung des Ackerbodens durch Zerealien*. Die Vorzüge der verschiedenen Bodenbearbeitungsmethoden in trockenen Gegenden, besonders das „Dry Farming"-System, werden eingehend beschrieben. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 303—16. Portici.) Grimme.

Theodureto de Camargo und **Paulo Corrêa de Mello**, *Vergleichsstudium über den Saturationszustand und die austauschbaren Basen der roten Erde im Urzustand und in 30 jähriger Kaffeekultur*. Die roten Erden des brasilian. Urwalds enthalten ausreichende Mengen adsorbierte Basen. Das Brennen der Vegetation, um den Boden urbar zu machen, zerstört den Humus u. beraubt die Zeolithe der Krume ihrer Adsorptionsfähigkeit. Der Boden wird langsam sauer u. weniger kulturfähig. Die an Basen verarmte Roterde ist reich an Na, arm dagegen an Ca u. Mg. Ihre Adsorptionskraft ist ihrem Gehalt aus austauschbarem Ca proportional. (Landwirtschl. Vers.-Stat. **107**. 189—204. Agron. Inst. v. S. Paulo-Campinas.) Trénel.

Wilhelm von Velsen, *Die Beeinflussung der Kartoffelkeimung durch Frühtreibmittel*. Vf. hat 30%ig. C_2H_5OH, *Fluoresceinlsg.* 1 : 20 000, „gesätt. *Äther*lsg.", 3%ig. H_2O_2-Lsg., *Thioharnstoff* (1—4%ig. Lsg.), *Äthylenchlorhydrin* (3—5%ig.), $NaNO_3$,

KSCN (0,25—1%ig), *HCN*, O_2, *Rauch*, *Diastase*, Kälte, Wundreiz, Wärme, Austrocknung in Hinsicht auf ihre frühtreibende Wrkg. geprüft. Am stärksten wirkten Diastase, Thioharnstoff, HCN, Äthylenchlorhydrin, KSCN. Die Sorte ist von Bedeutung u. der Zustand der Knollen. Der tiefere Grund der Treibwrkg. konnte nicht erkannt werden; wahrscheinlich ist sie eine Folge vermehrter Atemtätigkeit. (Journ. Landwirtsch. **76**. 41—61. Göttingen, Univ.) TRÉNEL.

Ilse Esdorn, *Der Einfluß der Lagerung auf die Keimfähigkeit der gelben Lupine.* Gelbe Lupinen werden sehr leicht hartschalig u. gehen dadurch in der Keimfähigkeit stark zurück. Die Hartschaligkeit ist bedingt durch unsachgemäße Lagerung bei zu hoher Temp., während Tempp. von bis zu 6° ohne Einfluß sind. Einbringen in niedrige Tempp. hebt bis zu gewissem Grade die Hartschaligkeit wieder auf. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 346—53. Hamburg.) GRIMME.

Emil Müller, *Die Schutzwirkung der Kalidüngung gegen Krankheiten bei Getreide und Kartoffeln.* An der Hand von Felddüngungsverss. wird der Nachweis geliefert, daß K_2O-Düngung bei Getreide u. Kartoffeln nicht nur ertragssteigernd wirkt, sondern auch den Pflanzenkörper festigt, eine kräftige Struktur verleiht u. ihn so widerstandsfähiger gegen Auswintern, gegen Krankheiten u. Schädlinge u. gegen Lagern macht. (Ernährung d. Pflanze **24**. 121—23. Köslin.) GRIMME.

E. Molz, *Reizphysiologische Versuche zur Bekämpfung des Rübennematoden (Heterodera Schachtii).* Vf. empfiehlt zur Bekämpfung von Rübennematoden das sog. Aktivierungsverf., welches darauf beruht, die Nematoden durch geeignete Vorfrüchte, Düngungen, chem. Bodenbehandlung zum Ausschlüpfen aus den Zysten zu bringen u. dann zu vernichten. Aus den zahlreichen Verss. ergibt sich folgendes: Die Zwiebel wirkt stark aktivierend u. ist direkt als Feindpflanze anzusprechen. Von allen natürlichen Düngerarten wirken nur menschliche Auswürfe aktivierend. Luftreichtum erhöht die Schlüpfzahl, Luftarmut vermindert sie. Fe-Verbb. sind ausgesprochene Aktivierungsmittel, auch MnO_2 u. $K_2Cr_2O_7$, am stärksten wirkte Chlorkalk. Dem Aktivierungsverf. läßt man mit Vorteil ein Hemmungsverf. folgen, z. B. nach dem Tiefpflügen u. Chlorkalkanwendung zu Feind- u. Neutralpflanzen ein flaches Pflügen zu den Rüben. Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 337—46. Halle a. S.) GRIMME.

Scheifele, *Die Verwendung von Schmierölen als Insektenvertilgungsmittel zum Zerstäuben.* Zur Bekämpfung der Pflanzenschädlinge Aspidiotus perniciosus u. Archips argyrospila wurden Schmieröle in wss. Emulsion verstäubt, die mit Hilfe einer Lsg. von Kalifischölseife in roher Petrolsäure hergestellt war. Am wirksamsten war die Ölfraktion, die unter 40 mm bei 240—300° überging. Von der Viscosität der Öle ist ihre Giftwrkg. nicht abhängig, auch nicht davon, ob sie von asphalt. oder paraffin. Petroleum stammen. Durch Entfernung der färbenden Bestandteile werden die Öle etwas wirksamer. (Petroleum **24**. 147—48. Berlin.) BÖRNSTEIN.

H. S. Swingle, *Chemische Veränderungen in Bestäubungsmitteln aus Schwefel, Bleiarsenat und Kalk während der Lagerung.* Eintritt von dunklen Verfärbungen in Bestäubungsmitteln aus S, Bleiarsenat u. Kalk bei längerem Lagern spricht für chem. Umsetzungen gemäß den Gleichungen:

$$1.\ 3\,Ca(OH)_2 + 3\,S = 2\,CaS + CaSO_3 + 3\,H_2O,$$
$$2.\ CaS + PbHAsO_4 = CaHAsO_4 + PbS.$$

Je tiefer die Farbe, desto größer der Geh. an Calciumarsenat, desto größer auch die Gefahr einer Pflanzenschädigung durch die Bestäubung. (Journ. agricult. Res. **36**. 183—92.) GRIMME.

F. Terlikowski und **M. Kwinichidze**, *Über die Bestimmung des Düngerwertes von Phosphoriten auf Grund ihrer Löslichkeit in Citronensäure.* Vff. untersuchen den Düngerwert von Phosphoriten auf Grund der Löslichkeit von P_2O_5 in 2% Citratlsg. Und zwar wurden nach ROBERTSON bis 500 g Lösungsm. pro 1 g Substanz verwandt. Wie tabellar. veranschaulicht wird, bleibt bei Hafer, Buchweizen, Erbse, Hirse u. Wicken feinst gemahlener Phosphorit, trotz guter Citratlöslichkeit, ohne jede Wrkg., im Gegensatz zu den Ernteergebnissen, die mit Superphosphat, Thomasmehl sowie $CaHPO_4$ erzielt werden. Citratlöslichkeit des Phosphorits ist daher kein Maßstab für Düngerwert. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych **19**. 187—94. Poznan, Univ.) LEWKOWITZ.

Ugo Pratolongo, *Wie bestimmt man das Nährstoffbedürfnis von Ackerböden?* Krit. Besprechung der neueren Methoden zur Best. der ausnützbaren Bodennährstoffe, wie die Verff. von NEUBAUER, LEMMERMANN, KELLNER, KÖNIG u. HASENBÄUMER, MENOZZI. (Giorn. Chim. ind. appl. **10**. 61—66.) GRIMME.

W. U. Behrens, *Zur graphischen Darstellung des Pufferungsvermögens von Böden.* Vf. verwendet den p_H als Abszisse u. *d* „Säurezusatz"/*d* p_H als Ordinate. Polemik gegen UHL, der als Abszisse p_H der zugesetzten Säure u. als Ordinate p_H nach der Einw. des Zusatzes vorgeschlagen hat. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3.** 299—302.) TRÉNEL.

E. Blanck und **A. Rieser**, *Beiträge zur Methodik der Bodenauszüge nach der Salzsäuremethode.* Die Ergebnisse der „Salzsäuremethode" hängen stark vom Feinheitsgrad des Bodens ab. Vff. empfehlen, 10%ig. HCl u. an Stelle der Lauge 5%ig. Na_2CO_3-Lsg. anzuwenden. An Stelle des zur Trennung der dreiwertigen Basen von Ca u. Mg bisher benutzten NH_4OH wird die Trennung mit Na-Acetat vorgeschlagen. (Journ. Landwirtsch. **76.** 25—31. Göttingen, Univ.) TRÉNEL.

M. Köhn, *Bemerkungen zur mechanischen Bodenanalyse.* III. *Ein neuer Pipettapparat.* (II. vgl. C. **1928.** I. 1223.) Beschreibung eines neuen Apparates zur Best. der feineren Korngrößenanteile eines Bodens. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. **11.** 50—54. Eberswalde, Forstl. Hochsch.) TRÉNEL.

Ignaz Pollak und **Rudolf Dietz**, *Das Mikrokjeldahl-Verfahren zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Böden.* Vff. wenden die Mikromethode mit gutem Erfolge auf Böden an. Einwage 1 g Boden. (Österr. Chemiker-Ztg. **31.** 57—58. Wien, Landw. Vers.-Anstalt.) TRÉNEL.

Stanislaw Holyński, *Über die biochemischen Bestimmungsmethoden von assimilierbarem Kali, Phosphor und Stickstoff in den Böden.* II. *Über die Methoden von H. Christensen H. Niklas und W. Hirschberger, J. König und D. Couchack.* (I. vgl. C. **1926.** II. 2482.) Der Autor gibt eine Methode zur Best. der Fruchtbarkeit der Böden an, u. zwar verwendet er bei den zu untersuchenden Böden K, N, P u. Ca einzeln, als auch in ihren Kombinationen. Er bestimmt die Katalase, die sich zufolge des Wachstums der Mikroorganismen der Böden bildet, u. zwar nach dem Verweilen während 24 Stdn. im Thermostaten bei 30°. Es sind dies die günstigsten Bedingungen für die Entw. des Azotobacters. Man bestimmt die Katalase durch Rücktitration der während einer Stde. unzers. gebliebenen Mengen H_2O_2 mit $KMnO_4$. Vf. zeigt an Hand zahlreicher Tabellen u. Diagramme, daß man sich dieser Methode bedienen kann, um eine systemat. Unters. der Böden einer Gegend zuverlässig u. rasch durchzuführen. (Mémoires Inst. Nat. Polonais Economie Rurale à Pulawy **8** [1927]. Nr. 115. 529—48. Sep.) LEWKOWITZ.

H. Neubauer, **W. Bonewitz** und **A. Schottmüller**, *Vergleiche zwischen Bodenuntersuchungen nach der Keimpflanzenmethode und nach der Methode von Mitscherlich.* Die vergleichenden Verss. zeigen im Allgemeinen einen guten Parallelismus zwischen beiden Methoden. Die nach NEUBAUER gefundenen Kalizahlen sind etwa doppelt so hoch, die P_2O_5-Zahlen dagegen nur halb so hoch wie die nach MITSCHERLICH bestimmten Werte. Vff. erklären diese Erscheinung mit der verschiedenen Verteilung u. Beweglichkeit der Nährstoffe im Boden. (Landwirtschl. Vers.-Stat. **107.** 131—42. Dresden, Landw. Vers.-Anst.) TRÉNEL.

M. Gerlach, **E. Günther** und **C. Seidel**, *Über die Prüfung des Verfahrens von Mitscherlich zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses der Böden.* Auf Grund ihrer Verss. bestreiten Vff., daß der Wirkungswert von N konstant u. = 0,122 ist; c_N hängt ab von der Pflanze, vom Klima (insbesondere vom W.), vom Boden u. von den bereits vorhandenen Nährstoffen. Vff. können nur eine Annäherung zwischen den nach MITSCHERLICH berechneten u. durch den Vers. gefundenenen Mehrerträgen zugeben. Dieselbe Annäherung wird nach Verss. von DENSCH u. PFAFF gefunden, wenn das arithmet. Mittel der Berechnung zugrunde gelegt wird. In die Gleichung von MITSCHERLICH darf nur der von der Pflanze aufgenommene Teil des gegebenen Nährstoffs eingesetzt werden. Vff. glauben, daß das Verf. nach MITSCHERLICH nicht mehr leistet als jeder gut durchgeführte Vegetationsvers. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. **11.** 1—29. Berlin, Inst. I der Preuß. Vers.- u. Forsch.-Anstalt.) TRÉNEL.

Georges Truffaut, Frankreich, *Düngemittel.* Rohphosphat wird bei Ggw. von SiO_2 mit h. konz. H_3PO_4 aufgeschlossen. Die Menge der H_3PO_4 wird so bemessen, daß sie zur Zers. der vorhandenen Carbonate u. Fluoride u. dazu ausreicht, etwa 80% des Phosphats in $CaHPO_4$, den Rest in $Ca(H_2PO_4)_2$ zu verwandeln. Das Erzeugnis ist arm an F, besonders wenn dessen Entweichen durch Zusatz von $CaCO_3$ gefördert wird. (**F. P. 635 523** vom 3/6. 1927, ausg. 17/3. 1928.) KÜHLING.

Eugène Jean Burban, Frankreich, *Düngemittel.* HNO_3 wird entweder unmittelbar zur Unkrautvertilgung u. Düngung oder zu letzterem Zweck nach Neutralisation

mit CaO o. dgl., nach Benutzung zum Aufschluß von Rohphosphaten u. dgl. verwendet. (F. P. **635 420** vom 2/6. 1927, ausg. 15/3. 1928.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

—, *Etwas Neues in der Laboratoriumsflotation.* Kurze Beschreibung des App. mit Abb., der von der Ruth Co., Denver [Colo.], hergestellt wird u. mit dem Betrieb vergleichbare Werte liefern soll. (Mining and Metallurgy **9**. 205.) WILKE.

Fritz Wüst, *Eine neue Theorie des Hochofenverfahrens.* (Vgl. C. **1927**. II. 2627.) Eine neue Theorie des Hochofens wird in kurzen Sätzen bekanntgegeben. Sie lauten u. a.: Vor jeder Blasform eines Hochofens besteht ein Oxydationsraum, der von schädlichem Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Hochofenbetriebes ist. Infolge der Wiederoxydation vor den Formen muß die Aufnahme eines großen, wenn nicht übergroßen Teiles der Fremdkörper über der Formenebene erfolgen. Die Spaltung des CO in $C + CO_2$ ist für die Red.-Arbeit günstig. Durch die Winderhitzung hat diese Spaltung ein größeres Ausmaß angenommen. Das Hängen der Gichten wird von der Porosität der Erze u. der Gichttemp. beeinflußt. Die sog. direkte Red. des Fe, des Si u. des P erfolgt meistens über der Formebene, hauptsächlich durch den Spaltungs-C. Die Aufnahme entweder des größten Teiles oder eines Überschusses an Fremdkörpern des Roh-Fe erfolgt durch Zementation des Fe im Schacht u. in der Rast. Die an irgendeiner Stelle des Hochofens entnommenen Gasanalysen gestatten keinen Rückschluß auf den Red.-Grad der Erze. Die Gichtanalyse gibt keine Grundlage für die Beurteilung des Hochofenganges. Die indirekte Red. der Fe-Erze erfolgt wahrscheinlich über den H_2. (Stahl u. Eisen **48**. 505—06. Düsseldorf.) WILKE.

Georg Eichenberg und **Paul Oberhoffer**, *Beiträge zur Kenntnis des Hochofenprozesses.* Bei einem auf Gießereiroheisen gehenden Hochofen wurden in mehreren Ebenen gleichzeitig Gasproben aus verschiedenen Ofentiefen genommen u. daneben die Temp.- u. Druckverhältnisse beobachtet. Der C aus der Gasphase verschwindet bei 900—1000°, was auf eine C-Aufnahme der Beschickung in diesem Bereich schließen läßt. Eine Änderung der Windtemp. wirkt sich nur im Unterofen aus u. zwar bis zu Tempp. von 1000°. Der Si-Geh. im Roheisen steigt u. fällt mit der Temp. im Unterofen. Man ist bei den vorliegenden Verss. zur Auffassung gekommen, daß man neue Wege suchen müsse, um tiefere Einblicke als bisher zu erlangen. Während des Umsetzens eines Hochofens von Gießerei- auf Stahlroheisen wurde die Lage der Red.-Zonen durch die Beobachtung des aufsteigenden Gasstroms u. durch Festlegung der Tempp. in den verschiedenen Ofenhöhen bestimmt. Es wurde gezeigt, welchen Einfluß die Art der CO_2-Bindung im Möller auf die Vorgänge im Schacht ausübt, u. von welchem Wert eine gleichmäßige Beschickungshöhe für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes werden kann. Das Maß der indirekten Red. wächst mit fallender Gastemp. beim Stahleisenbetrieb bedeutend. (Arch. Eisenhüttenwesen **1**. 613—28. Krefeld-Rheinhafen u. Aachen.) WILKE.

Georg Bulle, *Hochofenuntersuchungen.* Vf. berichtet über die Arbeiten des Ausschusses für Hochofenunterss., die sich auf den Einfluß der Möller- u. Koksbeschaffenheit, die Innenvorgänge, die bauliche Beschaffenheit u. die Betriebsführung erstrecken. Für die Klärung vieler Fragen wurde die Gasanalyse mit Erfolg benutzt. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. (Stahl u. Eisen **48**. 433—40. Düsseldorf.) LÜDER.

Josef Meiser, *Mit Hochofengas beheizte Wärmöfen für Walzwerke.* (Arch. Eisenhüttenwesen **1**. 639—46. Dortmund.) WILKE.

E. P. Barrett und **C. E. Wood**, *Muffelofen für Tiegel.* Es handelt sich um einen Ofen, der 1650° aufrechtzuerhalten gestattet. Das feuerfeste Material bestand aus Carbofraxzement Nr. 3, der mit Alundumzement überstrichen wurde, um die Oxydation des Siliciumcarbids zu verhindern. Es wird eine genaue Beschreibung des Ofens gegeben. (Chem. metallurg. Engin. **35**. 179—80. Minneapolis, U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

A. Chagnaud, *Über die selbsttätige Einstellung der Öfen.* Vf. beschreibt den Regler „Eutactic", Bauart POULENC-CHAGNAUD, mit einem Galvanometer von hohem Widerstand mit doppelter Skala, der von einfacher Ausführung u. großer Empfindlichkeit sein soll. Der Regler eignet sich vor allem für Gas- u. Ölöfen. (Rev. Métallurgie **25**. 87—89.) KALPERS.

Friedrich Stein, *Untersuchungen über den Zusatz von Carburierungsmitteln bei mit Mischgas beheizten Siemens-Martin-Öfen.* Durch Carburierung mit Teer bzw. Teeröl wird ein n. Schmelzungsverlauf erreicht, ohne daß eine schädliche Überhitzung des Ofens eintritt. (Arch. Eisenhüttenwesen **1.** 629—38. Duisburg-Meiderich.) WILKE.

Helmut B. Wendeborn, *Untersuchung von Schlacken unterhalb 1000° dünnflüssig, Einfluß von Zinkoxyd als Bestandteil auf deren Viscosität.* Es wurden einige Schlackenzuss. festgestellt, die unter 1000° noch gut fl. sind u. die Beeinflussung der Viscosität u. anderer Eigg. durch verschiedene Oxyde untersucht. (Metallbörse **18.** 258—59. 426—27.) EISNER.

Peter Bardenheuer und **Karl Ludwig Zeyen**, *Beiträge zur Kenntnis des Graphits im grauen Gußeisen und seines Einflusses auf die Festigkeit.* Mit steigender Überhitzungstemp. werden die groben Graphitblättchen durch das feine Eutektikum zunehmend verdrängt u. es zeigt sich eine wachsende Neigung zu carbid. Erstarrung. Bei höheren Tempp. ist selbst in Gußeisen mit sehr hohem Si-Geh. die Neigung zum Weißwerden so stark, daß ein graues Gefüge beim Vakuumschmelzen nur durch die Impfwrkg. der Tiegelwandung entsteht. Bei den Schmelzen mit Luftzutritt nehmen wahrscheinlich noch andere Einflüsse an der Impfwrkg. teil. Durch Gießen in Kokille u. nachfolgendes Glühen sind sehr erhebliche Festigkeitssteigerungen gegenüber Sandguß zu erreichen. Sie sind in erster Linie der Ausbildungsform des Graphits zuzuschreiben. Die Ausbildung der Grundmasse ist für die Festigkeit des Gußeisens zunächst nur von geringerer Bedeutung. Auch die Frage des Einflusses der Gießtemp. auf Graphitausbildung u. Festigkeit des Gußeisens wurde untersucht; nur bei nicht überhitztem Gußeisen konnte ein Einfluß gefunden werden. (Stahl u. Eisen **48.** 515—19. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.) WILKE.

F. T. Sisco, *Die Konstitution von Stahl und Gußeisen.* II. Abschnitt. III. Mitt. (II. vgl. C. **1928.** I. 1702.) Im besonderen werden „Normalisieren" u. „Kugeligmachen" behandelt. Die Strukturänderungen, die stattfinden, werden vom Standpunkt der Gleichgewichtsbedingungen besprochen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **13.** 659—72. Dayton [Ohio], War Department, Wright Field.) WILKE.

Jerome Strauß, *Niedrigmanganhaltige Stähle werden mehr benutzt.* Durch höheren Mn-Geh. als sonst üblich (bis etwa 3,5%) werden die Transformationspunkte erniedrigt u. eine Möglichkeit geschaffen, bei Tempp. zu härten, die unter dem üblichen Abschreckpunkt liegen. Die Mn-Stähle u. zwar besonders die mit etwas höherem Mn-Geh., haben mehr Ähnlichkeit mit den Legierungsbaustählen als mit dem C-Stahl. Weder etwas erhöhter P-Geh. (0,078%) noch etwas erhöhter S-Geh. (0,103%) beeinflussen die Festigkeit u. Zähigkeit ungünstig. Verschlechterung der physikal. Eigg. u. erhöhte Verluste durch Brüche entstehen nicht, wenn die Stähle von etwas erhöhter Temp. abgeschreckt werden. Die Temperbrüchigkeit der Stähle mit 2% Mn kann durch richtige Herst. sehr vermindert werden. Die Härtung größerer Stücke bietet keine Schwierigkeit; nur bei Durchmessern über 10 cm scheinen ungünstige Änderungen in dem Elastizitätsmodul schnell einzutreten. Maximale Härte u. Eindringtiefe scheinen in diesem Falle ebenfalls nicht so gut zu sein wie bei anderen Legierungen. Die Eigg. bei maschinellen Arbeiten u. a. werden zum Schluß besprochen. (Iron Age **121.** 864—66. Washington, United States Naval Gun Factory.) WILKE.

Takejiro Murakami, *Über die schrittweise Erniedrigung der A_1-Transformation in Stählen.* In dem Maße wie die Abkühlung wächst oder die maximale Erwärmungstemp. ansteigt, erniedrigt sich die A_1-Transformation in Stählen. Einige Beispiele werden beschrieben u. die Erscheinungen an Hand der Krystallisationsgeschwindigkeitskurven der entsprechenden Phasen: Ferrit, Zementit u. Martensit nach TAMMANNs Theorie erklärt. (Sexagint. Collection of Papers dedicated to Yukichi Osaka, in celebration of his 60. Birthday, Kyoto **1927.** 171—79.) WILKE.

Saburo Umino, *Der Wärmeinhalt von Kohlenstoffstählen bei der A_2- und A_3-Umwandlung.* Die Wärmeinhalte von Stählen mit 0,04—0,77% wurden bei höheren Tempp. gemessen, u. hieraus die mittlere u. die wahre spezif. Wärme berechnet. Die Umwandlungswärme für A_2 beträgt 3,65 Kalorien, diejenige für A_3 5,35 Kalorien. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **16** [1927]. 1009—30. Sendai, Japan.) LÜDER.

J. S. Glen Primrose, *„Patentieren" von Stahl.* Die Wärmebehandlung von Stahl in der Form von Stäben u. Draht mittels des sogenannten „patentierten" Verf. ist eine fabrikmäßige Anwendung einer etwas ungewöhnlichen Methode, bei der eine größtenteils überhitzte Struktur dem Metall mit gutem Erfolg einverleibt wird. War die Überhitzung stark, so erhält man ein schlechtes Prod., aber beim richtigen

„Patentieren" kann der Stab oder Draht ohne dazwischenliegendes Anlassen zu feinerem Durchmesser ausgezogen u. zu einem Prod. von viel höherer Zugfestigkeit u. Zähigkeit verarbeitet werden als ohne diese Wärmebehandlung. Der Mechanismus des Verf. besteht in einer allmählichen Temp.-Erhöhung bis zu einer Höhe, die von dem Drahtdurchmesser abhängig ist u. gut über dem krit. Punkt des Stahles liegt, dann in einer Belassung auf dieser Temp. bis zur vollständigen Diffusion des C-Geh. u. der zum Querschnitt richtigen Krystallgröße; hieran schließt sich ein genügend schnelles Abkühlen, um das dispergierte Carbid im Zustand des maximalen Sorbits festzuhalten. Es werden dann die verschiedenen Ofenarten behandelt, die allgemeine Praxis u. Vermeidung von Fehlern usw. Einige mikrograph. Einzelheiten der zahlreichen untersuchten Drähte werden angegeben, um die beste Kontrollmethode festzustellen, die eine zufriedenstellende Herst. der besten Drahtqualität gewährleistet. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **13**. 617—37. Manchester, England.) WILKE.

J. Sauer, *Elektrische Wärmebehandlung von Stahl.* Auf Grund der metallograph. Verhältnisse erörtert Vf. die verschiedenen Bedingungen, die zur Erzielung einwandfreier Härtungen von Stählen verschiedener Art eingehalten werden müssen, u. beschreibt eine Reihe von der AEG hergestellter elektr. Härteöfen. (AEG.-Mitt. **1928**. 165—71. Berlin.) LÜDER.

Kōtarō Honda und **Kanzi Tamaru**, *Eine neue Abschreckmethode für Stähle in einem Hochtemperaturbad.* (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **17**. 69—83. — C. **1928**. I. 1321.) WILKE.

—, *Die Nitrierhärtung.* II. *Richtlinien für die Herstellung von nitrierten Zahnrädern u. dgl.* (I. vgl. C. **1928**. I. 965 u. 2448.) Es werden angegeben die Wahl der Nitrierstahlsorte, das Vorschmieden, das Vergüten, Verarbeiten auf Rohmaß, das Glühen auf Spannungsfreiheit, Bearbeitung auf Fertigmaß, das Nitrieren u. Einbauen. Die nitrierten Zahnräder besitzen einen zähen Kern, eine gleichmäßige, sehr hohe Härte der Lauffläche, gute Formhaltung u. daher geräuschlosen, leichten Lauf. (Krupp. Monatsh. **9**. 23—24.) WILKE.

H. J. French, **H. C. Cross** und **A. A. Peterson**, *Fließen von fünf Stählen bei verschiedenen Temperaturen.* Außer den C. **1927**. II. 732 angeführten Sorten wurden noch untersucht: 1. 0,39% C, 0,51% Mn, 0,015% P, 0,029% S, 0,19% Si, 0,87% Cr, 0,21% Mo. 2. 0,24% C, 0,53% Mn, 0,009% P, 0,005% S, 2,96% Si, 18,05% Cr, 0,005% Mo, 23,3% Ni, 0,07% Cu. 3. 0,21% C, 2,96% Si, 18,10% Cr, 23,4% Ni. Die Unterss. wurden zwischen 20 u. 730° ausgeführt. In den aufgestellten Diagrammen sind die Beziehungen zwischen Zug, Temp., Dehnung u. Zeit für jeden der Stähle ersichtlich. Aus ihnen ist die ungefähre Best. des Zuges möglich, der verschieden lange Lebensdauer mit verschiedener Gesamtdehnung gestattet. Den größten Widerstand gegen Luftoxydation zeigten der Hoch-Cr-hoch-Ni-Stahl u. der Hoch-Cr-Stahl. Sie scheinen dem Schnelldrehstahl überlegen zu sein, der aber, wie auch der Hoch-Cr-hoch-Ni-Stahl zwischen 595—730°, die beste Belastungsfähigkeit zeigte. Der Cr-Mo-Stahl war bei 650° strukturell nicht beständig; Oxydation war von Entkohlung u. Kornwachstum begleitet. (Dep. Commerce, Technolog. Papers Bureau Standards **22**. Nr. 362. 33 Seiten Sep.) WILKE.

J. Courtheoux, *Die Herstellung von groben Rundblöcken durch Schmieden oder Walzen.* Der Wert eines C-Stahles ist Funktion von 3 wichtigen Umständen: In bezug auf die chem. Beschaffenheit muß der Stahl so rein wie möglich u. nicht oxydiert sein; in bezug auf seine physikal. Beschaffenheit soll der Stahl durch das Fehlen von Blasen u. Lunkern im Block gekennzeichnet sein, schließlich ist die Warmbehandlung des Fertigerzeugnisses von Bedeutung. Vf. zeigt an Verss., daß gewalzter Stahl dem geschmiedeten überlegen ist, vorausgesetzt, daß der Ausgangswerkstoff von guter Beschaffenheit ist. Die Überlegenheit des Walzstahles zeigt sich vor allem darin, daß er annähernd das Maximum seiner Eigg. ohne Behandlung ergibt, während Schmiedestahl mindestens ein Glühen erfordert. Es ist daher anzunehmen, daß künftig das Walzen so weit wie möglich ausgedehnt werden wird u. daß auch der Schmied ein Interesse daran haben wird, vom Walzwerk runde, anstatt viereckige Blöcke zu beziehen. — Anschließend beschreibt E. DE LOISY die Herst. von Waggonachsen auf einer Triowalze u. ohne Warmbehandlung, wobei die Abnahmebedingungen vollauf erfüllt wurden. (Rev. Métallurgie **25**. 76—81.) KALPERS.

Charles Mc Knight, *Legierungsstahl für Kesselbau.* Ni-Stahl bietet als Baumaterial für Kessel folgende Vorteile: Er ist 25—40% fester als C-Stahl mit prakt. derselben Zähigkeit u. größerem Schlagwiderstand, bei Kesseltempp. ist er dem C-Stahl über-

legen, er wird nicht altersbrüchig, er ist gegen Kesselkorrosion beständiger u. für Kesselröhren u. Stehbolzen geeignet. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **13.** 638 bis 658. New York City, International Nickel Co.) WILKE.

John R. Freeman jr. und **William J. Berry**, *Dauerfestigkeit und andere Eigenschaften von Schienenstahl. I. Dauereigenschaften von Schienenstahl.* **R. L. Dowdell** und **John R. Freeman jr.** II. *Vergleichende Untersuchungen von Schienenstahl, der in normalen und den Angußformen der Gathmanntype gegossen wurde.* Eine Unters.-Reihe über die Eigg. von Schienenstahl ist ausgeführt worden, insbesondere über ihren Widerstand gegen wiederholte Beanspruchungen. 11 Stähle wurden dabei benutzt, die verschieden gegossen worden waren. Die Beanspruchungsgrenze der Stähle aus dem Schienenkopf schwankte zwischen 46 000—59 000 lbs/sq. in. Im allgemeinen konnte kein großer Unterschied zwischen A- u. B-Schienen in dieser Hinsicht festgestellt werden. Die höchsten Werte zeigten die Stähle aus Schienen, die aus Angußingots hergestellt waren u. allgemein waren ihre Grenzwerte höher, aber einige Stähle dieser Ingotart hatten Werte, die nur wenig über den niedrigsten lagen. Es konnte gezeigt werden, daß eine Beanspruchung oberhalb der Grenze die Ermüdungsgrenze erniedrigt u. umgekehrt eine niedrigere Beanspruchung diesen Grenzwert erhöht. Es konnte so eine Erhöhung von 10 000 lbs/sq. in. erzielt werden. Eine Methode, die diese Tatsachen zur Grundlage hat u. mit der es möglich ist, festzustellen, ob Schienen bei der Benutzung Beanspruchungen unterworfen waren, die größer oder kleiner als ihre Dauerbeanspruchungsgrenzen waren, wird beschrieben. — Nach einer Beschreibung der GATHMANN-Formen werden eine große Anzahl Unterss. der physikal. Eigg. mitgeteilt, auf die hier nur hingewiesen werden kann. Im allgemeinen ist zu folgern, daß mit Schienen, die aus den Formen nach GATHMANN hergestellt werden, eine größere Gleichheit der physikal. Eigg. zu erreichen ist als mit anderen. Ob die erhöhte Gleichmäßigkeit u. damit die erhöhte Güte der Schienen die erhöhten Kosten, die durch die Benutzung der besonderen Ingots entstehen, rechtfertigen, ist nicht untersucht worden. (Dep. Commerce, Technolog. Papers Bureau Standards **22.** Nr. 363. 97 Seiten Sep.) WILKE.

O. V. Greene, *Lokomotivschmiedestähle.* Durch die Schwierigkeiten, denen man bei komplexen Legierungsstählen u. abgeschreckten u. angelassenen C-Stählen begegnet, sind viele Eisenbahnen dazu übergegangen, normalisierten Stahl für ihre Lokomotiv-Schmiedestücke zu benutzen. Die Vorteile, die die Gesellschaften dadurch haben, werden näher auseinandergesetzt. Von den einfacheren Legierungsstählen werden V-Stahl (0,45—0,55% C, 0,70—0,90% Mn, maximal 0,040% S oder P, 0,15—0,25% Si, mindestens 0,19% V u. maximal 0,20% Cr) u. Mn-Stahl benutzt (0,30—0,40% C, 1,60—1,90% Mn, maximal 0,040% P oder S u. 0,15—0,25% Si). V-Stahl ist etwas besser als Mn-Stahl, was aus Laboratoriumsverss. gefolgert wird, in der Praxis ist auch der Mn-Stahl durchaus zufriedenstellend. In Fällen, wo das Gewicht ein ausschlaggebender Faktor ist, werden stets die Legierungsstähle vorgezogen werden, um die Querschnitte zu vermindern. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **13.** 573—602. Reading [Pa.], Reading Co.) WILKE.

Arne Westgren und **Gosta Phragmen**, *Über das Doppelcarbid im Schnelldrehstahl.* Mittels Röntgenstrahlenanalyse haben die Vff. die Gleichheit des Carbids von Schnelldrehstahl mit octaedr. Krystallen von Ferrowolfram erwiesen, die in Hohlräumen wachsen. LAUE- u. Rotations-Photogramme haben gezeigt, daß das Krystallgitter dieser Phase flächenzentriert kub. ist; ihr Elementarwürfel enthält wahrscheinlich 112 Atome. Die Kante des Elementarwürfels ist 11,04 Å. Es handelt sich hierbei um ein Doppelcarbid im eigentlichen Sinne des Wortes. Verschiedene W-C-Schmelzen sind synthet. hergestellt worden, um diese Phase darzustellen, aber alle Verss. in dieser Richtung sind mißglückt. Eine mkr. Unters. der in Frage kommenden Legierungen sowie die Ergebnisse der Röntgenunters. u. die der früheren Autoren führen zu dem Schluß, daß die Zus. des Schnelldrehstahlcarbids der Formel Fe_4W_2C entspricht. Die Röntgenunterss. der Fe-Mo-C-Legierungen haben auch die Existenz eines Fe-Mo-Carbids analog dem Fe-W-Carbid des Schnelldrehstahls bestätigt. In dieser Phase können Fe- u. W-Atome sich bis zu einem gewissen Grade gegenseitig ersetzen. Die Formel Fe_4W_2C zeigt also nur die Grenze des Homogenitätsbereichs auf der Fe-Seite an. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **13.** 539—54. Stockholm, Univ.) WILKE.

Henry B. Allen, *Die Entwicklung der Schnelldrehstahldrillsägen.* Es wird die Anwendung von Schnelldrehstahl zu Drillsägenblättern beschrieben. Eine Beschreibung des Harteverf. zeigt einige interessante Eigg. von Schnelldrehstahl, die gewöhnlich,

wenn man mit größeren Querschnitten arbeitet, nicht in Erscheinung treten. Der Stahl ist einige Zeit nach dem Härten plast., sogar wenn er über 62-C Rockwell-Härte hat. Auch erreicht er lange Zeit, nachdem er erkaltet ist, nicht seine ganze Härte. Eine typ. Analyse ist 0,65% C, 3,80% Cr, 18,5% W u. 1,0% V. Zum Schluß wird die relative Leistung der Sägen aus Schnelldrehstahl u. Niedrig-W-Stahl gezeigt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **13**. 603—16. 637. Philadelphia, Henry Disston and Sons Co.) WILKE.

Hugo Weidmann, *Die Beheizung von Hüttenbetrieben von einer zentralen Generatorgasanlage aus, unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Zinkhüttenbetriebe.* (Metall u. Erz **25**. 173—76. Köln.) ENSZLIN.

—, *Schmelzen von Zinnrückständen.* Überblick über die Verwendung von *Bleiglätte* bei der Aufarbeitung von *Zinn*rückständen. (Chem. Trade Journ. **82**. 356.) SIEBERT.

Jean Cournot, *Über den Einfluß geringer Zinn- und Cadmiumzusätze auf die Eigenschaften des Bleies.* Das für die Herst. von Röhren u. Mänteln von Fernsprechkabeln verwendete Rein-*Pb* besitzt einen nur geringen Widerstand gegen gewisse korrodierende Stoffe, ferner eine geringe mechan. Festigkeit u. Elastizität. Zwecks Verbesserung dieser Eigg. wurde der Einfluß von Zusätzen von bis zu 3% Sn u. Cd untersucht, u. zwar wurden festgestellt die Zerreißfestigkeit, die Elastizitätsgrenze, die Dehnung, die Brinellhärte u. die Anzahl der Umbiegungen. Nur das Cd führt eine schnelle Erhöhung der Zerreißfestigkeit u. Elastizität herbei; die von ihm hervorgerufene Erniedrigung der Formbarkeit wird durch den Sn-Zusatz wieder ausgeglichen. Ebenso beseitigt das Sn die durch das Cd verursachte Oxydierbarkeit. Auch inbezug auf die Korrodierbarkeit ist eine Verbesserung durch den Sn- u. Cd-Zusatz sichtlich festzustellen. Andererseits sind die Ausgaben für die Rohstoffe u. für die Zubereitung bzw. Bearbeitung der Legierung höher als für Pb allein. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 867—69.) KALPERS.

W. Kuntze, *Abhängigkeit der elastischen Dehnungszahl α des Kupfers von der Vorbehandlung.* Vf. untersuchte den Einfluß der Wärmebehandlung, des Ziehprozesses u. des Ablagerns von Cu auf dessen elast. Dehnungszahl. Auch die Versuchsbedingungen, Reckung u. Spannung, sind von Einfluß. Die Ergebnisse sind in Kurventafeln zusammengestellt. (Ztschr. Metallkunde **20**. 145—50. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

W. H. Bassett, *Kupfer und Kupferlegierungen.* Nach einer Besprechung des Cu, des Messings u. der Bronze wird auf die Cu-Si-Legierungen verwiesen. Die beiden bisher bekannten Vertreter dieser Klasse, Everdur u. die Legierung von Corson, haben leider hohen elektr. Widerstand u. können nicht zu elektr. Leitungen benutzt werden. Daher müssen für niedrigen Widerstand u. hohe Festigkeit weiter Cu-Cd-Legierungen benutzt werden. Es folgt dann eine Übersicht über die Anwendungen der verschiedenen Legierungen, wobei die noch bestehenden Nachteile erörtert werden. (Mining and Metallurgy **9**. 170—74. Waterbury [Conn.], American Brass Co.) WILKE.

Otto Tiedemann, *Messungen des elektrischen Widerstandes von Aluminium bei steigender und fallender Temperatur.* Vf. beschreibt die Ausführung von elektr. Widerstandsmessungen an Al bei steigender u. fallender Temp. u. zeigt, daß die erhaltenen Werte von der Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs, von dem Verformungsgrad u. dem Alterungszustand des Al abhängig sind. (Ztschr. Metallkunde **20**. 154. Berlin.) LÜDER.

L. Dreibholz, *Hüttenmännische Gewinnung des Silbers aus deutschen Erzen.* Die Gewinnung aus Pb- u. Cu-Erzen wird in großen Zügen wiedergegeben. (Metall-Wirtschaft **7**. 420—21. Charlottenburg.) WILKE.

R. Glocker und **H. Widmann**, *Über den Rekrystallisationsvorgang des Silbers vom Feinheitsgrad 800.* Vff. haben durch Messung der Zugfestigkeit u. der Dehnung einerseits u. durch röntgenograph. Unterss. andererseits die Rekrystallisation einer Legierung von 80% Ag u. 20% Cu verfolgt. Es zeigte sich, daß die Schärfe des äußersten Debyeringes ein sehr empfindliches Mittel zum Nachweis des Vorstadiums der Rekrystallisation darstellt. (Ztschr. Metallkunde **20**. 129—31. Stuttgart.) LÜDER.

Robert H. Leach, *Das Schmelzen von Sterling-Silber im Hochfrequenz-Induktionsofen.* Sterlingsilber ist eine Legierung von 92,5% Ag u. 7,5% Cu. In den Vereinigten Staaten wird es hauptsächlich für die Herst. von Silberwaren u. Schmuckwaren verwendet. Als Schmelzofen diente ein AJAX-NORTHRUP-Ofen. Als Vorteile mit diesem Hochfrequenz-Induktionsofen sind zu verzeichnen die genaue Überwachung der Temp. u. die gleichmäßige Erwärmung u. Schmelzung der Legierung, dann die Vermeidung von Metallverlusten, die Verbesserung der Arbeitsbedingungen. Die Kosten

sind im Vergleich zu dem bisher verwendeten ölbefeuerten Ofen als günstig zu bezeichnen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **53**. 5 Seiten Sep.) KALPERS.

M. Hansen und **G. Sachs**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Silberlegierungen.* An Mischkrystallen des Ag mit *Cd, Zn, Mg, Mn, Sb, Al* u. *Sn*, die in Form von Drähten gebracht worden waren, wurden die elektr. Leitfähigkeit u. die Brinellhärte gemessen, u. die Ergebnisse in Zahlentafeln u. Kurven zusammengestellt. (Ztschr. Metallkunde **20**. 151—52. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

F. Bernauer, *Die Erze der Edelmetalle.* Die Pt-, Ag- u. Au-Erze werden beschrieben. (Metall-Wirtschaft **7**. 411—13. Charlottenburg.) WILKE.

Tom. Barth, *Die Struktur der Edelmetalle.* Die Krystallstruktur, die Größe der Atome, die Abhängigkeit der Atomgröße von Temp. u. Druck werden erläutert. (Metall-Wirtschaft **7**. 413—15. Charlottenburg.) WILKE.

A. Kussmann und **B. Scharnow**, *Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen.* Die bei der Alterung der HEUSLERschen Legierungen auftretenden magnet. Anomalien wurden bisher durch die RICHARZsche Theorie gedeutet, nach der die Elementarmagnete infolge „Komplexbldg." eine Herabsetzung ihrer freien Richtbarkeit erfahren sollten. Die Unrichtigkeit dieser Theorie sowie der bisherigen Alterungsverss. wird gezeigt u. das Vorhandensein einer bei etwa 130—150° liegenden Zustandsänderung physikal. u. im Schliffbild nachgewiesen, sowie ihr enger Zusammenhang mit den magnet. Erscheinungen klargelegt. Ob es sich um eine Ausscheidung infolge veränderter Löslichkeit oder um eine allotrope Modifikationsänderung handelt, wird nicht entschieden. Auf alle Fälle kommt zwei verschiedenen Phasen bei 130° ein verschiedener magnet. Sättigungswert u. dementsprechend auch ein verschiedener CURIE-Punkt zu. Die Umwandlung braucht eine gewisse Zeit (mehrere Stdn.). Auch für die Koerzitivkraftänderungen läßt sich die „Komplextheorie" nicht halten. Diese Änderungen sind vielmehr auf die mit der Umwandlung nachgewiesenen Vol.-Anomalien zurückzuführen, die eine mechan. u. magnet. Verfestigung des Materials hervorrufen. (Ztschr. Physik **47**. 770—85. Berlin-Charlottenburg.) WILKE.

Friedrich Vogel, *Die Elektrochemie von Legierungen.* Vf. berichtet über Verss. zur Herst. von Legierungen auf rein elektrochem. Wege, insbesondere über die Herst. von *Pb-Sn*-Legierungen aus einem Legierungsgemisch von Cu, Sn, Pb u. Sb, das als Anode verwandt wird, als Kathode dient ein Pb-Blech, als Elektrolyt ein Bleielektrolyt nach BETTS. Die Bedeutung des Verf. liegt darin, daß man alle möglichen Arten von Weißmetallen, die im Sn- u. Pb-Geh. stark gegeneinander schwanken können, auf ein gutes Lötzinn oder Sb-armes u. Cu-freies Mischzinn verarbeiten kann. Wurde von dem n. Mischzinnprozeß auf trockenem Wege ausgegangen, so ergeben sich folgende Zahlen: Ausbringen an Sn an der Kathode = 70%, Ausbringen an Pb an der Kathode = 95%, Gesamtausbringen an Pb-Sn-Legierung = 83%, Sb in der erzeugten Legierung unter 0,5%, Cu nur in Spuren, Stromverbrauch im Mittel = 11 kwh/100 kg Anodengewicht einschließlich Umformer u. Leitungsverluste. (Metallbörse **18**. 145—46. 202 bis 203. 371—72.) EISNER.

Jean Cournot und **Macedo Saares Silva**, *Fortsetzung über das Studium der Viscosität bei hoher Temperatur.* Anschließend an die früheren Verss. (C. **1926**. I. 1027. 1882) wurde der Einfluß von hohen Tempp. auf *Ni, Al, Duralumin* u. *Silumin* untersucht. Im Gegensatz zu den Vorgängen beim Cu u. Messing tritt die viscose Periode bei den untersuchten Metallen sehr schnell ein. Besonders auffallend ist die niedrige Viscositätsgrenze beim Al, andererseits ist der Einfluß des Al in anderen Legierungen, besonders im Duralumin, wichtig. Ni erwies sich bei den untersuchten Tempp. als beständiger als die weichen u. halbweichen Stähle. So beträgt die Viscositätsgrenze des Ni bei 500° 16,7 kg/qmm gegen 8 u. 9 kg/qmm für die weichen u. halbweichen Stähle, bei 600° 9,3 kg/qmm gegen 4 kg/qmm, bei 700° 3,4 gegen 1 kg/qmm. Die Einschnürung beim Al u. seinen Legierungen war ziemlich stark. Allgemein ist für eine gegebene Temp. die für die Erreichung der Viscosität notwendige Zeit um so länger, je höher die Last ist u. die Zunahme dieser Zeit als Funktion der Lasten erfolgt um so schneller, je höher die Temp. ist. (Rev. Métallurgie **25**. 82—86.) KALPERS.

Yosiharu Matuyama, *Über die Volumenänderung einiger Typenmetalle während der Erstarrung.* *Sb* zeigt eine Vol.-Vergrößerung von 0,95% während der Erstarrung. Beim Abkühlen trat eine Unterkühlung von rund 61° ein, so daß also das Sb bei 569° erstarrte. Entgegen dem allgemeinen Glauben dehnen sich Typenmetalle während der Erstarrung nicht aus, sondern zeigen eine Kontraktion, die aber kleiner ist als

die der meisten anderen Metalle. Auch die D. u. der Ausdehnungskoeffizient der verschiedenen Metalle über ihrem F. sind gemessen worden, aber die Ergebnisse des Ausdehnungskoeffizienten sind nicht sehr genau. Die Legierung mit 85% Pb u. 15% Sb kontrahiert um 2,39%, mit 76% Pb, 16% Sb u. 8% Sn um 2,06%, mit 79% Pb, 16% Sb u. 5% Sn ebenfalls um 2,06%, mit 83,75% Pb, 11,75% Sb, 4% Sn u. 0,5% Cu um 2,04%, mit 92% Pb, 4% Sb u. 4% Sn um 2,61%, mit 50% Pb, 25% Sb u. 25% Sn um 1,24%, eine meist benutztes Typenmetall um 2,35% u. die Legierung mit 90% Sn u. 10% Zn um 2,64%. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **17**. 1—25. Research Inst. for Iron, Steel and Other Metals.) WILKE.

Friedrich Freude, *Kupferlegierungen. I. Kupfer-Wismut.* Die Qualität Bi-haltigen Cu kann, wenn nicht mehr als 0,05% Bi enthalten sind, durch geeignetes Anlassen wesentlich verbessert werden. Es gibt aber noch eine zweite Möglichkeit, Bi-haltiges Cu zu vergüten, u. zwar durch Zusatz von geringen Mengen As. Für die Zwecke der Drahtzieherei ist ein Cu mit mehr als 0,005% Bi nicht geeignet. (Metallbörse **18**. 818. Wien.) WILKE.

Lyman J. Wood, *Eine Untersuchung der Anlaßwirkungen auf einige Kupfer-Nickel-Aluminium-Mangan-Legierungen.* Die sandgegossenen Legierungen wurden angelassen u. ihre Eigg. nach dem Anlassen mit denen vor dem Anlassen verglichen. Die untersuchten Eigg. waren D., Korrosionsfestigkeit u. Mikrostruktur vor u. nach dem Anlassen. Die Legierungen des Cu-Ni-Al-Systems, die ein Ni-Cu-Verhältnis von rund 2 u. einen Al-Geh. von 2—6% haben, bilden im wesentlichen eine feste α-Lsg., wenn sie im Sand vergossen u. gerade unterhalb Rothitze abgeschreckt werden. 1% Mn-Zusatz zu diesen Legierungen verursacht die Bldg. eines 2. Bestandteiles, der sich wie ein α-β-Eutektoid verhält. Kokillenguß vermindert den Betrag des α-β-Teiles in der Legierung. Anlassen ruft allgemein eine Verminderung des α-β-Teiles, der D. u. Korrosionsfestigkeit hervor. Umgekehrt, wenn beim Anlassen einmal der α-β-Teil sich vermehrt, so folgt gleichlaufend eine Erhöhung der D. u. Korrosionsfestigkeit. Die maximale Zus. der guten Eigg. der Legierungen nimmt ab mit steigenden Beträgen des $\alpha + \beta$-Teiles. Die Beziehung zwischen dem Ni-Cu-Verhältnis u. dem Al-Geh. ist sehr wichtig. Um geeignete Legierungen zu erhalten, muß dies Verhältnis klein genug sein, um eine im wesentlichen homogene α-Lsg. zu erhalten. Die Legierung mit 33% Cu, 62% Ni, 4% Al, 1% Mn scheint die besten Eigg. zu besitzen. (Journ. physical Chem. **31** [1927]. 1693—1703. Saint Louis, Univ.) WILKE.

P. Schwerber, *Vergütete Aluminium-Legierungen im Apparate- und Maschinenbau.* Schmiedbare Al-Cu-Si-Legierungen lassen sich, ähnlich wie Eisenstahl, therm. vergüten u. erreichen 26 kg/qmm Streckgrenze, 40 kg/qmm Festigkeit u. 20% Dehnung. Die Entw. der vergütbaren Al-Gußlegierungen ist noch nicht so weit fortgeschritten; die einfach durch Zn u. Cu vergüteten Al-Legierungen gewähren im Mittel 15 kg Festigkeit u. 4% Dehnung, die Al-Cu-Legierung als Sandguß 26 kg Festigkeit bei 12% Dehnung. Nimmt man noch die hohe Korrosionsbeständigkeit solcher Leichtstähle mit hinzu, so ist eine große Reihe von Vorzügen für ihre konstruktive Verwendung gegeben, die nun im einzelnen besprochen werden. (Apparatebau **40**. 85—88 Bonn a. Rh.) SPLITTGERBER.

H. A. Huebotter, *Kolben aus Aluminiumlegierungen in Gasolin- und Ölmaschinen.* Al-Legierungen sind ein sehr geeignetes Material wegen ihrer hohen Leitfähigkeit u. niedrigen Wärmeabsorption aus heißen Gasen. Kolben aus Al-Legierungen, die 45 cm lichte Weite haben, werden jetzt für Ölmaschinen hergestellt, ebenso werden auch Kolben für kleine Gasolinmaschinen fabriziert, bei denen Stahlbänder im Al eingebettet sind. In den Kolben gegossene Nuten gestatten eine lineare Ausdehnung der Legierung ohne entsprechende Vergrößerung des Kolbendurchmessers. An Hand vieler Abb. werden weitere Einzelheiten besprochen. (Journ. Soc. automot. Engineers **22**. 325—30. Indianapolis, Butler Mfg. Co.) WILKE.

W. E. Ballard, *Nichteiserne Röhren.* Die nahtlosen runden Cu- u. Messingröhren, die mechan. Einrichtungen, die bei der Herst. solcher Röhren benutzt werden, u. die Beziehungen zwischen den benutzten Maschinen u. der Metallurgie der Prodd. werden behandelt u. zwar folgen nach einer Beschreibung des Herst.-Verf. die Anwendung der verschiedenen Dorne, die Anpassungsfähigkeit der Maschinen, das Ziehen im Pilgerschritt u. alle sonst wichtigen Punkte. (Metal Ind. [London] **32**. 332—33. 353—56.) WILKE.

Hans Bohner, *Zugfestigkeits- und Leitfähigkeitsänderung hartgezogener Drähte aus Kupfer, Bronze, Aluminium, Aludur u. Aldrey unter dem Einfluß kurzzeitiger Erwärmungen.*

Proben der genannten Metalle u. Legierungen wurden mit mehr oder weniger starken elektr. Strömen kurze Zeit belastet u. ihre Rekrystallisationsgeschwindigkeit durch Messung der Zugfestigkeit u. elektr. Leitfähigkeit beobachtet. Die Rekrystallisation geht bei entsprechend hohen Glühtempp. in Bruchteilen von Sekunden vor sich, falls der betreffende Werkstoff seine Nebenbestandteile bei allen Tempp. in fester Lösung hält; ferner bei solchen Legierungen, die zur Erreichung hoher Zugfestigkeiten hohe Vergütungstempp. benötigen. Die Versuchsergebnisse sind in Zahlentafeln, Kurvenbildern u. Schliffen veranschaulicht. (Ztschr. Metallkunde **20**. 132—41. Lautawerk.) LÜ.

Edmund R. Thews, *Über Phosphorbronzen.* Vf. beschreibt die Gewinnung u. die Eigg. des Phosphorkupfers, einer Legierung von Cu mit 10 oder 15% P, das als Vorlegierung für die P-Bronzen dient, u. seine Verwendung als Desoxydationsmittel. Dann werden die Nachteile des P, sowie der Einfluß der verschiedenen P-Gehalte, auch höherer, auf die mechan. Eigg. der Bronzen behandelt. Die verschiedenen Werte sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (Gießerei-Ztg. **25**. 213—20. Philadelphia.) LÜ.

M. Hansen, *Zur Kenntnis der Zinnbronzen.* Beim Abschrecken von Legierungen mit etwa 15—25% Sn von Tempp. oberhalb 520° beobachtet man häufig neben den zu erwartenden 2 Krystallarten eine 3. Krystallart, die in Form von grauvioletten Säumen an den Begrenzungen der α- u. γ-Krystalle bzw. α- u. β-Krystalle eingelagert ist. Die Ausbildung dieser Säume hängt in hohem Maße von der Abschreckgeschwindigkeit u. -temp. ab. Die Breite der Säume nimmt mit fallender Abschrecktemp. zu u. wird um so größer, je mehr sich die Abschrecktemp. 520° nähert. Bei gleicher Abschrecktemp. sind die Säume um so breiter, je langsamer die Abschreckung erfolgt. Große Wahrscheinlichkeit hat die Annahme, daß die grauvioletten Säume als ein Zwischenprod. des bei 520° aus dem γ- bzw. β-Mischkrystall gebildeten ($\alpha + \delta$)-Eutektoids anzusehen sind, d. h. als das Eutektoid in einer hochdispersen Form, die sich wie eine einzige Phase mit charakterist. Ätzeigg. verhält. Durch geeignete Abschreckbedingungen gelingt es, Übergangszustände zwischen den Säumen (eine Phase) u. dem Eutektoid (2 Phasen) zu erzeugen. Die Bldg. der Säume hängt also nicht mit der Umwandlung bei 587° zusammen u. ist nicht auf eine polymorphe Umwandlung der β-Krystallart zurückzuführen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 18—24. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) WILKE.

W. Köhler, *Einfluß der Korngröße von Messing und Bronze auf die Korrosionsfestigkeit in erhitzten Salz- und Säurelösungen.* Nach einer Übersicht über das Schrifttum wird über die an den Legierungen (72,3% Cu, 27,7% Zn) u. (70,7% Cu, 28,0% Zn, 1,2% Sn, 0,05% Pb) angestellten Verss. berichtet. Die Strukturverschiedenheit der hartgewalzten Vers.-Bänder von 3 mm Stärke u. 90 mm Breite mit homogenem α-Krystallgefüge wurde durch Glühen bei verschiedenen Tempp. erzielt. Die Werkstoffe wurden der mehrmonatigen Einw. wss., auf 80° erhitzter $^1/_{10}$-n. HCl, $^1/_{10}$-n. H_2SO_4, $^1/_{10}$-n. HNO_3 bzw. $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3 u. dest. W. ausgesetzt. Sie wurden vorher sorgfältig geschmirgelt, peinlichst poliert, mit A. gereinigt u. an Quarzhäkchen aufgehängt. Die Korrosionsfestigkeit der beiden Legierungen nimmt in den erhitzten Salz- u. Säurelsgg. bzw. in dest. W. mit fortschreitender Vers.-Dauer ab; nur bei der HNO_3 stellt sich verhältnismäßig rasch ein der Konz. entsprechender Gleichgewichtszustand ein. Die Legierung 70/29/1 verhält sich allgemein edler als die Legierung 70/30. Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Glühtemp. an. Die Glühbehandlung bei 750° bewirkt gegenüber dem Ausgangszustand (gewalzt, nicht geglüht) ein Ansteigen der Löslichkeitsziffern auf rund den 3-fachen Wert. Ein direkter einfacher funktionaler Zusammenhang zwischen der durch Glühbehandlung erzeugten verschiedenen Struktur u. der Korrosionsfestigkeit scheint nicht zu bestehen. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **32**. 229—36. Berlin, Bergmann-Elektrizitätswerke, A.-G.) WILKE.

G. L. Bailey, *Der Einfluß gelöster Gase auf die Güte von 70 : 30 Messingblöcken.* Es wurde untersucht, ob man Messingguß durch Behandlung des geschmolzenen Metalls mit verschiedenen Gasen vor dem Gießen undicht machen kann. Die Gase wurden im Tiegel durch das geschmolzene Metall geleitet u. dann verschiedene Gußstücke aus der gleichen Schmelze durch Gießen in Formen hergestellt, wobei die Erstarrungsgeschwindigkeiten variiert wurden. Schrumpfhohlräume wurden durch eine passende Gußform vermieden. Die mit Messing durchgeführten Unterss. zeigten, daß weder bei Behandlung mit H_2, SO_2, noch mit N_2 Hohlräume durch Gasentw. während des Erstarrens hervorgerufen werden können. Bei der Behandlung des Messings mit SO_2 trat eine Schwierigkeit auf, da das Gas mit dem Metall unter Bldg. einer Sulfid-

Oxyd-Verb. reagierte. Die rascher erstarrenden Messinggußstücke zeigten in diesem Falle eine größere Ungleichmäßigkeit, die aber nicht auf Gasentw. zurückzuführen ist. Beim Messing scheinen die gebildeten Oxyde u. Sulfide in der fl. Legierung unl. zu sein u. auf der Oberfläche zu schwimmen. Die größere Affinität des Zn im Messing zu O_2 u. die Unlöslichkeit des ZnO im Messing würden eine vollkommene Entfernung des O_2 aus dem Metall sichern. Die Analyse zeigte, daß nur sehr wenig S anwesend war. Danach sind die Hohlräume verschiedener Größe u. Verteilung, die häufig im Messingguß gefunden werden, auf mechan. Einschlüsse der Gase in der Gießform zurückzuführen. So kann man bei sehr tiefen Gießtempp. große Hohlräume von Lufteinschlüssen erzeugen, aber andererseits Messing bei Anwendung geeigneter Verff. schon bei 30° über der Liquiduslinie ohne Fehler vergießen. (Metal Ind. [London] **32**. 323—25. 351—52.) WILKE.

H. Meyer, *Die Anwendung der Metallographie zur Gütesteigerung der Erzeugung.* An Hand einiger Beispiele wird dargelegt, daß es ein Haupterfordernis geregelter Betriebsführung ist, die Veränderlichkeit des Werkstoffes u. die Gesetzmäßigkeiten, nach denen sie sich vollzieht, innerhalb des Verarbeitungsganges möglichst eingehend zu verfolgen. (Stahl u. Eisen **48**. 506—15. Hamborn.) WILKE.

O. Föppl, *Die Drehschwingungsprüfmaschine und die mit ihr feststellbaren Ergebnisse.* (Ztschr. Metallkunde **20**. 142—44. Braunschweig.) LÜDER.

G. Tammann und **A. Heinzel**, *Die Krystallitenorientierung gereckter und gestauchter Metalle und die krystallographische Deutung der Gleitvorgänge beim Recken, Stauchen und Walzen von Metallen.* (Vgl. auch C. **1928**. I. 794.) Die Krystallitenorientierung in gereckten Stählen u. gestauchten Würfeln kann man durch Best. des maximalen Schimmers auf geätzten Metallflächen ermitteln. Die Krystallitenorientierung bei hohen Zieh-, Stauch- u. Walzgraden stimmt mit der auf röntgenometr. Wege bestimmten überein. Der Vorteil der Verff. des maximalen Schimmers besteht darin, daß die Best. der Änderung der Krystallitenorientierung für größere Bezirke möglich ist. Nimmt man an, daß sich die Orientierung der Krystallite so ändert, daß beim Recken eine höchste Schubkomponente auf die Gleitebene wirkt, beim Stauchen eine höchste Druckkomponente, so läßt sich hieraus die Endlage der Krystallite zur Fließrichtung ableiten. Der Walzvorgang ähnelt im ersten Walzabschnitt der Änderung der Krystallitenorientierung beim Recken, im zweiten Abschnitt der beim Stauchen. (Arch. Eisenhüttenwesen **1**. 663—67. Univ. Göttingen.) WILKE.

L. Rostosky, *Die Verwandtschaft der thermischen Verbindungsarbeiten Löten und Schweißen.* Es werden die beim Löten auftretenden 3 Arten der Diffusion des Lotes in das Lotobjekt erörtert, die Fragen der therm. Nachbehandlung der Lötstelle u. des Lotschmelzpunktes behandelt, u. die Grenzen zwischen den Arbeitsverff. des Lötens u. des autogenen Schweißens, die in der Praxis öfter verwischt werden, nach metallograph. Gesichtspunkten eindeutig gezogen. (Schmelzschweißung **7**. 49—52. Berlin.) LÜ.

D. H. Deyoe, *Das Schweißen von Rohren und andere neueste Fortschritte im Schweißen.* Es werden behandelt: Lichtbogenschweißung mit atomist. H_2, mit Lichtbogen geschweißte Eisenbahnmetallschwellen, metallurg. Unters. der Stahlplatte u. des Elektrodenmaterials, Ersatz von Gußstücken durch geschweißte Stahlplatten u. Rohrschweißung. Einige Abb. ergänzen die Arbeit. (Journ. New England Water Works Assoc. **42**. 25—32. General Electric Co., Schenectady [N. Y.].) WILKE.

Le Roy Edwards, *Das Schweißen von Rohrleitungen mit Sauerstoffacetylen.* Die mit Abb. reich versehene Abhandlung bespricht den heutigen Stand, u. zwar unter anderem Vorbereitung, Material, Geraderichten des Rohres, Herablassen in den Graben, Unters., Kenntlichmachung usw. (Journ. New England Water Works Assoc. **42**. 3 bis 20. Air Reduction SALES Co., New York.) WILKE.

James Silberstein, *Kupferschweißung.* Für Schweißstücke, die mechan. Beanspruchungen ausgesetzt sind, nimmt man vorteilhafterweise desoxydiertes Cu, das überall hergestellt wird. In allen anderen Fällen genügt das übliche Cu. (Chem. metallurg. Engin. **35**. 180. Wilkensburg [Pa.].) WILKE.

C. A. Mc Cune, *Die Metallurgie des Schweißdrahtes.* Die Geeignetheit von Drähten zum Schweißen zeigt manchmal allein die „Flammenunters." an, die darin besteht, daß die Oberfläche des Drahtes mit einer kleinen O_2-Acetylenflamme niedergeschmolzen wird. Zum Schweißen ungeeigneter Draht „kocht" wild dabei auf, während im anderen Falle ein ruhiges Schmelzen eintritt. Eine bestimmte Zus. für den Draht vorzuschreiben, genügt allein nicht. Von einigen wird eine Erniedrigung des S-Gehalts von 0,045 auf

0,03 als wichtig erachtet. (Journ. New England Water Works Assoc. **42.** 33—35. American Chain Co., Bridgeport [Conn.].) WILKE.

R. Schneidewind, S. F. Urban und **R. C. Adams jr.**, *Der Einfluß von dreiwertigem Chrom und Eisen auf Chromsäurebäder.* Die Proben wurden bei 15, 25, 45, 60, 75 u. 85° chromiert u. dienten in einem Chromsäurebad als Kathoden, während als Anode ein Stahlbehälter von 7,5 cm Durchmesser u. 15 cm Höhe verwendet wurde. Der elektrolyt. Wirkungsgrad ist dabei Funktion des Logarithmus der Stromdichte. Der Zusatz oder die Anhäufung von dreiwertigem Cr u. Fe dürfte dieses Verhältnis nur wenig beeinflussen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **53.** 9 Seiten Sep.) KALPERS.

J. Hausen, *Die Tiefenwirkung galvanischer Bäder.* Vf. kennzeichnet die geltenden Anschauungen über die Streukraft u. Tiefenwrkg. galvan. Bäder u. die Faktoren, von denen sie abhängt. Am Beispiel der Cu-, Ni-, Zn- u. Cr-Bäder wird gezeigt, in welcher Weise u. in welchem Umfang diese Erkenntnisse zur Steigerung der Streukraft ausgewertet werden können. Entsprechend den verschiedenen Verhältnissen unterscheiden sich die Methoden zur Erhöhung der Streukraft durch Änderung der Badzus. oder der Arbeitsbedingungen in jedem einzelnen Fall. Daneben hängt das Maß der erzielbaren Streukraft von der Anordnung der Werkstücke u. der Anoden ab. Durch passende Ausbildung der Anoden ist dafür zu sorgen, daß die zu plattierenden Werkstücke möglichst gleichmäßig von der Anode umschlossen werden. (Metallbörse **18.** 33—34. 257 bis 258. 314—15. 483.) EISNER.

A. Thiel und **J. Eckell**, *Über Korrosionserscheinungen.* 12. Mitt. *Über den vermeintlichen Widerspruch zwischen der „katalytischen" Wirkung des Silbers bei der Auflösung des Zinks in Säuren und seiner Stellung in der Überspannungsreihe.* (10. vgl. C. **1927.** II. 2105; 11. vgl. Kohle u. Erz **24** [1927]. 849.) Das von STRAUMANIS (C. **1928.** I. 474) benutzte Verf. schafft keine eindeutigen Versuchsbedingungen, da mit Fremdmetallndd. gearbeitet wird, die auf dem sich lösenden Metall durch dessen freiwillige Rk. mit gel. Fremdmetallsalzen erzeugt werden. Im besonderen wird die Anomalie der „katalyt." Wrkg. des Ag bei den Verss. von STRAUMANIS behandelt. Ag vermag unter der Wrkg. eines ihm aufgezwungenen unedlen Potentials Zn-Metall aufzunehmen u. damit ein System von relativ hoher Überspannung zu bilden. Feinpulverig abgeschiedenes Ag, wie es STRAUMANIS benutzt hat, ist in besonders hohem Grade der Vergiftung durch Zn ausgesetzt. (Ztschr. physikal. Chem. **132.** 78—82. Marburg, Univ.) WILKE.

W. J. Sweeney, *Eine thermodynamische Untersuchung der grundlegenden Korrosionsreaktionen.* Die grundlegenden Korrosionsrkk. des Fe in Abwesenheit des O_2 u. das Fe-Ferroion-Wasserstoffion-H_2-Gleichgewicht werden besprochen. Aus einer krit. Literaturübersicht über die Löslichkeit von Fe u. $Fe(OH)_2$ werden ein Löslichkeitsprod. von $10^{-18,8}$ u. ein vorläufiger Wert von —120 920 Kalorien für die freie Energie der Bldg. von $Fe(OH)_2$ aus den Elementen erhalten. Aus diesem Wert folgt, daß eine kleine freie Energieabnahme beim Fe-Angriff durch W. stattfindet, um $Fe(OH)_2$ u. H_2 sogar in der Abwesenheit von O_2 zu bilden. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **53.** 11 Seiten Sep. Massachusetts Inst. of Technology.) WILKE.

Wilhelm van Wüllen Scholten, *Der Überzug auf Eisenelektroden bei Korrosionsversuchen.* Es sollte untersucht werden, ob $Fe(OH)_2$ u. $Fe(OH)_3$ eine feste Lsg. bilden oder nicht. Die Ergebnisse der Verss. deuten auf eine feste Lsg. hin. (Korrosion u. Metallschutz **4.** 73—74. Dresden.) WILKE.

Udylite G. m. b. H., *Cadmiumniederschläge als Rostschutz.* Polemik zwischen der Udylite G. m. b. H. u. den LANGBEIN-PFANHAUSER-Werken A. G. Erstere hebt, bezugnehmend auf die Veröffentlichung von PFANHAUSER (vgl. C. **1928.** I. 578) die Vorzüge ihres Rostschutzverf. hervor. Letztere behaupten, daß die Udylite G. m. b. H. im Gegensatz zu ihrem D. R. P. 379 365 mit löslichen Anoden u. geringen Stromdichten bei gewöhnlicher Temp. arbeitet, dieses D. R. P. nichts Neues bietet u. daß die so hergestellten Cd-Überzüge nach dem Vernickeln bei der Biegeprobe absplittern. (Chem.-Ztg. **52.** 292—93. Berlin W 8.) BERLITZER.

Evans Ore Reduction Co., Washington, übert. von: **George W. B. Evans**, Wilderneß, V. St. A., *Behandeln edelmetallhaltiger Erze.* Die Erze werden mit zerfallenem CaO, NH_4Cl u. NaCl gemischt u. die Mischungen in dichtschließenden elektr. oder in anderer Weise geheizten Öfen mit hocherhitztem H_2 unter Druck u. Rühren behandelt. Es werden Schwefel, As, Te u. andere Bestandteile entfernt, welche bei dem späteren

Amalgamieren, Cyanisieren u. dgl. schädlich wirken würden. (**A. P. 1 664 067** vom 13/8. 1926, ausg. 27/3. 1928.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Co., V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus Fe als Hauptbestandteil, 15—40%, vorzugsweise 20—30% Cr, 2—15%, vorzugsweise 6—12% Ni, je 0,7—3%, vorzugsweise 1—2,5% Si u. Mn u. höchstens 0,3% C. Die Legierungen lassen sich leicht zu Blechen auswalzen u. löten, sind sehr säurefest u. eignen sich gut zu Druckgefäßen. (**F. P. 635 581** vom 7/6. 1927, ausg. 19/3. 1928.) KÜHLING.

Werner Stauffer, Schweiz, *Herstellung von Gußeisen im Kuppelofen.* Das Schmelzbad enthält höchstens 30% Stahl, wenigstens 50% kohlenstoffarmes u. im übrigen gewöhnliches Gußeisen, Si u. Mn. Die Windgeschwindigkeit beträgt 80 bis 120 cm je Min. u. qm Ofenquerschnitt. Die Erzeugnisse sind sehr volumbeständig u. widerstandsfähig gegen korrodierende Einww. Die Volumbeständigkeit kann durch Zusatz von Cr u. W erhöht werden. (**F. P. 635 811** vom 11/6. 1927, ausg. 26/3. 1928. Schwz. Prior. 23/4. 1927.) KÜHLING.

Granular Iron Co., V. St. A., *Stahlerzeugung.* Das zur Stahlerzeugung dienende Fe wird, ganz oder teilweise, aus seinen Erzen in festem Zustande, d. h. nicht geschmolzen, gewonnen. Der mit derartigem Fe erzeugte Stahl ist wertvoller als Stahl, welcher mit aus Erzen ausgeschmolzenem Fe hergestellt worden ist. (**F. P. 635 692** vom 8/6. 1927, ausg. 22/3. 1928.) KÜHLING.

Pacific Coast Borax Co., New York, übert. von: **Karl J. Jacobi**, Roselle, V. St. A., *Hitzebehandlung von Stahllegierungen.* Die Legierungen werden in Bädern von Erdalkaliboraten erhitzt. Zweckmäßig beläßt man sie 9—10 Min. in einem etwa 1000° w. Bade von Calciumbiborat u. bringt sie dann in ein etwa 1250° w. Bad von neutralem Calciumborat, in welchem sie 3 Min. bleiben. Hierauf werden sie in ein etwa 550° w. Bad von Soda getaucht u. schließlich in Öl abgeschreckt. (**A. P. 1 664 175** vom 9/6. 1926, ausg. 27/3. 1928.) KÜHLING.

Hassenforderer & Cie., Frankreich, *Wiederbrauchbarmachen von Stahlwerkzeugen.* Die infolge Erhitzens unbrauchbar gewordenen Werkzeuge werden in eine schmelzfl. M. getaucht, welche besteht aus Talg, Fischlebertran, Kolophonium, Borax, Ruß, NaCl oder $NaNO_3$, Knochen u. Lederasche. (**F. P. 634 370** vom 14/5. 1927, ausg. 16/2. 1928.) KÜHLING.

Gewerkschaft Lutz III, Berlin, *Verhüttung von zinkhaltigen Eisenerzen, Schlacken u. dgl. mit erheblichem Zinkgehalt (etwa 2% und darüber).* (**D. R. P. 458 606** Kl. 40a vom 22/1. 1924, ausg. 14/4. 1928. — C. **1925**. II. 684.) KÜHLING.

Franz Bischitzky, Tschechoslowakei, *Trennen zinnhaltiger Legierungen und metallischer Mischungen.* Die z. B. Sn, Cu, Sb, Pb, Zn u. Fe enthaltenden Rohstoffe werden mit h. HCl behandelt, welche mit einem Katalysator, z. B. $CaCl_2$, vermischt worden ist. Die entstandenen Lsgg. werden vom ungel. Cu u. Sb h. filtriert, nach dem Abkühlen von ausgeschiedenem $PbCl_2$ von neuem filtriert u. das Filtrat zur Behandlung neuer Mengen der Rohstoffe benutzt. Nach genügender Anreicherung wird das wie oben gewonnene Filtrat vom $PbCl_2$ mit CaO oder Kreide gefällt, filtriert u. der Rückstand auf metall. Sn verarbeitet. Der mit HCl behandelte Rückstand wird zweckmäßig zeitweilig der freiwilligen oder durch Erhitzen, Zufuhr von O_2, O_3 o. dgl. unterstützten Oxydation durch die Luft überlassen. (**F. P. 635 034** vom 26/5. 1927, ausg. 5/3. 1928.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Döring**, Leverkusen), *Ausfällung (Zementation) von Kupfer* aus Cu enthaltenden Lsgg. durch Fe, gek. durch die Verwendung eines gasförmigen Rührmittels, das neben O_2 SO_2 in solcher Menge enthält, daß dadurch eine Wiederoxydation des gebildeten Kupfermetalls verhindert wird. — Ein brauchbares Rührmittel sind die Endgase des Schwefelsäurekontaktprozesses. (**D. R. P. 458 605** Kl. 40a vom 21/1. 1926, ausg. 16/4. 1928.) KÜHLING.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **William R. Veazey**, Cleveland, Heights, V. St. A., *Magnesiumlegierungen.* Die Legierungen enthalten neben Mg als Hauptbestandteil weniger als 1%, vorzugsweise einige Hundertstel bis Zehntel Prozente V. Die Legierungen besitzen die Leichtigkeit des Mg, sind aber hart u. zäh. Zur Herst. schm. man Mg unter einem es gegen Oxydation schützenden Flußmittel u. trägt die der gewünschten Legierung entsprechende Menge V_2O_5 ein, welche von Mg zu Metall reduziert wird, das sich mit dem nicht oxydierten Mg legiert. (**A. P. 1 663 963** vom 8/12. 1924, ausg. 27/3. 1928.) KÜHLING.

Soc. an. pour l'Industrie de l'Aluminium, Schweiz, *Reines Aluminium aus unreinem und Aluminiumlegierungen.* Das zu reinigende Metall wird als Anode eines schmelzfl. Elektrolytbades gegen einen als Kathode dienenden Kern aus geeignetem Stoff, z. B. reinem Al, geschaltet. Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung von Halogenalkali oder -erdalkali oder beiden u. einer Menge von $AlCl_3$, welche die Menge der übrigen Halogenverbb. übertrifft. Gegebenenfalls ist der Elektrolyt zu reinigen, z. B. durch eine vorläufige Elektrolyse mit anderen als den zur Hauptelektrolyse dienenden Kathoden oder dadurch, daß man ihn in geschmolzenem Zustande über metall. Al leitet. (**F. P. 635 541** vom 4/6. 1927, ausg. 17/3. 1928. D. Prior. 7/6. 1926.) KÜHLING.

Pierre Berthelemy und **Henri de Montby**, Frankreich, *Legierungen. Al, Mg* oder den Legierungen dieser Metalle werden *Cd* u. Mg zugefügt. Die Mitverwendung von Mg gestattet. dem Al u. seinen Legierungen beliebige Mengen Cd einzuverleiben u. es gleichmäßig im Al zu verteilen. Die Erzeugnisse werden von See- u. anderen salzhaltigen Wässern, von Sorelzement u. Hyposulfit nicht angegriffen. (**F. P. 634 751** vom 20/5. 1927, ausg. 25/2. 1928.) KÜHLING.

Società Metallurgica Giacomo Corradini, Italien, *Bronzen*, bestehend aus 50—60% Cu, 40—30% Zn, 0,25—1,5% Fe, 0,25—1,5% Pb, 2—6% Mn u. 2—6% Ni. Die Legierungen besitzen hohe Zugfestigkeit u. können k. u. h. bearbeitet werden. (**F. P. 635 540** vom 4/6. 1927, ausg. 17/3. 1928. It. Prior. 19/7. 1926.) KÜHLING.

Richard Walter, Deutschland, *Reinigen geschmolzener Metalle.* Die Reinigung erfolgt mittels Alkalicarbonate oder -chloride, deren Zersetzungsgeschwindigkeit durch Zusatz von 1—38% CaF_2 verringert worden ist. Die Erzeugnisse besitzen gleichmäßigeren u. dichteren Bau als die mittels fluoridfreier Alkaliverbb. gereinigten Metalle u. sind frei von Gaseinschlüssen u. inneren Spannungen. (**F. P. 634 436** vom 14/5. 1927, ausg. 17/2. 1928. D. Prior. 18/5. 1926.) KÜHLING.

Bohumil Jirotka, Berlin, *Herstellung von oxydischen Überzügen auf Magnesium* u. dessen Legierungen, 1. dad. gek., daß die Metallgegenstände in Abwesenheit von Mineralsäuren mit Salzen der Schwermetalle, insbesondere Sn u. Cr, zweckmäßig in der Wärme behandelt werden. — 2. dad. gek., daß den Bädern Salze des Al beigegeben werden. — 3. dad. gek., daß den neutralen Bädern die als Zusätze zu sauren Bädern bereits bekannten Alkalichromate beigegeben werden. — Es werden hell- bis dunkelgraue, gelbbraune u. andere Überzüge erhalten. (**D. R. P. 458 562** Kl. 48d vom 2/3. 1927, ausg. 13/4. 1928.) KÜHLING.

Arthur W. Huseman und **Thomas A. Leonard**, Chicago, V. St. A., *Teilweises Überziehen von Metall- und anderen Gegenständen mit Lacken, Emaillen o. dgl.* Die nicht zu lackierenden oder emaillierenden Teile des Gegenstandes werden mit tier. Leim überzogen, die Gegenstände getrocknet, an den nicht mit Leim bedeckten Stellen lackiert o. dgl. u. gebacken. Beim Lacken verwandelt sich der aufgebrachte Leim in eine weiße aufgeblähte M., welche sich leicht entfernen läßt. (**A. P. 1 664 034** vom 19/6. 1922, ausg. 27/3. 1928.) KÜHLING.

Elektro-Chrom-G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schutzüberzügen aus Chrom*, dad. gek., daß vor der Chromierung eine Zwischenschicht aus Cd oder Pb oder Zn auf dem zu schützenden Grundmetall hergestellt wird. — Korrosionen des Trägermetalls, besonders Fe, welche bei direkt aufgetragenen Chrombelägen infolge Rissigwerden des Belags auftreten können, werden vermieden. (**D. R. P. 458 632** Kl. 48b vom 9/8. 1924, ausg. 16/4. 1928.) KÜHLING.

Chrom-Industrie Max Wommer, Deutschland, *Elektrolytische Herstellung von Chrombelägen.* Den als Elektrolyten dienenden Lsgg. von CrO_3 oder (angesäuerten) Chromaten werden anorgan. Kolloide, vorzugsweise kolloide SiO_2 oder Silicate, wie Wasserglas, zugesetzt. Es werden fest haftende Chrombeläge erhalten, auch unter Verwendung geringerer u. größerer Stromstärken (bis 15 Amp. je qdcm), als sie bei Abwesenheit von Kolloiden brauchbar sind. (**F. P. 635 700** vom 9/6. 1927, ausg. 22/3. 1928. D. Prior. 7/12. 1926.) KÜHLING.

Harry Schmidt, Bückeburg, *Herstellung von kompakten Chromniederschlägen durch Schmelzflußelektrolyse*, dad. gek., daß die feuerfl., zu elektrolysierende Schmelze außer Erdalkaliverbb. oder Verbb. des Al, Mg, Zn oder Mn u. einer Chromverb. noch Borverbb. anderer Metalle, vorzugsweise der Alkalimetalle, enthält. — Es entsteht nur kompaktes, kein pulverförmiges Cr. (**D. R. P. 458 494** Kl. 40c vom 1/9. 1926, ausg. 12/4. 1928.) KÜHLING.

Chrom-Industrie Max Wommer, Deutschland, *Keramische Gefäße für Chrombäder.* Die Gefäße besitzen einen hohlen Rand, welcher durch über der Oberfläche der Bäder liegende Öffnungen mit dem Gefäßinnern in Verb. steht u. an ein Saugrohr angeschlossen ist. Aus den Bädern entwickelte schädliche Dämpfe usw. werden abgesaugt. (**F. P. 635 699** vom 9/6. 1927, ausg. 22/3. 1928. D. Prior. 9/6. 1926.) Kühl.

Eugène Paul Marius Gat und **Eugène Marie Louis Carrière**, Frankreich, *Metallüberzüge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Zwecks Herst. fest haftender Beläge wird das sorgfältig gereinigte Trägermetall kurze Zeit zur Kathode bei der Elektrolyse von Eisensalzlsgg., vorzugsweise schwefelsauren Lsgg. von $FeSO_4$, gemacht. Der entstandene dünne Eisenbelag, auf welchem die aufzutragenden Metalle, wie Ni, elektrolyt. oder in anderer Weise niedergeschlagen werden, schützt das Al bzw. seine Legierungen vor Oxydation. (**F. P. 635 002** vom 25/5. 1927, ausg. 5/3. 1928.) Kühling.

IX. Organische Präparate.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.* Das Verf. ist eine Erweiterung des Verf. des Hauptpatents, insofern als an Stelle von H_2 *aliphat. Alkohole*, deren *Ester* oder Gemische beider gemäß dem Verf. des E. P. 254 819; C. **1927**. I. 2948 zur Herst. sauerstoffhaltiger organ. Verbb. verwendet werden. — Das Verf. des E. P. 247 217; C. **1926**. II. 2113 soll nicht unter den Anspruch des Verf. fallen. (**E. P. 286 010** vom 18/8. 1926, ausg. 22/3. 1928. **Zus. zu E. P. 240 955; C. 1926. I. 2242.**) Ullrich.

E. J. du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Delaware), übert. von: **James Henry Cotton**, Toronto (Canada), *Reinigung von Äthern und anderen flüchtigen Substanzen*, insbesondere *Diäthyläther*, von den flüchtigen Verunreinigungen, wie Aldehyde, Ketone, Gase, A., CO, SO_2, Fuselöl u. a., durch Zusatz von W. u. Erhitzen unterhalb des Kp. unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder eines indifferenten Gases, wobei der Äther mit dem Gase verdampft u. dann in mehreren hintereinandergeschalteten Kühlern stufenweise derart gekühlt wird, daß zunächst das gereinigte Prod. u. im letzten Kühler die Verunreinigungen kondensiert werden. (**A. P. 1 507 337** vom 25/9. 1918, ausg. 2/9. 1924.) M. F. Müller.

Friedrich Scheuermann, Pforzheim, *Herstellung von alkoholfreiem Essigsäureäthylester*, dad. gek., daß man alkoholhaltigen Essigsäureäthylester, zweckmäßig im ununterbrochenen Betriebe, durch Extraktion mit verd. CH_3CO_2H von A. befreit u. fraktioniert abdest., worauf die im Destillationsrückstand verbliebene CH_3CO_2H mit dem A. des Waschwassers, zweckmäßig ebenfalls im ununterbrochenen Betriebe, zu neuen Mengen A.-haltigen Esters; zwecks weiterer Extraktion, verarbeitet werden. — Z. B. wird verd. 10%ig. CH_3CO_2H statt W. zum Auswaschen des A. aus einer vorhandenen Menge A.-haltigen Esters benutzt. Einerseits entsteht hierbei eine Esterfl., die wenig W. u. viel CH_3CO_2H enthält, aber frei von A. ist, u. andererseits eine alkoh., wss., mit Ester gesätt. u. mehr oder weniger CH_3CO_2H enthaltende Fl. Aus der ersten Fl. erhält man durch fraktionierte Dest. den völlig alkoholfreien Ester von 95—97% u. als Rückstand die im Ester gel. gewesene CH_3CO_2H in konz. Form (50—80%ig.). Aus dieser wird die für den weiteren Extraktionsprozeß notwendige A.-haltige Estermenge erzeugt. Beim Entgeisten der zweitgenannten alkoh.-wss., mit Ester gesätt. Fl. verestert sich die außerdem vorhandene CH_3CO_2H vollständig, u. man gewinnt aus ihr leicht eine zweite Menge A.-haltigen Esters, der ebenfalls zur Extraktion verwendet wird. Bei dem Verf. kommt man mit sehr viel weniger Dampf aus als bisher u. gewinnt den Ester in einer für viele Zwecke unmittelbar brauchbaren Reinheit. In einer Zeichnung ist eine für den ununterbrochenen Betrieb geeignete Vorr. dargestellt. (**D. R. P. 455 584** Kl. 12 o vom 25/12. 1924, ausg. 6/2. 1928.) Schottländer.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich (Seine), *Gewinnung von Glucose und Lävulose aus Traubensäften.* Die Glucose wird nach dem Abschleudern von dem noch anhaftenden Lävulosesirup durch Nachwaschen mit einer konz. Glucoselsg. befreit. Zur Gewinnung von glucosefreier Lävulose wird die Lävuloselsg. auf 42° Bé eingedickt, worauf eine zweite Krystallisation der noch vorhandenen Glucose stattfindet. Durch Behandlung mit Tierkohle wird ein weißes Prod. erhalten. (**F. P. 32 642** vom 17/4. 1926, ausg. 14/2. 1928. **Zus. zu F. P. 615 942; C. 1927. I. 2249.**) M. F. Müller.

Industrial Technics Corp., übert. von: **William C. Arsem**, Shenectady (New York), *Gewinnung von Lävulose* aus Pflanzenknollen, insbesondere aus *Georginen-*

knollen. Die gereinigten u. von der äußeren Haut befreiten Knollen werden ausgepreßt u. mit W. ausgelaugt. Der erhaltene Saft wird mit Ca-Hydroxyd u. $CaCl_2$-Lsg. neutralisiert u. durch Erhitzen auf 75° wird ein Teil der Verunreinigungen koaguliert u. filtriert. Die klare Lsg., die Inulin u. andere Kohlehydrate enthält, wird bei 100° mit Weinsäure hydrolysiert u. die Fl., die neben Lävulose Mineralsalze u. geringe Mengen organ. Substanzen enthält, wird dann im Vakuum bis zu 90% Lävulosegeh. eingedampft, u. nach dem Impfen mit Lävulosekrystallen krystallisiert die Lävulose aus. Vor dem Eindampfen wird zweckmäßig ein Teil der organ. Substanzen durch Zusatz von Pepsin, Trypsin, Bakterien, Schimmelpilzen usw. vergoren, u. auf diese Weise werden die unangenehmen Eiweißgeschmacksstoffe entfernt. Die Vergärung kann auch vor der Hydrolyse des Saftes stattfinden. (**A. PP. 1 663 233** u. **1 663 234** vom 31/1. 1927, ausg. 20/3. 1928.) M. F. Müller.

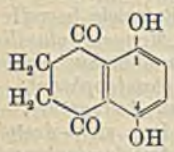
Max Bergmann (Miterfinder: **Ferdinand Stern**), Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von Acetylderivaten aus Aminoverbindungen*, wie aliphat. u. aromat. N-Basen, Aminoalkoholen, aliphat. u. aromat. Aminocarbonsäuren, Aminocarbonsäureestern, Aminosulfonsäuren, Polypeptiden, sowie von Alkylderivv. dieser Stoffe, soweit sie noch acetylierbare bas. Gruppen enthalten, mittels Keten, 1. dad. gek., daß man gasförmiges Keten in geringem Überschuß auf diese Körper in Ggw. OH-haltiger Stoffe oder OH-haltiger Lösungsmm. einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man Stoffe, die neben der acetylierbaren bas. Gruppe noch OH enthalten, in Ggw. oder in Abwesenheit anderer OH-haltiger Stoffe oder Lösungsmm. mit gasförmigem Keten behandelt, zum Zwecke einer selektiven Acetylierung der bas. Gruppe. — Gegenüber der üblichen Acetylierung mit Essigsäureanhydrid oder CH_3COCl ermöglicht das Verf. die Acetylierung von freien Aminocarbonsäuren, ohne weitergehende Veränderung der entstehenden N-Acetylderivv., sowie die teilweise Acetylierung von Aminoalkoholen u. Aminophenolen u. auch von mehrwertigen NH_2-Verbb. an der bzw. einer NH_2-Gruppe allein, u. liefert unmittelbar reine Prodd. in sehr guter Ausbeute. Z. B. leitet man in eine Lsg. von *Glucosaminhydrochlorid* in mit etwas W. verd. n. NaOH einen kontinuierlichen Strom von gasförmigem überschüssigen *Keten*, durch Überleiten von *Aceton*dampf über glühende Pt-Spiralen gewonnen, bis zur kongosauren Rk. der Lsg., dampft bei niederer Temp. im Vakuum ein u. trennt das entstandene *N-Acetylglucosamin* durch mehrmaliges Ausziehen mit absol. CH_3OH vom vorhandenen NaCl. — Weitere Beispiele betreffen die N-Acetylierung von: *Anilin* in wss. Suspension zu *Acetanilid*, — *Monomethylanilin* in verd. alkoh. Lsg. zu *Acetylmethylaminobenzol*, — *p-Aminophenol* in einer Suspension von 96%ig. A. zu *p-Acetylaminophenol* u. *o-Aminophenol* zu *o-Acetylaminophenol*, — *Glykokoll* bzw. seines Na-, Pyridin- oder Brucinsalzes in wss. Lsg. zu *Acetursäure*, — *Leucin* in wss. Lsg. zu *Acetylleucin*, — *p-Aminobenzoesäure* in wss. Lsg. zu *p-Acetylaminobenzolcarbonsäure*, — *sulfanilsaurem Na* in wss. Lsg. zu *p-Acetylaminobenzolsulfonsäure*, — *Glykokollester* in wss. Lsg. zu *Acetursäureäthylester*, — sowie *Methylamin* in 10%ig. wss. Lsg. zu *N-Methylacetamid*. (**D. R. P. 453 577** Kl. 12 o vom 21/7. 1925, ausg. 10/12. 1927.) Schottländer.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Wilhelm Schulenburg**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Camphen* durch Abspaltung von HCl aus *Pinenhydrochlorid* mittels Alkalimonoxyden. — Z. B. wird Pinenhydrochlorid mit einem Überschuß von *Natriummonoxyd* am Rückfluß solange erhitzt, bis der Kp. von 210° auf 158—160° gefallen ist; es wird noch einige Stdn. weiter erhitzt u. das gebildete *Camphen* alsdann bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck abdest. Das Camphen ist chlorfrei; die Ausbeute beträgt 90%. (**A. P. 1 663 569** vom 26/2. 1927, ausg. 27/3. 1928. D. Prior. 27/2. 1926.) Ullrich.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung von Menthol*, 1. dad. gek., daß man aus Menthanol-8 durch Erwärmen mit W. abspaltenden Mitteln das Δ,3-Menthen gewinnt, alsdann dieses durch Anlagerung von O mittels Benzoepersäure oder durch Erhitzen des durch Anlagerung von HClO erhaltenen Prod. mit HCl-abspaltenden Mitteln, wie Alkalihydroxyden, in Menthenoxyd überführt, worauf man dieses unmittelbar oder, nachdem man es durch aufeinanderfolgendes Erwärmen mit Alkali u. Säure in Menthon umgelagert hat, mit Hilfe der üblichen Reduktionsmittel, insbesondere mit Hilfe von H_2 in Ggw. von Katalysatoren, in Menthol überführt. — 2. dad. gek., daß man das Δ,3-Menthen mit in statu nascendi befindlicher HClO behandelt. — Bei der Darst. des Menthols aus dem durch Hydrierung von α-*Terpineol* leicht zugänglichen Menthanol-8 können Nebenprodd. nur in ganz geringem Maße gebildet werden. Z. B. wird *p-Menthanol-8* mit P_2O_5 unter Rückfluß ½ Stde. auf dem Sandbade erhitzt u.

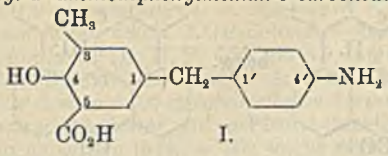
das vom Bodensatz abgegossene Öl dest., wobei nach einem ganz geringen Vorlauf *Δ,3-Menthen*, Kp. 166—168°, mit einer 85%ig. Ausbeute erhalten wird. In eine mit Eis gekühlte wss. Na_2CO_3-Lsg. wird dann unter Rühren solange Cl_2 eingeleitet, bis eine Probe mit $BaCl_2$ kaum noch einen Nd. von $BaCO_3$ gibt. Nach Rühren bis zum Verschwinden des Cl_2-Geruches u. Best. des HClO-Geh. trägt man in die Lsg. etwas mehr als die berechnete Menge des Menthens ein, rührt 2 Stdn., läßt längere Zeit stehen, gibt hierauf NaOH u. $Na_2S_2O_3$ zu u. dest. die Lsg. mit Wasserdampf. Das *Chlormenthol* wird mit gepulvertem KOH unter Rückfluß erhitzt u. liefert nach Dest. mit Wasserdampf *Menthenoxyd*, $Kp._{12}$ 75—80°, neben geringen Mengen *Menthon*, Kp. 200—210°. Löst man ersteres in CH_3OH u. versetzt mit kolloidalem Pd, so nimmt es in kurzer Zeit die theoret. Menge H_2 auf u. liefert nach Abdest. des CH_3OH, Lsg. des Rückstandes in Ä., Trocknen der äth. Lsg. u. Dest. *Menthol-3.* — Man kann auch *Menthanol-8* mit wasserfreier Oxalsäure 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzen, das Reaktionsprod. ausäthern, aus der getrockneten äth. Lsg. den Ä. entfernen u. das zurückbleibende Öl dest., wobei ebenfalls *Δ,3-Menthen* gewonnen wird, dieses in Chlf. lösen u. mit einer auf 0° abgekühlten, akt. O_2 enthaltenden $CHCl_3$-Lsg. von *Benzopersäure* vermischen. Nach gutem Verrühren u. mindestens 12-std. Stehenlassen, dest. man das Chlf. ab, macht alkal. u. bläst das Reaktionsprod. mit Wasserdampf ab. Durch Dest. unter 22—23 mm Druck erhält man reines *Menthenoxyd*, Kp. 87—88°. — Schließlich läßt sich dieses zunächst $^1/_2$ Stde. mit alkoh. NaOH unter Rückfluß erhitzen, das Reaktionsprod. mit Wasserdampf abtreiben, das abgehobene Öl mit konz. alkoh. HCl ebenfalls $^1/_2$ Stde. erhitzen u. nochmals mit Wasserdampf dest. Das so erhaltene *Menthon* gibt bei der Red. ebenfalls *Menthol.* (**D. R. P. 455 590** Kl. 12 o vom 5/10. 1924, ausg. 6/2. 1928.) Schottländer.

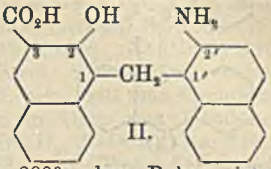
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Schirmacher** und **Karl Zahn**, Höchst a. M.), *Darstellung von Kondensationsprodukten aus kernhydroxylierten aromatischen Verbindungen*, darin bestehend, daß man *Bernsteinsäure* oder deren Anhydrid, Homologe oder Substitutionsprodd. u. solche kernhydroxylierten aromat. Verbb., die zu der OH-Gruppe mindestens je eine freie benachbarte o- u. m-Stellung enthalten, in Ggw. oder Abwesenheit anorgan. Salze mit $AlCl_3$ verschm. oder verbackt. — Man erhält so als Ausgangsstoffe für die Darst. pharmazeut. Präparate u. von Farbstoffen Verwendung findende, ringförmige hydrierte Oxyketone. So liefern Bernsteinsäureanhydrid u. *Hydrochinon* eine Verb. von der vermutlichen nebenst. Zus. Man erhitzt z. B. $AlCl_3$ mit NaCl unter Rühren auf 150—160°, bis zur Bldg. einer homogenen Schmelze, trägt dann ein Gemisch aus *Bernsteinsäureanhydrid* u. *Phenol* in mehreren Anteilen ein u. erhitzt unter Rühren 1 Stde. auf 200—210°. Die k. zerkleinerte Schmelze wird mit W. u. etwas HCl zers., das Kondensationsprod. abgesaugt, mit W. gewaschen u. getrocknet. Hellbraunes, in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner, in verd. Alkalien mit gelbbrauner, in organ. Lösungsmm. mit gelber Farbe l. Pulver. — Ähnliche Eigg. weist das Kondensationsprod. aus *m-Kresol* u. Bernsteinsäureanhydrid auf. — Kondensationsprod. aus Bernsteinsäureanhydrid u. Hydrochinon braunrotes Pulver, in konz. H_2SO_4 mit braunroter, beim Erhitzen in violettrot übergehender Farbe, in verd. Alkalien mit anfangs gelber, beim Erhitzen u. bei Luftzutritt über Grün in ein reines Kornblumenblau übergehender Farbe l., in organ. Lösungsmm. zwl. mit kirschroter Farbe. — Kondensationsprod. aus *Dibrombernsteinsäure* u. Hydrochinon braunschwarzes Pulver, in konz. H_2SO_4 mit schmutzigroter, in verd. Alkalien mit grüner, in Eg. mit himbeerroter Farbe l. — Kondensationsprod. aus Bernsteinsäureanhydrid u. *1,4-Dioxynaphthalin* braunschwarzes Pulver, in konz. H_2SO_4 mit braunschwarzer, in verd. NaOH mit gelbbrauner Farbe l. — Kondensationsprod. aus *Methylbernsteinsäure* u. Hydrochinon schwarzes Pulver, in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner, in verd. Alkalien mit gelbbrauner Farbe l. (**D. R. P. 454 762** Kl. 12 q vom 10/1. 1926, ausg. 16/1. 1928.) Schottländer.



J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Darstellung von freie Aminogruppen enthaltenden Diarylmethanderivaten*, darin bestehend, daß man ω-Chlormethylderivv. aromat. o-Oxycarbonsäuren oder die entsprechenden Oxymethylderivv. oder ihre Anhydride mit prim. Aminen der Benzol- oder Naphthalinreihe oder ihren Substitutionsprodd. mit unbesetzter p- oder o-Stellung kondensiert. — Die Verbb. sind in Na_2CO_3-Lsg. l., bilden mit Mineralsäuren Salze u. lassen sich diazotieren. Infolge der Ggw. einer beizenziehenden Gruppe in einem Arylkern sind sie besonders wertvoll als Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen. Z. B. wird *5,ω-Chlormethyl-2-oxy-3-methylbenzol-1-carbonsäure,*

$C_6H_2(CO_2H)^1\cdot(OH)^2\cdot(CH_3)^3\cdot(CH_2\cdot Cl)^5$ mit W. u. *Anilin* 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man läßt erkalten, macht Na_2CO_3-alkal., treibt das unveränderte Anilin mit Dampf ab, macht salzsauer, kocht auf, filtriert h. u. salzt aus der erkalteten Lsg. das *Hydrochlorid* der *4,4'-Aminobenzyl-1-oxy-2-methylbenzol-6-carbonsäure* oder *4-Oxy-3-methyl-4'-aminodiphenylmethan-5-carbonsäure* (I.) mit NaCl aus. Die aus ihm mit

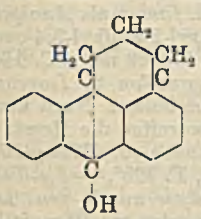




Na-Acetat erhältliche freie Base, farbloses, oberhalb 200° schm. Pulver, ist in W. unl. — Die aus der *5,ω-Chlormethyl-2-oxy-3-methylbenzol-1-carbonsäure* u. *Aminobenzol-m-sulfonsäure* erhältliche *4-Oxy-3-methyl-4'-amino-2'-sulfodiphenylmethan-5-carbonsäure* ist im Gegensatz zur Aminobenzol-m-sulfonsäure in k. W. swl., bildet ein ll. Na-Salz u. gibt mit $FeCl_3$ neutral eine blauviolette Färbung. — Erhitzt man die *1,ω-Chlormethylverb.* der *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* mit *β-Naphthylamin* u. W. 30 Stdn. unter Rückfluß, so geht sie in die *2-Oxy-2'-aminodinaphthylmethan-3-carbonsäure* (II.) über; schwach gelb gefärbtes, in W. unl., in Na_2CO_3-Lsg. l., in HCl unl. Pulver, die prim. NH_2-Gruppe läßt sich durch Nitrit nachweisen. (**D. R. P. 454 460** Kl. 12 q vom 29/1. 1926, ausg. 10/1. 1928.) Schottländer.

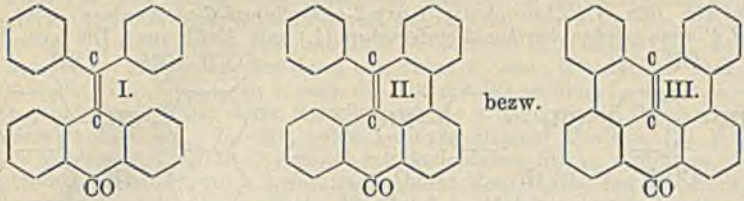
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Dinaphthylendioxyd*, darin bestehend, daß man 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl mit CuO oder das Cu-Salz des Dioxydinaphthyls für sich oder in Verdünnungsmitteln auf höhere Tempp. erhitzt. — Gegenüber bisherigen Verff. wird das Prod. so in techn. guten Ausbeuten erhalten. Z. B. wird das durch Einw. einer wss. Cu-Acetatlsg. auf eine Lsg. von *2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl* in 8%ig. NaOH erhältliche *Cu-Salz* des Dinaphthols während 1 Stde. vorsichtig auf 280—300° erhitzt. Nach Erkalten zieht man die Schmelze mit Chlf. aus, befreit die Lsg. durch NaOH vom unveränderten Dinaphthol, entfernt das Lösungsm. u. krystallisiert das *Dinaphthylendioxyd*, F. 342°, um. — Weitere Beispiele betreffen die Darst. des Dinaphthylendioxyds durch Erhitzen von freiem *2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl* mit CuO auf 290—300°, bzw. mit diesem u. Nitrobenzol 6 Stdn. zum Sieden. (**D. R. P. 454 700** Kl. 12 q vom 3/12. 1924, ausg. 14/1. 1928.) Schottländer.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kalischer**, Frankfurt und **Ernst Korten**, Fechenheim a. M.), *Darstellung eines Hydrierungsprodukts aus Benzanthron*, dad. gek., daß man Benzanthron bei Ggw. eines geeigneten Lösungsm. u. unter Zusatz eines Ni-haltigen Katalysators mit H_2 unter Druck bei Tempp. über 100° behandelt. — Während die Red. mit $Na_2S_2O_4$, Zn-Staub u. HJ + P zu Dihydrobenzanthron, Benzanthren u. Dihydrobenzanthren führt, erhält man auf katalyt. Wege ein Tetrahydroderiv. nebenst. Zus., das als Ausgangsstoff zur Herst. von Küpenfarbstoffen Verwendung findet. Z. B. wird in Dekahydronaphthalin verteiltes *Benzanthron* mit einem Ni-Katalysator versetzt u. in einem Autoklaven auf 120° erhitzt. Bei dieser Temp. wird nach Einpressen von H_2 unter 15—20 at Druck gehalten u. solange gerührt, bis die H_2-Aufnahme aufhört u. der auf 2 Moll. berechneten entspricht. Die Reaktionsmasse wird h. abfiltriert. Aus der klaren Lsg. scheidet sich das *Tetrahydrobenzanthron*, aus Monochlorbenzol oder Eg. Nadeln, F. 151—152°, ll. in NaOH mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe l., geht durch Methylierung in den *Methyläther*, weiße Blättchen, F. 105—106°, über, beim Erkalten ab. (**D. R. P. 453 578** Kl. 12 o vom 16/7. 1925, ausg. 10/12. 1927.) Schottländer.



I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Berthold Stein**, Elberfeld), *Darstellung eines Anthrachinonderivats*, dad. gek., daß man Diphenylmethylenanthron mit Kondensationsmitteln, wie $AlCl_3$, auf ca. 100—200° erhitzt. — Hierbei erfolgt keine Spaltung des *Diphenylmethylenanthrons* (I.), F. 195—197°, in konz. H_2SO_4 mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe l., bei der Oxydation *Anthrachinon* liefernd, sondern eine innere Kondensation zu einer *Verb.* der mutmaßlichen Zus. II. bzw. III. Z. B. trägt man in ein Gemisch von wasserfreiem, gepulvertem $AlCl_3$ u. gepulvertem NaCl bei 110° I. ein u. erhitzt kurze Zeit auf 120—130°, bis sämtliches I.

verschwunden ist, bzw. unterwirft ein inniges Gemenge von I. u. wasserfreiem $AlCl_3$ derselben Behandlung. Die k. u. zerkleinerte Schmelze wird mit HCl ausgekocht u. das zurückbleibende gelbbraune Harz aus Pyridin umkrystallisiert. Die *Verb.* II.



bzw. III., gelbe Nadeln, in Pyridin u. Chlorbenzol mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit violetter, beim Erhitzen über 150° nach bläulichrot mit gelber Fluorescenz umschlagender Farbe l., ist ein wertvoller Ausgangsstoff für *Anthrachinonfarbstoffe.* (**D. R. P. 454945** Kl. 12 o vom 23/12. 1924, ausg. 19/1. 1928.) Schottländer.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: **Maximilian Paul Schmidt** und **Otto Herrmann**), Biebrich a. Rh., *Darstellung von Hydrocarbazolsulfonsäuren*, darin bestehend, daß man Hydrazinsulfonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe mit hydrierten aromat. Ringketonen in wss. Lsg. kondensiert. — Die Prodd. finden als Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen sowie in der pharmazeut. Industrie Verwendung. Z. B. wird *2-Hydrazinonaphthalin-5-sulfonsäure* mit *Cyclohexanon* u. 10%ig. CH_3CO_2H unter zeitweiligem Schütteln ca. 1 Stde. auf 90—100° erhitzt. Man erhält unter Abspaltung von NH_3 sofort *Tetrahydropheno-1,2-naphthocarbazol-5-sulfonsäure*, Na-Salz perlmutterglänzende Blättchen. — Ebenso bildet das *Na-Salz* der durch Kondensation von *1-Hydrazinonaphthalin-5-sulfonsäure* in wss.-alkal. Lsg. mit *Cyclohexanon* erhaltenen *Tetrahydropheno-2,1-naphthocarbazol-5-sulfonsäure* Blättchen; geht beim Verschmelzen mit Ätzalkali in das *5-Oxy-2,1-tetrahydronaphthocarbazol*, F. 193°, über. — Analog gewinnt man aus: *Methylcyclohexanon* u. *1-Hydrazinonaphthalin-5-sulfonsäure* die *Methyltetrahydropheno-2,1-naphthocarbazol-5-sulfonsäure*, — *Phenylhydrazin-p-sulfonsäure* u. *Cyclohexanon* die *1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-6-sulfonsäure*, *Na-Salz*, Blättchen, zll. in reinem W., *Ba-Salz* flache Nadeln, zwl. in k., ll. in h. W., — sowie aus: *1-Hydrazinonaphthalin-5-sulfonsäure* u. *α-Ketotetrahydronaphthalin* die *3',4'-Dihydro-2,2'-dinaphtho-1,1'-carbazol-5-sulfonsäure*, Na-Salz mikroskop. Krystalle. (**D. R. P. 454759** Kl. 12 p vom 27/9. 1924, ausg. 16/1. 1928.) Schottländer.

Carl Mannich, Berlin-Steglitz, *Darstellung von Verbindungen der 1-Aryl-2-alkyl- und 1-Aryl-2-aralkyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolone mit Dialkyl- und Arylalkylbarbitursäuren*, dad. gek., daß man die Ausgangsstoffe im Verhältnis von 1 : 1 Mol. zusammenschm. oder Lsgg. der Ausgangsstoffe unter Verwendung eines Überschusses der leichter l. Komponente auskrystallisieren läßt. — Die Prodd. finden als *Analgetica* therapeut. Verwendung. (Bzgl. Herst. der 1-Aryl-2-alkyl- u. 1-Aryl-2-aralkyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolone vgl. E. P. 260577 usw., sowie D. R. P. 453369 usw.; C. **1928.** I. 2459.) Z. B. wird *1-Phenyl-2-methyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon* u. *Isopropylallylbarbitursäure* in h. W. gel. u. der langsamen Abkühlung überlassen. Nach kurzer Zeit fällt die *Verb.*, Nadeln, F. 141°, aus. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. der *Doppelverbb.* aus: *1-Phenyl-2-methyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon* u. *Phenyläthylbarbitursäure* aus äth. Lsg. der Komponenten erhalten, Prismen, F. 125°, — *1,p-Tolyl-2-äthyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon* u. *Isopropylallylbarbitursäure* aus h. wss. Lsg., Nadeln, F. 127°, — *1-Phenyl-2-benzyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon* u. *Phenyläthylbarbitursäure*, weißes, bei 64° schm. Pulver, durch Zusammenschmelzen der Komponenten, — sowie der *Doppelverb.* aus *1-Phenyl-2-methyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon* u. *Isopropylallylbarbitursäure*, ebenfalls durch Zusammenschmelzen der Ausgangsstoffe. (**D. R. P. 454697** Kl. 12p vom 17/1. 1926, ausg. 14/1. 1928.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky** und **Arthur Krause**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von N-Alkylderivaten der Pyrazolanthrone*, dad. gek., daß man Pyrazolanthrone in Ggw. saurer Kondensationsmittel mit Schwefelsäure- oder Arylsulfonsäurealkylestern oder mit Gemischen von Alkohol u. H_2SO_4 bei höheren Tempp. behandelt. — Z. B. trägt man in ein Gemisch von konz. H_2SO_4 u. *CH_3OH Pyrazolanthron* ein, erhitzt langsam auf 170° u. hält hierbei 3 Stdn., bis eine Probe der Schmelze beim Verd. mit W. einen in wss. Alkalihydroxydlsgg. nicht mehr l. Nd. liefert, gießt in W., saugt ab, kocht mit verd. NaOH aus u.

trocknet. Man erhält so das *N-Methylpyrazolanthron*, aus Monochlorbenzol gelbe Nadeln, F. 221—224°; liefert beim Verschmelzen mit alkoh. KOH einen roten Küpenfarbstoff. Dieselbe Verb. läßt sich auch durch 6-std. Erhitzen von *Pyrazolanthron* mit H_2SO_4 66° Bé., entwässerter H_3BO_3 u. *Dimethylsulfat* bzw. *Toluolsulfonsäuremethylester* auf 160° gewinnen. — Analog erhält man aus *5-Chlor-1,9-pyrazolanthron* das *5-Chlor-N-monomethyl-1,9-pyrazolanthron*, F. 225—227°. — Beim Ersatz des CH_3OH durch *A.* entsteht ein in der alkoh. KOH-Schmelze einen roten Küpenfarbstoff lieferndes *N-Äthylpyrazolanthron*. (**D. R. P. 454 760** Kl. 12p vom 14/1. 1926, ausg. 17/1. 1928.) Schottl.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von 1-Phenyl-2-methyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon*, dad. gek., daß man Cyclopentanoncarbonsäureäthylester auf α-Phenyl-β-methylhydrazin in Ggw. von Kondensationsmitteln einwirken läßt. — Als solche eignen sich $NaOC_2H_5$, $NaOCH_3$, $Na \cdot NH_2$. Z. B. werden *Cyclopentanoncarbonsäureäthylester*, Kp.$_{12}$ 108°, u. *α-Phenyl-β-methylhydrazin* miteinander gemischt. Das unter Ausscheidung von W. gebildete *Hydrazon* wird nach sorgfältigem Trocknen im Vakuum mit einer $NaOC_2H_5$-Lsg. versetzt, der A. im Vakuum abdest. u. der Rückstand 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wird in 10%ig. HCl gel., vom wenigen ungel. Öl abgetrennt u. das *1-Phenyl-2-methyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon*, aus W. prismat. Krystalle, wl. in W. u. Ä., ll. in A., Bzl. u. Säuren, mit der berechneten Menge NaOH-Lsg. ausgefällt. Das Prod. findet *therapeut.* Verwendung. (**Schwz. P. 122 466** vom 12/5. 1926, ausg. 16/9. 1927.) Schottl.

Leonhard Limpach, Erlangen, *Darstellung von 4-Oxy-2-methylchinolinen* durch rasches Erhitzen der Anfangskondensationsprodd. aus prim. aromat. Basen u. β-Ketosäureestern auf höhere Tempp. in Ggw. oder in Abwesenheit von Kondensationsmitteln, 1. dad. gek., daß man die Kondensation in Ggw. indifferenter Verdünnungsmittel vor sich gehen läßt. — 2. dad. gek., daß man das Anfangskondensationsprod. aus prim. aromat. Base u. β-Ketosäureester in die auf die Reaktionstemp. erhitzte u. auf dieser Temp. gehaltene Verdünnungsfl. einträgt. — Durch die Ggw. der indifferenten Verdünnungsmittel wird die Ausbeute an Chinolinderivv. bis über 90% der Theorie gesteigert, während ohne Verdünnungsmittel nur Ausbeuten bis zu 30% der Theorie erhalten werden konnten. Z. B. wird *Anilin* mit *Acetessigsäureäthyl(methyl)ester* bei 15° zusammengebracht u. mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach Abscheidung des gebildeten W. trägt man den entstandenen *Phenylaminocrotonsäureäthyl(methyl)ester* in auf 260—280° erhitztes Paraffinöl ein u. erhitzt das Ganze noch 15—20 Minn. auf 240—250°. Nach Beendigung der Alkoholabspaltung läßt man die M. erkalten, trennt das krystallin. abgeschiedene *4-Oxy-2-methylchinolin* vom Paraffin u. krystallisiert es aus sd. W. um. Ausbeute 90—95% der Theorie. — In ähnlicher Weise erhält man aus *4-Äthoxy-1-aminobenzol* u. *Acetessigsäurealkylester* über den *β,4-Äthoxyphenylaminocrotonsäurealkylester* das *6-Äthoxy-4-oxy-2-methylchinolin* (p-Äthoxy-γ-oxychinaldin), aus W. oder CH_3OH Krystalle, — sowie aus *α-Naphthylamin* u. *Acetessigsäurealkylester* über den *α-Naphthylaminocrotonsäurealkylester* das *α-Naphtho-4-oxy-2-methylchinolin* (α-Naphtho-γ-oxychinaldin), F. über 300°, in Ausbeuten von je über 90% der Theorie. (**D. R. P. 455 387** Kl. 12p vom 17/2. 1926, ausg. 1/2. 1928.) Schottländer.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

J. Besse, *Farbstoffe und Färberei.* Vf. gibt eine ausführliche Übersicht über natürliche u. künstliche Farbstoffe u. ihre Anwendung in der Lederfärberei. (Cuir techn. **19**. 359—62. 386—88. 411—15.) Stather.

—, *Ein neuer Schnell-Trocken-Apparat für Farbenpasten.* Beschreibung u. Zeichnung eines von der Fa. Friedr. Haas, Lenner, gebauten Schnelltrockenapparates in 2 Ausführungen, für einzeln einzuschiebende Horden oder für Hordenwagen. Er besteht aus mehreren, nebeneinandergereihten Trockenkammern u. zwischengebauten Heizkammern. Er soll bei einer Grundfläche von 7,5 qm stündlich 50—60 kg W. aus Farbpasten von 60—80% Feuchtigkeitsgeh. verdampfen u. 1,5—2,3 kg trockenen Dampf für 1 kg zu verdunstendes W. gebrauchen bei einem Kraftbedarf von 3 PS. (Chem.-Ztg. **52**. 291.) Berlitzer.

K. Würth, *Normen für nicht absetzende Mennige.* Krit. Ausführungen über die in England aufgestellten Normen für nicht absetzende bzw. nicht eindickende Mennige. Vf. bemerkt, daß, soweit die Kürze der engl. Vorschriften nicht durch Mangel an Genauigkeit erkauft ist, sie als Richtlinien für deutsche Normen sehr gute Dienste leisten können. (Farben-Ztg. **33**. 1787. Schlebusch [Rhld.].) König.

Johannes Scheiber, *Über die Bedeutung der negativen Katalyse für den Aufbau von Schutzanstrichen.* (Korrosion u. Metallschutz **4**. 82—86. — C. **1928**. I. 753.) WIL.

British Dyestuffs Corp., Ltd., A. Shepherdson und **E. Chapman**, Manchester, *Wasserfarben u. dgl.* werden mit Sulfonsäuren des Formaldehyds, Naphthalins oder von Formaldehyd-Phenol-Kondensationsprodd., Alkylnaphthalinsulfosäuren usw. in Mengen von 0,1—1% versetzt. (**E. P. 285 929** vom 26/8. 1926, ausg. 22/3. 1928.) KAUSCH.

Katsuji Tanasawa Japan, *Bemustern von Metallplatten.* Die auf beide Seiten der Metallplatte in übereinstimmender Weise aufzubringenden Muster werden auf eine lithograph. Druckplatte übertragen, die Druckfarbe aufgebracht u. das Muster durch Preßdruck auf ein oder zwei Kautschukblätter übertragen. Die zu bemusternde Metallplatte wird zwischen Druck- u. Kautschukplatte oder zwischen die beiden Kautschukplatten geschaltet u. ein starker Druck auf das System ausgeübt, wobei die Druckfarbe zum Teil auf das Metall übergeht. Die Metallplatte wird nun mit Asphaltpulver eingestäubt u. dann Klopfwrkgg. ausgesetzt, um die nicht mit Druckfarbe bedeckten Teile wieder vom Asphalt zu befreien. Der anhaftende Asphalt wird zum Schmelzen erhitzt; er schützt beim nachfolgenden Eintauchen in Beizfll. die zu bemusternden Teile der Platte. (**F. P. 635 046** vom 25/5. 1927, ausg. 5/3. 1928.) KÜHLING.

Otto Reitmair, Lang Enzersdorf bei Wien, *Erhöhung der Feinheit von gemahlenen Produkten*, insbesondere von *Mineralfarben*, ausgehend von einem Rohprod. mit wenigstens 3% $CaCO_3$, durch Behandlung des gemahlenen Prod. mit soviel verd. Säure, z. B. H_2SO_4 von 20° Bé, als dem Geh. an $CaCO_3$ entspricht. Dadurch werden die Teilchen noch weiter aufgelockert u. beim darauffolgenden Vermahlen wird ein Prod. von feinster Beschaffenheit erhalten. (**A. P. 1 501 865** vom 30/10. 1923, ausg. 15/7. 1924.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Zur Farblackbereitung geeignete Verbindungen.* Die bei der Rk. von Wolframaten, Molybdaten u. Phosphaten entstehenden komplexen Säuren $24(WO_3 + MoO_3)P_2O_5 \cdot 3H_2O$ u. $18(WO_3 + MoO_3) \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ werden mittels SO_2, Bisulfit, Hydrosulfit o. dgl. reduziert u. die Erzeugnisse gegebenenfalls mittels NH_3 oder anderer geeigneter Mittel getrennt. (**F. P. 634 884** vom 23/5. 1927, ausg. 1/3. 1928. D. Prior. 14/7. 1926.) KÜHLING.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

J. R. Hosking, *Das ätherische Öl von Agathis Australis.* Vf. untersucht das in den Blättern von Agathis australis (Kauri-pine), eines Baumes auf Neuseeland, enthaltene äther. Öl. Das durch Wasserdest. aus Blättern u. Zweigspitzen (im Dez. bis Febr. gesammelt) gewonnene, getrocknete Öl zeigt folgende Konstanten: $d^{25}_4 = 0{,}9340$, $n^{25}_D = 1{,}4952$, $[\alpha]^{25}_{5461} = +24{,}41°$, SZ. 0,39, EZ. 3,82—3,90, EZ. des acetylierten Öls 15,9. Nach Abtrennen der Säuren, offenbar Harzsäuren, durch NaOH wurde das Öl mit Bisulfitlsg. ausgeschüttelt u. nach Zerlegung der Bisulfitverb. ein gelbes Öl vom $Kp._{757}$ 202—205°, $n_D^{18} = 1{,}4511$ erhalten, in dem *Citronellal* (ca. 0,2%) nachgewiesen wurde. Bei der Dest. des Öls wurde aus den verschiedenen Fraktionen von 155—170° isoliert: *d-α-Pinen* (64%), *l-Cadinen* (7%), *d-Borneol* (3,2%), *Bornylacetat* (1,4%), *d-Limonen* u. *Dipenten* 1,0%, *d-Camphen* 0,7%, *Cineol* 0,6%. Aus den höhersd. Fraktionen 170—190° u. über 190°, die tief azurblau gefärbt waren, wurde nach nochmaliger Dest. ein hochviscoses, hellblaues Öl, $Kp._{10}$ 186—188°, $d^{25}_{25} = 0{,}9836$, $n_D^{25} = 1{,}5226$, $\alpha^{25}_{5461} = -33{,}6°$, gewonnen, welches noch Sauerstoff als Verunreinigung enthielt, der durch Dest. über Na entfernt wurde. Das nunmehr wasserklare Destillat war ein einheitliches Diterpen $C_{20}H_{32}$, welchem Vf. den Namen *Kauren* beilegt. Es wurde über sein Hydrochlorid gereinigt u. daraus regeneriert. *Kauren*, $C_{20}H_{32}$, aus Chlf. u. Methylalkohol strahlenförmig zu Büscheln gruppierte Tafeln, F. 57—58°, $Kp._{10}$ 184—186°, $d^{60}_4 = 0{,}9631$, $n_D^{60} = 1{,}5132$, $\alpha^{25}_{5461} = \pm 0°$ (in Chlf.-Lsg.). *Kauren* ist im Öl zu 13% enthalten. *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{33}Cl$, aus einem Gemisch von Methylalkohol u. Chlf. glänzende Täfelchen, F. 110—111°. Das Winteröl (Blätter im Juni gesammelt) zeigte folgende Konstanten: $d^{25}_4 = 0{,}9210$, $n_D^{25} = 1{,}4783$, $\alpha^{25}_{5461} = +33{,}5°$. Es enthielt: *d-α-Pinen* (75%), l-Cadinen (3,5%), *Kauren* (6%). (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 578—84. Auckland, Neuseeland, Univ.) FIEDLER.

John Allan, C. T. Bennett, S. W. Bradley, E. Theodore Brewis, L. E. Campbell, Thos. H. Durrans, T. W. Harrison, Ernest J. Parry, C. Edward Sage,

M. S. Salamon und **W. H. Simmons**, *Bericht des Unterausschusses über ätherische Öle des ständigen Ausschusses über die Einheitlichkeit analytischer Verfahren. Zwischenbericht über die Bestimmung acetylierbarer Bestandteile ätherischer Öle.* Es werden je ein Verf. für die Acetylierung u. für die Hydrolyse genau angegeben u. zur genauen Nachachtung empfohlen, da selbst unbedeutende Abweichungen bei der Ausführung erhebliche Unterschiede bei den Ergebnissen veranlassen können. (Analyst **53**. 214 bis 215.) RÜHLE.

R. Ernest Meyer, *Beziehungen zwischen Löslichkeit und Alkoholgehalt im Handelsgeraniol.* Statt einer exakten Kontrolle des Geraniols durch Alkoholbest. (Gehalt an $C_{10}H_{18}O$) genügt häufig eine einfache Löslichkeitsprüfung mit 50%ig. A. 1 ccm Geraniol + 15 ccm 50%ig. A. (Gew.-% ?) werden gut durchgemischt; die Temp., bei der das Gemisch gerade klar bzw. trübe wird, ist charakterist. Reine Handelsgeraniole (mit 93—97% $C_{10}H_{18}O$, wenig Citronellol, frei von Sesquiterpenen) zeigen bei dieser Probe $\leqq 20^0$ ($\pm 1/3^0$); $d^{15}_{15} = 0{,}875$—$0{,}886$. 100%ig. Geraniol, das im Handel nicht vorkommt, hat $d^{15}_{15} = 0{,}884$—$0{,}886$. (Dtsch. Parfümericztg. **14**. 188—89.) RIETZ.

John Allan, C. T. Bennett, S. W. Bradley, E. Theodore Brewis, L. E. Campbell, Thos. H. Durrans, T. W. Harrison, Ernest J. Parry, C. Edward Sage, M. S. Salamon und **W. H. Simmons**, *Die Bestimmung von Phenolen in ätherischen Ölen.* Es handelt sich um die Best. von Phenolen in Ajowanöl, Bayöl, Zimtblattöl, Nelkenöl, Origanumöl, Pimentöl u. Thymianöl, die im allgemeinen durch Ausschütteln des Öles mit KOH-Lsg. u. Ablesen des nicht gel. Teiles besteht. Vff. haben das Verf. durchgearbeitet u. den Arbeitsgang genau festgelegt, da selbst kleine Abweichungen erhebliche Unterschiede in den Ergebnissen bedingen können. Zum Ausschütteln dient am besten 5%ig. KOH-Lsg.; es erfolgt am besten in der Kälte. Die für den Schüttelapp. angegebenen Maße sind möglichst einzuhalten. (Analyst **53**. 215—16.) RÜHLE.

J. Reilly und **P. J. Drumm**, *Bestimmung von Carvon in Dillöl.* Vff. empfehlen seine Best. als Semicarbazon; reines *Carvon* erhielten sie über die Krystallverb. mit H_2S. 2 g Carvon in A. gel. (50 ccm) gibt man zu einer Lsg. von 2,25 g Semicarbazidhydrochlorid (KAHLBAUM) in 10 ccm W.; zu dem gekühlten Gemische gibt man 2 g geschm. Na-Acetat, gel. in 12 ccm W. u. läßt bei Zimmertemp. etwa 24 Stdn. stehen, wonach fast alles Semicarbazon auskrystallisiert ist; man gibt noch W. zu bis die Lsg. 350 ccm beträgt; das nach kurzer Zeit ausgefallene Semicarbazon kann man dann sammeln u. im Vakuum trocknen. Das rohe Semicarbazon des Carvons hat F. 140 bis 142°, seine Löslichkeit in einem Gemische von 300 ccm W. u. 50 ccm A. beträgt 0,12 g. Die Best. des Carvons in Dillöl erfolgt in gleicher Art u. Weise. Man gibt zu einer gekühlten Lsg. von 6 g salzsaurem Semicarbazid in 15 ccm W. eine Lsg. von 10 g Dillöl in 120 ccm A. u. darauf eine Lsg. von 6 g geschm. Na-Acetat in 10 ccm h. W. Nach 24 Stdn. hat sich das meiste Semicarbazon abgeschieden; man verd. die Lsg. auf 840 ccm mit W., sammelt den Nd. nach kurzer Zeit u. trocknet ihn im Vakuum über H_2SO_4. Es werden auf diese Art etwa 97% des vorhandenen Carvons gefunden. Da das erhaltene Semicarbazon rein war, so ist anzunehmen, daß *Carvon* das einzige Keton des Dillöles ist. (Analyst **53**. 209—11.) RÜHLE.

—, *Pharmazeutische Prüfung von Santelölen des Handels.* Beschreibung von Stammpflanzen u. Herkunft der verschiedenen Handelsöle. Der wertbestimmende Bestandteil ist das *Santalol.* Zu seiner Best. werden 10 g Öl mit 10 g Essigsäureanhydrid u. 5 g entwässertem Na-Acetat 1 Stde. lang unter eingeschliffenem Rückflußkühler gekocht. Rk.-Prod. in W. gießen, nach dem Erkalten mehrfach mit W. waschen, mit Na_2SO_4 entwässern u. 5 g mit 40 ccm n. alkoh. KOH verseifen. Rücktitrieren mit n. HCl gegen Phenolphthalein. Berechnung: $\frac{A \cdot 222}{m - (A \cdot 0{,}042)} = S$, wobei A = ccm KOH-Verbrauch, m = Einwage. — 5 Handelsöle hatten $D._{15}$ 0,975 bis 0,980, Löslichkeit in 70%ig. A. bei 20° in 5—7 Teilen. Eine Probe löste sich noch nicht in 10 Teilen. SZ. 1,37—1,62 für n. Öl, 1,70—1,85 für verfälschtes Öl, VZ. 6,90 bis 8,15 (n.), 5,70 bzw. 90,64 (verfälscht), Acetylzahl 192—198 (n.), 68—78 (verfälscht), Santolol 88,7—91,2 (n.), 31,2 bzw. 35,8 (verfälscht). Als Verfälschungsmittel kommen vor allem Ricinusöl u. Vaselinöl in Frage. Unverfälschte Öle sollen mit konz. H_2SO_4 lebhaft rot, später rotbraun werden, mit konz. HNO_3 orange, mit konz. HCl kräftig gelb, mit Essigsäureanhydrid + 1 Tropfen konz. H_2SO_4 rotviolett, mit OBERMEYERS Reagens orange, mit FRÖHDES Reagens rotviolett. Jod reagiert nicht, Phenol in Santelöl gel. u. mit konz. HNO_3 überschichtet, gibt orangeroten Ring. (Giorn. Farmac. Chim. **77**. Nr. 3. 4—15. Casale.) GRIMME.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Hermann Gutherz, *Die türkische Zuckerindustrie.* Zusammenfassende Darst. der Anfänge der türk. Zuckerindustrie, der Schwierigkeiten, die sie zu überwinden hat, u. ihrer Ausdehnungsmöglichkeiten. (Ztrbl. Zuckerind. **36.** 440—43.) RÜHLE.

Karl Schiebl, *Energiewirtschaft in der Zuckerindustrie.* Betriebstechn. Betrachtungen. (Wärme **51.** 244—47.) RÜHLE.

F. O. Boyer, *Schmierung in Zuckerfabriken.* Zusammenfassende Erörterung der Eigg. u. Anwendungen von Schmiermitteln. (Sugar **30.** 152—53.) RÜHLE.

Rudolf E. Grotkass, *Fragmente zur Geschichte des Rübensamens und der Rübenzucht.* Geschichtliche Darst. der Zucht des Rübensamens u. der Zuckerrübe u. des Standes der wissenschaftlichen Erkenntnisse um die Wende des 18. u. 19. Jahrhunderts, also zur Zeit ACHARDs. (Ztrbl. Zuckerind. **35.** 359—61. 392—93.) RÜHLE.

F. Chmela, Jar. Šimon und **F. Mikolášek**, *Vergleichende Versuche mit verschiedener Standweite der Rübenpflanzen in Mähren in den Jahren 1924 und 1925 und Übersicht der Ergebnisse in den Jahren 1922 und 1925.* Die Verss. werden nach Anstellung u. Ergebnissen eingehend erörtert. Es zeigt sich, daß für die mährischen Rübengebiete mit reichen Böden die bisher schon übliche Reihenweite von 40 bis 45 cm am günstigsten ist, während trockeneren u. ärmeren Böden eine Reihenweite von 45—50 cm entspricht. Die Vereinzelung auf 25—30 cm war am günstigsten. Auf von Schädlingen stark verseuchten Böden bleibt die dichte Aussaat vorteilhafter. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **51.** 697—706. 709—24.) RÜHLE.

L. Feuilherade, *Stärke in Ubazuckerrohr.* Stärke ist in Zuckerrohr allgemein vorhanden, ist aber, wenn die Pflanze auf der höchsten Entw. angekommen ist, verschwunden. Anders ist dies aber beim Ubarohre, das auch im Reifezustande zwischen den Fasern eingebettet Stärke in wechselnder Menge enthält. Dieser Geh. an Stärke wird, wie durch Verss. festgestellt worden ist, allein bedingt durch die Ggw. von CaO oder von Säure im Boden. Die Reinheit sowohl als auch das Alter des Rohres oder der Glucosequotient haben keine Beziehung zum Vork. der Stärke. Stärke findet sich in allen Säften der Fabrik, selbst im fertigen Zucker; in der Melasse erscheint sie als Dextrin. Die Ggw. von Stärke wirkt äußerst störend für die Verarbeitung des Rohres u. schädigend für die Ausbeute an Zucker. (Sugar **30.** 168—69.) RÜHLE.

Shuichiro Ochi, *Chlor zum Raffinieren von Zucker.* Vf. empfiehlt die Verwendung von Cl in Verb. mit aktivierter Kohle zum Klären u. Bleichen von Zuckersäften aus Zuckerrohr u. Zuckerrüben, was an sich nichts neues in der Raffination des Zuckers ist, aber völlig außer Gebrauch u. dadurch in Vergessenheit gekommen ist. (Sugar **30.** 162—63.) RÜHLE.

Karl Fähmel, *Die Verwendung von überhitztem Dampf in Verdampfapparaten.* Zusammenfassende Betrachtung an Hand eigener Betriebserfahrungen bei Gelegenheit eines Vortrages. (Ztrbl. Zuckerind. **36.** 439—40.) RÜHLE.

Svetozar Jankovic, *Über den Einfluß einiger Faktoren auf die Bildung der Fuselöle bei der Vergärung von Melassen.* (Vgl. C. **1928.** I. 599.) Vf. gelangte auf Grund seiner Verss. zu dem Ergebnis, daß man durch entsprechende Auswahl der Verhältnisse für die Tätigkeit der Hefe, hinsichtlich Konz. der Melasselsg., Temp., Säuregrad u. Hefeaussaat, die Menge der Fuselölausbeute erhöhen oder erniedrigen kann. (Ztschr. Spiritusind. **51.** 105—06.) RÜHLE.

Louis Baissac, *Wasserstoffionkonzentration.* Zusammenfassende Besprechung des Wesens der p_H u. ihrer Verwendbarkeit im Laboratorium für den Zuckerfabrikschemiker. (Sugar **30.** 169—72.) RÜHLE.

Sidney F. Sherwood, *Die Verwendung des Refraktometers bei der Analyse einzelner Zuckerrüben.* Der gesamte refraktometr. Trockenrückstand des Saftes sehr kleiner Proben Pülpe von Zuckerrüben kann zufriedenstellend bestimmt werden, indem man die Pülpe mit den Fingern ausquetscht u. einige Tropfen des Saftes unmittelbar auf das Prisma des App. fallen läßt. Die Ausführung der Best. kann bis zu 24 Stdn. verzögert werden, wenn die Pülpe luftdicht verschlossen bei etwa 12° aufbewahrt wird. Der Gesamttrockenrückstand bietet nur eine so rohe Annäherung an den Geh. an Rohrzucker, daß er dazu nicht gebraucht werden sollte. Rohrzucker sollte mit dem Polariskop bestimmt werden. Ein Verf. zur Best. der „scheinbaren Reinheit" mit dem Refraktometer in Saft von sehr kleinen Proben Pülpe wird gegeben, dessen Ergebnisse zwar nicht mit den nach BRIX bestimmten Werten scheinbarer Reinheit

von Saft vergleichbar sind, da sie davon um etwa ± 2—3° abweichen, wohl aber unter sich. (Journ. agricult. Res. **36**. 41—52.) RÜHLE.

Emile Saillard, *Die diastatischen Inversionskoeffizienten.* (Vgl. C. **1926**. I. 519.) Für reine *Zucker*lsgg. ergibt sich nach Verss. bei 20° folgendes: Die diastat. Inversionskoeffizienten sinken, wenn der Zuckergeh. der Lsg. sich vermindert. Die Koeffizienten sind schwächer mit der diastat. Inversion als mit der Inversion durch HCl. — Wenn man die diastat. Inversion zur *Best. des Zuckers in Zuckerrübenmelassen* anwenden will, muß man die Inversionskoeffizienten anwenden wie bei der Methode der Inversion durch doppelte neutrale Polarisation (C. **1915**. I. 708); man muß zu den reinen Zuckerlsgg. KCl oder NaCl in solchen Mengen zufügen, daß sie den in der Vers.-Probe Melasse enthaltenen Salzen äquivalent sind. (Compt. rend. Acad. Sciences **185** [1927]. 1302—03.) BLOCH.

Karl Žert, *Qualitätsbestimmung von Aktivkohlen.* Die Ausführungen VYTOPIL's hierüber werden ergänzt. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **52**. 361—62.) RÜHLE.

Karl Komers, Prag, und **Karl Cuker**, Taikowitz (Tschechoslovakei), *Reinigung von Krystalloidlösungen*, insbesondere von *Sirupen, Melasse* u. dgl. durch Überleiten über Zellenkonglomerate, z. B. teilweise entsaftete Rübenschnitzel, die zwecks Erhöhung ihrer Adsorptionsfähigkeit, vorteilhaft auf dem Wege von einem Diffuseur zum anderen, durch reduktive, oxydative oder andere chem. Mittel, beispielsweise durch Durchleiten eines Gasstromes, vorbehandelt werden. — 100 kg gesunde Schnitzel aus dem zweiten oder dritten Diffuseur werden mit etwa 20—45 cbm gereinigter Essengase u. mit etwa 20—45 cbm Luft bei 85—95° behandelt u. reichen für eine Reinigung von 12—13 kg ersten Ablaufes aus. (**D. R. P. 458 695** Kl. 89c vom 11/2. 1926, ausg. 17/4. 1928. Tschech. Prior. 13/2. 1925.) M. F. MÜLLER.

Elektro-Osmose A.-G. (Graf Schwerin-Ges.), Deutschland, *Reinigung und Läuterung von Zuckersäften* mittels eines kontinuierlichen elektr. Stromes zwischen Diaphragmen von demselben elektr. Charakter, derart, daß auch vor dem positiven wie negativen Pol Diaphragmen mit negativem Charakter angeordnet sind. — Eine Zuckerlsg. mit 3,75% Aschegeh. u. 66,7% Reinheit strömt kontinuierlich zwischen 2 negativen Diaphragmen, während gleichzeitig die Kathoden-Mutterlauge zur Entfernung der anod. Verunreinigungen dient. Nachdem die Zuckerlsg. nacheinander 15 Zellen derart durchströmt hat, beträgt ihr Aschegeh. 0,17% u. der Reinheitsgrad 88,78%. (**F. P. 634 493** vom 16/5. 1927, ausg. 18/2. 1928. D. Prior. 16/6. 1926.) M. F. MÜLLER.

Nouvelles Industries Chimiques, Belgien, *Stickstoffverbindungen und Aceton aus Schlempen, Melassen u. dgl.* Die Rohstoffe werden mit überschüssigem CaO o. dgl. u. gegebenenfalls Erdalkalicarbonat, Holzmehl o. dgl. gemischt u. die Mischungen bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck im Strome indifferenter Gase, zweckmäßig der im Laufe des Verf. selbst bzw. früherer Ausführungen dieses Verf. gewonnenen Gase bei etwa 600° trocken dest. (**F. P. 635 915** vom 13/6. 1927, ausg. 28/3. 1928. Blg. Prior. 21/9. 1926.) KÜHLING.

XV. Gärungsgewerbe.

v. Keußler, *Über die Explosion eines Autoklaven zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol.* (Apparatebau **40**. 88—89. — C. **1928**. I. 2317.) SPLITTGERBER.

Hans Eggebrecht, *Einiges über die Obstessigbereitung nach Boerhaave.* (Vgl. C. **1928**. I. 1592.) *Obstessig* ist wie Weinessig ein hervorragender Qualitätsessig, der aber in Deutschland wenig oder fast gar nicht hergestellt wird. Um hierzu anzuregen, bespricht Vf. die Darst. von Obstessig u. dessen Eigg. u. Vorzüge. (Dtsch. Essigind. **31**. 445—46. 454—55.) RÜHLE.

Heinrich Popper, *Erleichterung der Betriebskontrolle und der Ausbeuteerfassung in Essigfabriken mittels neuer Behelfe.* Es wird Einbau von Kontrollapp. des chem.-techn. Laboratoriums HEINRICH POPPER in Prag empfohlen. (Dtsch. Essigind. **32**. 118—19.) RÜHLE.

Heinrich Frings, *Das Hochleistungsfilter „Marktscheffel-Frings" Modell M.-F.* Beschreibung an Hand zweier Abbildungen nach Bauart u. Vorzügen. (Dtsch. Essigind. **32**. 116—18.) RÜHLE.

Johann Samuel Halle, *Malzessigbrauerei im 18. Jahrhundert.* Darst. der Gewinnung des *Bieressigs* (Malzessigs) u. im Anschlusse des *Weinessigs* nach den damaligen

Gepflogenheiten u. wissenschaftlichen Erkenntnissen des Vorganges, entnommen aus dem Buche: „Werkstaete der heutigen Kuenste, oder die neue Kunsthistorie". (Dtsch. Essigind. **31**. 191—92. 207—08.) RÜHLE.

Rüdiger, *Die Süßmostbereitung.* Sie kann erfolgen auf k. Wege durch scharfe Filtration mittels eines Entkeimungsfilters, z. B. des der SEITZ-Werke in Kreuznach, Rheinland, u. durch Keimfreimachung durch halbstd. Erhitzen der Säfte auf 65—70° (Pasteurisieren). Die Herst. auf kaltem Wege ist nur für größere Betriebe geeignet. Für landwirtschaftliche Kleinkeltereien u. den Kleinbetrieb überhaupt kommt nur die Pasteurisierung in Frage, auf die näher eingegangen wird. (Getränke-Ind. **1927**. 49—50.) RÜHLE.

Rüdiger, *Alkoholbestimmung ohne Destillation.* Zur Best. des Alkoholgehaltes in vergorenen Obstmaischen oder -mosten wird die Best. der wirklichen u. scheinbaren Vergärung mittels eines Vergärungssaccharometers, das etwa 0—5° Balling anzeigt, empfohlen; aus dem Unterschiede beider berechnet man den Alkoholgeh. in Raum-%. (Deutscher Klein- u. Obstbrenner; Getränke-Ind. **1927**. 51—52.) RÜHLE.

Lampe, *Neue Kontrollinstrumente an Apparaten für hochprozentigen Spiritus.* Kurze Besprechung des Winkelthermometers (vgl. C. **1928**. I. 2022), das sich in der Praxis bewährt hat. (Ztschr. Spiritusind. **51**. 104—05.) RÜHLE.

N. C. Beetlestone, *Die Bestimmung des Schwefeldioxyds in Bieren.* Es wird die direkte Best. u. die Best. nach dem Dest.-Verf. besprochen, nach letzterem besonders in der Ausführung nach MONIER-WILLIAMS (C. **1927**. II. 1493). Dieses Verf. ist am schnellsten u. zuverlässigsten ausführbar. (Brewers Journ. **64**. 143—44.) RÜHLE.

H. Wüstenfeld (in Gemeinschaft mit **C. Luckow** und **E. Walter**,) *Nachweis von Obstwein und Traubenwein nach der Röttgenmethode unter Zuhilfenahme der Ostwaldschen Farbmessung.* Das Verf. beruht auf der Bldg. verschiedener Farbtöne je nach Geh. an Trauben- oder Obstwein, wenn man den neutralisierten Wein mit einer ammoniakal. Cu-Acetatlsg. versetzt. Um die Farbtöne auch quantitativ auszuwerten, haben Vff. die Verff. der OSTWALDschen Farbmessung darauf angewendet. Als Colorimeter diente das von v. HAHN (Fa. JANKE u. KUNKEL, A.-G., Cöln), das nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird. Es gelang den Vff., die gesamten Farbwerte zahlenmäßig für die verschiedenen Trauben- u. Obstweine oder deren Gemische festzulegen u. somit die Beschaffung colorimetr. Vergleichslsgg. entbehrlich zu machen. Die Ausführung des Verf. von RÖTTGEN u. der Farbmessung wird besprochen u. die Ergebnisse dieser werden angeführt. Untersucht wurden deutsche u. ausländ. Weißweine, Schillerweine, Rotweine, Trester- u. Hefenweine, Äpfel- u. Birnenweine; zum Teil waren die Proben stichig. Es ist möglich, einen deutschen Weißwein von einem Obstweine mit ziemlicher Sicherheit zu unterscheiden; bei den anderen genannten Weinsorten ist dies nach dem bis jetzt vorliegenden Materiale nicht bestimmt möglich. Ein Gemisch von 90% Traubenwein mit 10% Äpfelwein war sicher nicht nachzuweisen. Günstiger werden sich die Erkennungsmöglichkeiten bei höheren Obstweinzusätzen gestalten. (Dtsch. Essigind. **32**. 133—35.) RÜHLE.

Johann Schmidt, Berlin, *Herstellung malzextraktähnlicher Produkte.* Zucker (Rohrzucker, Rübenzucker, Invertzucker u. dgl.) wird mit durch Autolyse gewonnenen Hefeextrakten oder ähnlichen Aminosäuren enthaltenden Stoffen vermischt u. die M. einer Temp. von 100—150° ausgesetzt. (**E. P. 206 854** vom 10/11. 1923, Auszug veröff. 9/1. 1924. D. Prior. 11/11. 1922.) RÖHMER.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich (Seine), *Entwässerung und Rektifikation von Alkohol.* Zunächst findet eine Entwässerung des A. statt, der etwa 93 bis 96% A. enthalten soll, indem er durch eine mit K_2CO_3-Stücken beschickte Kolonne von unten her fließt u. dabei auf 99% Geh. kommt. Darauf wird der A. unter gewöhnlichem Druck in einem Kolonnensystem fraktioniert destilliert. (**F. P. 32 697** vom 18/6. 1926, ausg. 15/2. 1928. **Zus. zu F. P. 591 967; C. 1926. I. 786.**) M. F. MÜLLER.

James F. Cyphers, Baltimore (Maryland), *Apparatur zur kontinuierlichen Destillation von Alkohol* unter gleichzeitiger getrennter Gewinnung der hoch- u. niedrigsd. Verunreinigungen. Das alkoholhaltige Prod., wie Bier, vergorene Maische oder rohe alkoh. Fll., wird zunächst in einer Kolonne mit anschließenden Dephlegmatoren derart destilliert, daß dem in der Kolonne aufsteigenden Destillat ein Alkoholstrom von oben her aus dem Dephlegmator entgegenfließt u. die Destillation so geregelt wird, daß die hochsd. Anteile, insbesondere die Fuselöle, in der Mitte der Kolonne abgezogen werden, während die leichter sd. Prodd. mit einem Teil des Alkohols aus

dem Dephlegmator in eine zweite Kolonne gelangen u. dort in gleicher Weise fraktioniert werden. Die abziehenden Alkoholdämpfe u. die abgelassenen, vom A. befreiten Endlaugen dienen gleichzeitig zum Vorwärmen der zufließenden alkoh. Fl. (**A. P. 1 507 108** vom 21/9. 1923, ausg. 2/9. 1924.) M. F. MÜLLER.

Alexis Chaussepied, Frankreich (Maine-et-Loire), *Herstellung von moussierendem Wein und ähnlichen alkoholfreien moussierenden Getränken.* Aus den in verschlossenen Gefäßen vergorenen Getränken wird durch Dest. im Vakuum der A. u. die CO_2 entfernt, die getrennt aufgefangen u. kondensiert werden. Die CO_2 wird den entalkoholisierten Getränken schließlich wieder zugeführt. (**F. P. 623 984** vom 2/11. 1926, ausg. 5/7. 1927. D. Prior. 3/11. 1925.) RÖHMER.

Fritz Noldin, Italien, *Weinessig.* Man verleibt der auf Weinessig zu verarbeitenden M. kompr. Luft u. Füllkörper ein. (**F. P. 625 752** vom 6/12. 1926, ausg. 19/8. 1927.) KAUSCH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

E. F. Armstrong, F. Thomas, T. Callan, C. K. Crosland (Gesellschaft der brit. Chemischen Fabriken), **E. R. Bolton, L. K. Boseley, H. E. Cox, J. T. Hewitt, E. Hinks, F. W. F. Arnaud** (Gesellschaft öffentlicher Chemiker u. a.), *Verunreinigungen von Farbstoffen, die bei Herstellung von Lebensmitteln gebraucht werden. — Arsen.* Die hierzu entstehenden Fragen sind dem oben genannten Unterausschusse zur Behandlung überwiesen worden. Dieser schlägt in Zusammenfassung seiner Ausführungen vor: Es sollen als zulässig betrachtet werden 1. in einer reinen Farbe 5 Teile As_2O_3 in 1 Million, 2. in verd. Farben (nicht über 2 Teile Verdünnungsmittel u. 1 Teil Farbstoff) 3 Teile As_2O_3 in 1 Million, u. 3., in größeren Verdünnungen als in 2. berücksichtigt, 1,4 Teile As_2O_3 in 1 Million. Als Verdünnungsmittel dienen gewöhnlich Na_2SO_4, NaCl u. Dextrin, sie können leicht u. genau genug bestimmt werden. Der Prozentgeh. des Farbstoffs ist der Unterschied zwischen 100 u. dem Prozentgeh. an Verdünnungsmitteln. (Analyst **53**. 217—18.) RÜHLE.

Emanuele Paterno, *Konservierung von Nahrungsmitteln.* Vf. fordert gesetzliche Regelung der Anwendung von Konservierungsmitteln für Nahrungsmittel, einheitliche Analysenmethoden, staatliche Institute zur Bekämpfung von Verfälschungen u. internationale Festlegung der charakterist. Eigg. der wichtigen Nahrungsmittel. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 83—90. Rom.) GRI.

Eudo Monti, *Neue Methoden der Brotbereitung.* Durch Verwendung von Maismehl, Maisöl u. Weintreberextrakt bei der Brotbereitung läßt sich hochwertiges Brot erzeugen. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 393 bis 408. Turin.) GRIMME.

Giulia Drogoul, *Über ein neues Brotbereitungsverfahren.* Durch Behandlung von Getreidekleie mit Weintreberextrakt wird ein großer Teil der inkrustierenden Substanzen durch die Wrkg. von Weinsäure hydrolysiert u. ausnutzbar gemacht. Am besten verwendet man Vollkornmehle u. erhält hochwertiges Brot. Analysen im Original. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 376 bis 380. Turin.) GRIMME.

Stefano Camilla, *Zur Brotbereitung geeignete Mehle und Brotausbeute.* Durch geeignete Kultur- u. Mahlmaßnahmen müssen hochwertige u. bei der Brotbereitung stark ausgiebige Mehle erzeugt werden. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 381—92. Turin.) GRIMME.

Francesco Scurti, *Zerealien und die von ihnen versorgte landwirtschaftlich-chemische Industrie.* Sammelbericht über die Verarbeitung von Getreide auf Alkohol, Bier, Brot, Stärke, Dextrin, Glucose, die Verwendung der Abfallprodd., wie Kleie usw. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 317—26. Turin.) GRIMME.

Ralph K. Larmour, *Vergleichende Studien über die Gluteline der Getreidekörner.* Vf. hat aus den verschiedensten Weizensorten, aus Hafer, Roggen, Mais, Teosinte u. Reis alkalilösliche Proteine isolieren können. Die Methode von VAN SLYKE eignet sich sehr gut zur Feststellung der N.-Formen, vor allem der bas. Fraktion. Weizenkleber u. Oryzenin sind typ. Gluteline. Aber auch die anderen Getreidearten enthalten reichlich diese Verbb. (Journ. agricult. Res. **35**. 1091—1120. Minnesota.) GRI.

J. H. Shollenberger und **Corinne Failyer Kyle**, *Zusammenhang zwischen Kornbeschaffenheit, Bushelgewicht und Proteingehalt von rotem Hartweizen.* Die um-

fassenden Verss. ergaben, daß Farbtiefe, Härte u. Glasigkeit einem hohen Proteingeh. entsprechen, Bushelgewicht unter 54 verspricht hohen Proteingeh., über 54 geht er zurück. Zwischen Bushelgewicht u. Kornbeschaffenheit scheinen keine Zusammenhänge zu bestehen. (Journ. agricult. Res. **35**. 1137—51.) GRIMME.

Alfred Wagner, *Die Citrone und ihre rationelle Verwertung.* Es wird die Gewinnung des *Öles* aus der Schale u. die Verwertung der Preßsäfte aus dem Fruchtfleische, in erster Linie zur Darst. der Säure über das Ca-Citrat, besprochen. (Getränke-Ind. **1927**. 51. 61.) RÜHLE.

R. A. Bellwood, *Fischmehl.* Überblick über die modernen Methoden der Herst. von *Fischmehl* u. dessen Verwendung für Futterzwecke. (Chem. Trade Journ. **82**. 355—56.) SIEBERT.

Z. v. Marikovszky und **E. Lindner**, *Über den „Alkalitätswert" der Milch und seine elektrolytische Bestimmung.* Vff. führen den Begriff des Alkalitätswertes ein, der für n. Milch nahezu konstant ist u. die Gesamtalkalität der in der Milch anwesenden Kationen darstellt. Er wird durch Elektrolyse der Milch bei Ggw. einer Hg-Kathode u. 30—40 V Spannung bestimmt. Die gebildeten Alkaliamalgame werden während der Elektrolyse durch überschüssige $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 zersetzt, der Verbrauch daran durch Zurücktitrieren mit Lauge festgestellt. Die Best. dauert ca. 1 Stde. u. ist unabhängig vom spezif. Gewicht u. Fettgeh. Der Alkalitätsfaktor ist das Verhältnis des Alkalitätswertes zur elektrolysierten Milchmenge. Ausführung des Verf. u. die hierzu benutzte Apparatur werden beschrieben, Beleganalysen gegeben. Bei n. Milch beträgt der Alkalitätswert ca. 5,60 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH bei Anwendung von 5 ccm Milch. (Chem.-Ztg. **52**. 283. Budapest, Chemische und Lebensmitteluntersuchungs-Anstalt.) BERL.

W. Völtz, **H. Jantzon** und **H. Korsch**, *Über die Nährstoffverluste eines Wicken- und Hafergemisches bei der Warmsäuregärung.* Ein annähernd reifes Hafer- u. Wickengemisch wurde bei einer Temp. bis zu 30° eingesäuert u. dabei nur Verluste von 18,6% an Stärkewert, aber keine an verdaulichem Rohprotein beobachtet. Trotz seines hohen Buttersäuregeh. erwies sich das Futter bei Stoffwechselverss. am Hammel als nicht sehr wesentlich minderwertig. (Ztschr. f. Tierzüchtung u. Züchtungsbiologie **9**. Nr. 2. 7 Seiten Sep.) K. BÖRNSTEIN.

Kurt Trautwein, *Zur Biologie der Grünfutterkonservierung.* Maispflänzchen wurden steril aufgezogen, unter besonderen Kautelen steril ensiliert u. auf Milchsäurebldg. untersucht. Die Best. von Milchsäure erfolgte nach dem Aldehydverf. von FÜRTH u. CHARNASS, modifiziert von HIRSCH-KAUFFMANN. Es ergab sich, daß steriles Grünfutter keine Milchsäure bildet; die bei Silage auftretende Milchsäure ist bakteriellen Ursprungs. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. **74**. 1—13. Weihenstephan, Hochsch. f. Landwirtsch.) SCHNITZER.

Artur Fornet, *Der neue Schnellveraschungsofen.* Bei der Veraschung von *Brot* u. *Mehl* waren bisher einige Stdn. u. eine besondere Aufsicht erforderlich, auch Hinzufügung von Chemikalien u. Einleiten von O_2 brachten nur mäßige Vorteile. Der vom Vf. konstruierte, von der Fa. ARMIN KÜHN, Charlottenburg 5 in den Handel gebrachte App. mit elektr. Erhitzung bietet die Möglichkeit, gleichzeitig in 4 Tiegeln ohne Aufsicht oder Chemikalienzusatz in 1 Stde. zu veraschen. Der besondere Vorteil ist die reichliche Luftzufuhr durch die Saugwirkung hoher Schlote. (Chem.-Ztg. **52**. 319. Berlin.) BERLITZER.

Yuzuru Okuda, *Bestimmung von Nicotin und Ammoniak im Tabak.* 3—6 g Tabakpulver in 700 ccm-Kolben mit 50 ccm W. u. etwas MgO versetzen, am absteigenden Kühler mit Wasserdampf dest., dabei 30—50 ccm 0,1-n. H_2SO_4 vorlegen, Destillat (350—450 ccm) auf 500 ccm auffüllen. 100 ccm mit 0,1-n. NaOH titrieren (Lackmus oder Cochenille), wodurch man die der Summe Nicotin + NH_3 entsprechende Menge 0,1-n. H_2SO_4 findet. Andere 100 ccm mit 1 ccm Phenolphthalein u. 0,1-n. NaOH bis zur Rosafärbung versetzen, 10—20 ccm neutrale Formalinlsg. zugeben. Es tritt folgende Rk. ein: $2\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,CH_2O = N_4(CH_2)_6 + 6\,H_2O + 2\,H_2SO_4$. Jetzt mit 0,1-n. NaOH auf rosa titrieren; verbrauchte Anzahl ccm, multipliziert mit 1,7, ergeben die Menge NH_3 in mg. Subtrahiert man die dieser NH_3-Menge entsprechenden ccm 0,1-n. H_2SO_4 von den oben gefundenen ccm 0,1-n. H_2SO_4 u. multipliziert diese Zahl mit 0,0162, so ergibt sich die Menge Nicotin in g. (Journ. Biochemistry **8**. 361—64. Kyushu, Univ.) LINDENBAUM.

A. R. Tankard, *Verwendung von Janusgrün zur Reduktaseprobe von Milch.* In dem Berichte von SOEP (C. **1928**. I. 985) über vergleichende Proben zum Ersatze von Methylenblau durch Janusgrün ist anscheinend die von CHRISTIANSEN angegebene

Reihenfolge der Reduktionszeiten des Janusgrün verkehrt angegeben worden. Unter den erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen können sich beide Farbstoffe bei der Best. der bakteriolog. Güte von Milch ersetzen. (Analyst **53**. 213.) Rühle.

Julius Flach, Deutschland, *Konservieren von Früchten und Gemüsen.* Die Früchte o. dgl. werden in Eisenbahnwagen oder ähnlichen verschlossenen Transportmitteln oder Behältern zunächst der Einw. von gasförmigen keimtötend wirkenden Mitteln, z. B. von Benzoesäuredämpfen, zwecks Sterilisation der Oberfläche ausgesetzt, worauf man das Gas entfernt u. durch ein nicht keimtötend wirkendes Gas, z. B. N_2, ersetzt. (Vgl. auch E. P. 245671; C. **1926**. I. 3189.) (**F. P. 570 869** vom 18/9. 1923, ausg. 8/5. 1924. D. Prior. 18/9. 1922.) Röhmer.

Harold Valentini de Christiani, Frankreich (Seine), *Gewinnung der flüchtigen Aromastoffe während des Röstens von Kaffee, Kakao u. dgl.* Die während des gewöhnlichen Röstens entweichenden Aromastoffe werden fraktioniert aufgefangen u. kondensiert. Die bei einer Rösttemp. von etwa 150° entweichenden u. in einer Vorlage aufgefangenen u. kondensierten Dämpfe enthalten besonders das Kaffein usw. Das Rösten kann zur leichteren Entwicklung der Dämpfe usw. im Vakuum erfolgen. (**F. P. 32 553** vom 20/6. 1924, ausg. 14/2. 1928. **Zus. zu F. P. 581 162; C. 1925. I. 2477.**) Röhmer.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

William J. Husa und **Lydia M. Husa**, *Der Einfluß verschiedener Verbindungen auf das Ranzigwerden von Fetten und Ölen.* (Vgl. C. **1927**. I. 1906.) Die Unters. des Einflusses verschiedener Stoffe auf das Ranzigwerden von süßem Mandelöl ergab, daß Salicylsäure, Acetylsalicylsäure, β-Naphthol, Phenol (fl.), d,l-Alanin, Pyrogallol, Resorcin u. Thymol ganz ohne Einfluß sind. Hydrochinon wirkt hemmend auf das Ranzigwerden. Bei Schmalz bewirkt Zusatz von 0,5% Hydrochinon Red. der Ranzidität um 50%. Verzinntes Fe beschleunigt das Ranzigwerden von süßem Mandelöl; Versetzen mit Benzoesäure bleibt ohne Einfluß. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **17**. 243—47. Gainesville, Univ. of Florida.) L. Josephy.

K. H. Bauer und **H. Lauth**, *Äthylendichlorid als Lösungsmittel.* Nach Überprüfung der physikal. Eigg. des Äthylendichlorids (spezif. Gew., Siedevermögen, Flammpunkt usw.) kommen Vff. in eingehenden Unterss. auf das Lösevermögen des Äthylendichlorids zu sprechen u. stellen fest, daß dasselbe für Ölsaaten ein ausgezeichnetes Lösungsm. ist, ebenso für verschiedene Harze; Wachse sind nur wl. Celluloseester quellen darin. Preßrückstände der Ölfabrikation werden besser extrahiert, als durch Ä. Aussehen, Geruch u. Geschmack der extrahierten u. mit W.-Dampf behandelten Öle leiden nicht. Die Beständigkeit des Äthylendichlorids beim Kochen mit W. ist sehr groß. Die Beständigkeit in neutraler, saurer u. alkal. Permanganatlsg. ist etwa gleich derjenigen des CCl_4 u. ist größer als die des Trichloräthylens, Benzins u. Benzols. Hinsichtlich des physiol. Verh. ergibt sich, daß das Äthylendichlorid sowohl in seiner narkot. Wirksamkeit wie in seiner Wirksamkeit auf Herz u. Muskulatur wie in seiner hämolyt. Wrkg. den chlorierten KW-stoffen nahe steht. Arbeiten mit Äthylendichlorid sind also in gut gelüfteten Räumen auszuführen. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**. 82—86.) Schwarzkopf.

S. Salm, *Tran und seine Verfälschungen.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die verschiedenen Transorten, ihre Gewinnung u. hauptsächlichsten Verfälschungen. (Ledertechn. Rdsch. **20**. 76—77.) Stather.

Georg Buchner, *Verhalten des Bienenwachses gegen Trichloräthylen bei gewöhnlicher Temperatur.* In Ergänzung einer früheren Arbeit (Chem.-Ztg. **1907**. 570) hat Vf. die Löslichkeit von feinst zerschnittenem *Bienenwachs* in *Trichloräthylen* untersucht. In diesem sind größere Anteile der KW-stoffe l., unl. die freien Wachssäuren u. Ester. Für beide Anteile werden F., SZ., EZ., VZ., Geh. an *Cerotinsäure* u. Ester angegeben. Die Lösungsverhältnisse können zur Feststellung fremder Bestandteile (Ghedda-, Carnauba-, Montanwachs) benutzt werden. (Chem.-Ztg. **52**. 319. München.) Berl.

Rob. Bürkle, *Eschweger Seifen.* Es werden eine Anzahl aus der Praxis stammender Winke für die Herst. der Eschweger Seifen gegeben. (Seifensieder-Ztg. **55**. 117 bis 118. 128.) Schwarzkopf.

K. Engelhard, *Die Seifentrocknung im Dienste der Fabrikation von pilierten Feinseifen, Seifenflocken und Rasierseifenpulver.* Ökonom. Erörterung der Band-, Trommel- u. Sprühtrocknung für Grundseifen u. dgl. (Dtsch. Parfümerieztg. **14**. 201—02.) Rietz.

K. Bauer, *Fleckenbildung bei pilierten Feinseifen.* Verschnitt von Feinseifentalg u. Premier jus mit Cottonstearin oder gebleichten Abfallfetten verursacht vielfach Ranzigwerden, Fleckenbldg. u. Vergilben bei Feinseifen, desgleichen ungenügende Verseifung, fehlerhafte Trocknung, Lagerung, Parfümierung der Späne u. ungenügender Schutz der Fabrikate gegen Licht. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25.** 220—21.) RIETZ.

K. Cazajura, *Neutralfettverseifung oder Fettspaltung?* Auf Grund eingehender, quantitativ durchgeführter Großverss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß sich eine allgemeine Regel für die Anwendung der Neutralfettverseifung oder der Fettspaltung nicht aufstellen läßt. Ob die eine oder die andere Methode vorzuziehen ist, hängt hauptsächlich von der Fettqualität, dem Glycerinmarkt u. von dem Seifenkonsumenten ab. (Seifensieder-Ztg. **55.** 115—16. 126—27.) SCHWARZKOPF.

P. Huc, *Die Wirkung des Cyclohexanols auf Wollfett.* Auf Grund von Reagenzglasverss. stellt Vf. fest, daß die günstige Wrkg. des Cyclohexanols bei der Wollwäsche zurückzuführen ist einmal auf die eigene emulgierende Kraft des Cyclohexanols gegenüber Wollfett u. außerdem auf eine katalyt. Wrkg. schon geringer Mengen von Cyclohexanol in Alkali- u. Seifenbädern, durch die die emulgierende Kraft solcher Bäder gegenüber Wollfett stark vergrößert wird. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1927.** 289—91.) STATHER.

—, *Einige Extraktionsversuche im Laboratorium.* An Hand einiger durch Vers. sich ergebender Diagramme veranschaulicht Vf. die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener ölhaltiger Materialien, wie Palmkerne, Sojabohnen, gebrauchte Bleicherde usw. in Bzn. (Seifensieder-Ztg. **55.** 119.) SCHWARZKOPF.

G. D. Elsdon und **J. R. Stubbs**, *Der Polenskesche Apparat von vorgeschriebenen Ausmaßen.* POLENSKE schreibt für die Entfernung der äußeren Wandung des Kühleransatzrohres zur äußeren Wandung der Kugel des Kugelaufsatzes, in Höhe deren Mittelpunktes, 78 mm vor, was auch in das deutsche Schrifttum übergegangen ist mit Ausnahme des Handbuches von BENEDIKT-ULZER, wo sich 70 mm angegeben finden. Hieraus hat anscheinend LEWKOWITSCH geschöpft, der auch 70 mm angibt u. hieraus wieder ist diese Angabe anscheinend in das für England vorgeschriebene Verf. übergegangen. (Analyst **53.** 212.) RÜHLE.

D. W. Steuart, *Bestimmung von Salz in Margarine.* Das von GILMOUR (C. **1928.** I. 1817) angegebene Verf. ist abhängig vom Wassergeh. der Margarine; das Verf. des Vfs. ist davon unabhängig. Man schm. 3 g Margarine, löst sie in 10 ccm Aceton, gibt einige Tropfen Na-Chromatlsg. zu u. titriert unter Schütteln mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$. (Analyst **53.** 212—13.) RÜHLE.

W. Herbig, *Zur Bestimmung der organisch gebundenen Schwefelsäure in sulfonierten Ölen.* Vf. verweist darauf, daß er bereits in früheren Jahren (HERBIG, Die Öle u. Fette in der Textilindustrie, S. 268) darauf aufmerksam gemacht hat, daß die Abspaltung der organ. gebundenen H_2SO_4 in sulfonierten Ölen durch Kochen mit $^1/_1$-n. Titrierschwefelsäure unvollständig verläuft. Durch Kochen mit konz. HCl wird erst dieser Effekt erzielt. Daher sind Unterss., die K. H. BAUER nach einer amerikan. Methode ausgeführt hat, unrichtig, zumal derselbe in der Berechnung einen schwerwiegenden Fehler gemacht hat, indem er 1 Mol. SO_3 gleich 1 Mol. KOH gesetzt hat, während 1 Mol. SO_3 gleich 2 Moll. KOH zu setzen ist. Es ist also nach der amerikan. Methode zu wenig SO_3 gefunden worden. (Seifensieder-Ztg. **55.** 134 bis 135.) SCHWARZKOPF.

American Sheet & Tin Plate Co., Pittsburg, V. St. A., *Reinigung und Gewinnung von Öl und Trennung von Ölemulsionen.* Das bei der Herst. von verzinnten Blechen benützte Öl, insbesondere *Palmöl*, wird mittels Alkalilsg. von den Blechen entfernt u. dabei wird eine Emulsion erhalten, aus der das Öl wiedergewonnen wird. (Vgl. E. P. 282321; C. **1928.** I. 2142.) (**E. P. 283 614** vom 13/9. 1926, ausg. 9/2. 1928.) M. F. MÜ.

American Sheet & Tin Plate Co., Pittsburg, V. St. A., *Gewinnung von Öl aus wässerigen Emulsionen* durch Zusatz von H_2SO_4 u. durch Erhitzen auf ca. 50° mittels direktem Dampf in einem Behälter, der aus 3 durch Überlaufzwischenwände getrennten Kammern besteht. Hierbei trennt sich in der ersten Kammer die Emulsion in W. u. Öl; sie fließt in die nächste Kammer über, wo sich das W. u. eine Ölschicht absetzt. Das W. wird durch ein über dem Boden des Gefäßes befindliches Tauchrohr abgelassen, während die Ölschicht in die dritte Kammer überläuft u. durch ein Dampfschlangensystem erhitzt abgepumpt wird. (Vgl. vorst. Ref.) (**E. P. 283 830** vom 13/9. 1926, ausg. 9/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Fritz Schlotterbeck, Heidelberg, *Herstellung von monomolekularen aliphatischen Schwefelsäureverbindungen neben polymeren Schwefelsäureverbindungen*, dad. gek., daß Ricinusöl u. gleichartige Öle mit hinreichender Menge von konz. H_2SO_4 so lange behandelt werden, bis das Reaktionsprod. in W. klar l. ist, worauf das Reaktionsprod. nach dem Entfernen von überschüssiger Säure mit schwach verseifenden Mitteln, z. B. verd. Säure oder W., solange verseift wird, bis die an die Doppelbindungen angelagerten SO_3H-Gruppen abgespalten sind u. die polymeren Reaktionsprodd. sich aus der Lsg. der monomolekularen Schwefelsäureverbb. abgeschieden haben. — Das aus der Lsg. sich ausscheidende *Öl A* gibt nach dem Neutralisieren mit Alkali ein *Türkischrotöl*, das sich von den bisher gewonnenen u. dem in der Sulfonierungslsg. verbleibenden u. aus dieser durch Aussalzen zu gewinnenden *Öl B* dadurch erheblich unterscheidet, daß es bisher unbekannte Mengen von *KW-stoffen, Chlorkohlenwasserstoffen* u. *Mineralölen* zu lösen vermag. Aus dem *Öl B* erhält man nach dem Neutralisieren mit Alkali ein *Türkischrotöl*, das eine weit höhere Säurebeständigkeit aufweist als z. B. Monopolseife. Die beiden Prodd. finden in der *Textil-* u. *Lederindustrie* Verwendung. (**D. R. P. 454 458** Kl. 12o vom 15/5. 1924, ausg. 11/1. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

C. C. Wakefield & Co., Ltd. und **E. A. Evans**, London, *Herstellung einer Motorbremsflüssigkeit* aus 50—70% *Ricinusöl*, 30—50% eines höheren aliphat. Alkohols, wie *Butyl-* oder *Amylalkohol*, oder eines aromat. Alkohols, wie *Benzylalkohol*, u. 5—10% *Cyclohexanol*. — Eine geeignete Fl. besteht z. B. aus 60% Ricinusöl, 35% Benzylalkohol u. 5% Cyclohexanol, die bei 40—50° gemischt werden. (**E. P. 285 144** vom 10/11. 1926, ausg. 8/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

N. V. Internationale Zeep Co., s'Gravenhage, *Herstellung von Schmierseifen*. (**D. R. P. 458 847** Kl. 23e vom 26/11. 1925, ausg. 21/4. 1928. — C. **1927**. II. 653 [F. P. 621 042].) M. F. MÜLLER.

Jean Ulric Maroger, Frankreich (Seine), *Schmierseifenersatz*, bestehend aus 1 Teil *Seife* u. 3 Teilen einer *Reinigungserde*, die im Departement du Gard unter dem Namen „terre à decrasser de Salinelles ou de Sommières" gefunden wird u. die Zusammensetzung hat: 40% SiO_2, 6,1% Al_2O_3, 0,4% Eisenoxyde, 6,6% Kalk, 18,1% Magnesia, 28,5% organ. Prodd. u. geringe Mengen H_2SO_4 u. Alkalisalze. Das Prod. wird mit W. zu einer Paste verrührt oder getrocknet als feines Pulver verwendet. (**F. P. 634 409** vom 15/9. 1926, ausg. 17/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Otto Steuer, Bad Homburg, *Trocknung von Seifen oder anderen Stoffen in Bandtrocknern*, bei welchen die Bänder mit verschiedener Geschwindigkeit bewegt werden, u. zwar hat das oberste Band u. noch ein anderes Band eine größere Geschwindigkeit als das nächstfolgende u. das letzte Band. (**D. R. P. 459 102** Kl. 23f vom 30/11. 1926, ausg. 25/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Alfred Eisenstein, Schreckenstein b. Aussig (Böhmen), *Trennung von natürlichen Fettsäure-Glycerid-Gemischen und solchen, welche bei den bekannten Fettspaltungsverfahren gewonnen werden*. (**D. R. P. 458 198** Kl. 23a vom 17/12. 1925, ausg. 31/3. 1928. — C. **1928**. I. 1821 [Oe. P. 108 701].) M. F. MÜLLER.

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

Camillo Levi, *Lybisches Espartogras*. Sammelbericht über Gewinnung von Espartogras, Unters. u. Wertbest. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 270—99. Mailand.) GRIMME.

Johann Eggert, *Schwefelkohlenstoff in der Viscosefabrikation*. Es werden die chem. u. physikal. Eigg. des CS_2 u. die durch ihn drohenden Gefahren erörtert. Infolge der niedrigen Entzündungstemp. sind Selbstentzündungen häufig, Explosionen kommen auch bei O_2-Mangel vor. Die Symptome der Vergiftung, zu der besonders Arbeiter vom Lande, Alkoholiker, Narkotiker u. Geistesschwache neigen, die besonders in der Sulfidierabteilung u. Spinnerei gefährdet sind, werden aufgezählt. Schutz gegen Vergiftung bieten die sorgfältige Auswahl der geeigneten, unempfindlichen Personen u. gute Luftabsaugung am Boden der Räume sowie Aufklärung der Arbeiter durch Vorträge. (Chem.-Ztg. **52**. 289—90. Berlin.) BERLITZER.

E. Böhm, Wien, *Verfilzen von Haar*. Das Haar wird mit einem Oxydationsmittel (H_2O_2 u. gegebenenfalls HNO_3) zusammen mit einem in W. l., O_2 abgebenden Metallsalz

(außer Hg-Salz) behandelt, das wenigstens 2 Oxyde, deren höheres leicht O_2 abgibt, aufweist (Fe, Ni, Co, Pb, Zr, Bi, Mn, Cd, Ce, Cu, Cr, Mo u. Wo), oder einem Salz eines Metalles (z. B. Ag), dessen Oxyd leicht zu Metall reduziert werden kann. Ferner kann man als Träger auch solche Substanzen verwenden, die leicht reduziert werden können u. auf den Fasern einen feinen oder kolloiden Nd., wie Al-Salze ergeben. (**E. P. 285 028** vom 21/1. 1928, Auszug veröff. 4/4. 1928. Prior. 9/2. 1927.) Kausch.

Siegfried Marian, Wien, *Filzigmachen von nicht filzfähigen tierischen Haaren*, insbesondere der Haare von Kaninchen u. Hasen. Man verwendet als Beizlsgg. in wss. Lsg. hydrolysierende Metallsalze, deren Metalle oder Oxyde mit der tier. Faser unl. Verbb. eingehen (Th-, U-, Tha-, Cu- u. Zn-Salze). (**Oe. P. 108 990** vom 20/12. 1924, ausg. 25/2. 1928.) Kausch.

Fauré Frères, Frankreich (Haute Garonne), *Reinigung von Wollfilzhüten* durch 1—$1^1/_2$-std. Waschen mit Leichtbenzin u. Terpentinöl nacheinander für sich oder mit einem Gemisch aus 65% Bzn. u. 35% Terpentinöl, wodurch alle Schmutz- u. Schweißstoffe entfernt werden. Nach dem Trocknen an der Luft ist der Filzhut wieder wie neu. (**F. P. 600 547** vom 9/5. 1925, ausg. 9/2. 1926. **F. P. 32 481** vom 3/11. 1926, ausg. 24/1. 1928. **Zus. zu F. P. 600 547.**) M. F. Müller.

International Bleaching Corp., Delaware, und **Alfred O. Bragg**, Niagara Falls (New York), *Bleichen von tierischem und pflanzlichem Material*, insbesondere von Holzstoff, durch Behandlung des wss. Breies mit 4—40% Trockenprod.-Geh. bei 30—95°, insbesondere bei 60—70°, mit einer Lsg. von *Bisulfiten*, SO_2, einer anderen Säure, wie H_2SO_4, u. einer nascierenden H_2 entwickelnden Substanz, wie *Hydrosulfite*, *Zinkstaub*, oder durch H_2 entwickelnde *Elektrolyse*. — Ein Zellstoffbrei mit 7% Trockenprod. wird mit den Lsgg., die auf 2000 Teile Holzstofftrockenprod. berechnet 115 Teile $NaHSO_3$, 20—25 Teile konz. H_2SO_4 (66° Bé) u. 10 Teile $Na_2S_2O_4$ enthalten, bei 60 bis 70° 1—2 Stdn. verrührt u. dann mit W. säurefrei gewaschen. (**A. P. 1 662 951** vom 5/9. 1925, ausg. 20/3. 1928.) M. F. Müller.

Soc. Française des Celluloses Barbou & Co., Frankreich (Seine), *Wiederverwendung von Sulfitcelluloseablaugen* nach dem Abtrennen der Zellstoffmasse u. nach dem Aufstärken des Na_2SO_3-Geh. der Lauge durch Zugabe von Na_2SO_3 oder von Na_2CO_3 u. SO_2 oder von Na·OH u. SO_2. Ferner wird noch ein weiteres Reduktionsmittel zugesetzt, wie Sulfide, Polysulfide, Hydrosulfide etc., um eine Oxydation des Na_2SO_3 zu Na_2SO_4 zu verhindern, die sonst stets auftritt u. den Verbrauch an Na_2SO_3 steigert. (**F. P. 634 402** vom 14/9. 1926, ausg. 17/2. 1928.) M. F. Müller.

Harbens (Viscose Silk Mfg., Ltd. und **H. J. J. Janssen**, Golborne b. Warrington, Lancashire, *Kunstseide*. Man mischt der Viscose vor dem Eintritt in die Spinndüse eine Lsg. von Säuren oder Salzen (HCl, H_2SO_4, CH_3COOH, Na_2SO_3) bei u. erhitzt gegebenenfalls das Gemisch. Hierauf wird die Viscose in ein bekanntes Fällbad gesponnen. (**E. P. 285 958** vom 20/11. 1926, ausg. 22/3. 1928.) Kausch.

M. Smith, Long Eaten, Derbyshire, *Oberflächenverzierung* an Tennisschlägergriffen oder elektr. Lampen. Man bringt auf den Flächen ein Garn oder Gewebe am besten aus Celluloseester (Celluloseacetat) u. sodann oder gleichzeitig ein Lösungsm. (Äthylacetat) auf, daß das Gewebe teilweise oder ganz löst u. es dadurch auf der Fläche befestigt. Vorher kann man die Fläche firnissen. Auch kann man verschieden gefärbte Garne verwenden. (**E. P. 286 006** vom 29/11. 1926, ausg. 22/3. 1928.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von gefärbten plastischen Massen oder ihren Lösungen*. Man vermischt Celluloid, Celluloseester-, -äther oder celluloidähnliche Stoffe mit oder ohne Zusatz von Harzen oder Kunstharzen oder anderen plast. Massen in Ggw. oder in Abwesenheit von organ. Lösungsmm. mit den in organ. Lösungsmm. oder ihren Gemischen l. *Cu-* oder *Cr-Verbb.* von *organ. Farbstoffen*, insbesondere von o-Oxymonoazofarbstoffen. Man vermischt die komplexe Cr-Verb. des o-Oxymonoazofarbstoffes aus diazotierter *4-Chlor-2-aminophenol-5-sulfosäure* u. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, die 1 Atom Cr auf ein Mol. Farbstoff enthält, mit Nitrocellulose u. Äthylenchlorhydrin; man erhält einen gelblich roten Lack, der auf Metallen oder anderen Gegenständen lichtechte scharlachrote Überzüge liefert. Die Cr-Verb. des Azofarbstoffes aus diazotierter *4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure* u. dem *Anilid der Acetessigsäure* liefert sehr lichtechte gelbe Lacke; zur Herst. von blauen Lacken verwendet man die Cr-Verb. des Azofarbstoffes aus diazotierter *1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure* u. *1-Naphthol*. Durch Vermischen der Cr-Verb. des Azofarbstoffes aus diazotierter *2-Aminophenol-4-sulfosäure* u. *2,4-Dioxychinolin* mit plast. *Cellulosenitrat* oder *-acetat* erhält man eine gleichmäßig rot gefärbte M. Beim Vermischen

von *Zaponlack* mit der Cr-Verb. des Azofarbstoffes aus diazotiertem *p-Chlor-o-aminophenol* u. *β-Naphthol* erhält man einen sehr lichtechten blauvioletten Lack. Verwendet man die Cu-Verb. des Azofarbstoffes aus diazotierter *Pikraminsäure* u. *3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon*, so erhält man einen orangefarbenen Lack. Die gemischte Cu- u. Cr-Verb. des Azofarbstoffes aus diazotierter *4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure* u. *β*-Naphthol gibt einen violetten Lack. (F. P. **634457** vom 16/5. 1927, ausg. 18/2. 1928. D. Prior. 25/5. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

M. G. Levi, C. Padovani und **A. Amati**, *Studien und Versuche zur Gewinnung von Brennstoffen aus bituminösen Gesteinen und dichten Erdölen Italiens.* Bericht über Crackverss. u. Verarbeitung nach dem BERGIUS-Verf. mit Destillaten von bituminösem Schiefer von Serradifalco u. bituminösem Kalk von Ragusa, sowie Petroleum von S. Giovanni Incario. Die Resultate sind in zahlreichen Tabellen niedergelegt. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 530—55. Bologna.) GRIMME.

M. Frion, *Über die Agglomeration der Kohlen.* Bei der Gewinnung der Kohle fällt ein Teil gelegentlich bis zu 50% als feiner Staub an, der zum Teil direkt als solcher verfeuert wird, ein anderer Teil dient zur Herst. von Preßlingen. Als Bindemittel hoher Heizkraft dient meist Teer, seltener Dextrin, Gluten. Vf. bespricht eingehend die Herst. des Gemisches von Kohle u. Teer u. die Wahl der geeigneten Presse zur Herst. der Preßkohlen in eckiger Form (bis 10 kg Gewicht) u. der eiförmigen mit 45—50 g Gewicht besonders für den Hausbrand. Die verschiedenen gebräuchlichen Systeme werden aufgezählt, die Presse von COUFFINHAL genau beschrieben. Der Staub darf höchstens 4% W. enthalten, der Druck soll mindestens 150 at betragen. (Science et Ind. **12**. Nr. 170. 82—84.) BERLITZER.

M. Ch. Berthelot, *Die gegenwärtigen Ansichten über die Ausnutzung der Kohle auf chemischem Weg.* (Vgl. C. **1928**. I. 771.) Vf. bespricht die Verkokung der Kohle bei tiefer Temp., die dabei auftretenden Schwierigkeiten u. die üblichen Verff. Ein Diagramm zeigt das Auftreten zweier Maxima der Gasenwt. mit steigender Temp. für verschiedene Kohlen außer Anthracit. KLINGWORTH u. ZUYDERHOUDT haben auf diese Tatsachen ein näher beschriebenes Vergasungsverf. begründet. Ausgehend vom Wassergas oder Kokereigas gelangt man zum synthet. Petroleum nach FISCHER, zu höheren Alkoholen, CH_3OH u. NH_3. Besonders der mitteldeutsche *Lignit* wird von der I. G. zu chem. Prozessen herangezogen. (Science et Ind. **12**. Nr. 170. 90—93.) BERL.

G. Kroupa, *Urverkokungsofen System Turner.* (Petroleum **24**. 300—03. — C. **1928**. I. 610.) BÖRNSTEIN.

J. N. Hazeldon, *Der K.S.G.-Tieftemperaturprozeß.* (Fuel **7**. 155—60. London.) BÖRNSTEIN.

S. Uchida, *Die Anwendung der Tieftemperaturverkokung auf die Arbeit des Gasgenerators.* Vf. untersuchte einen Gasgenerator, dem eine Retorte für Tieftemperaturverkokung des Brennstoffs aufgesetzt war, u. berichtet über die Betriebsergebnisse bei Verwendung verschiedener japan. Kohlen u. Ölschiefer. (Fuel **7**. 179—85.) BÖRNST.

R. von Walther und **W. Bielenberg**, *Studien über die Selbstentzündlichkeit von Braunkohlenhalbkoksen.* (Braunkohlenarch. **1927**. Nr. 18/19. 59—71. — C. **1928**. I. 773.) BÖRNSTEIN.

W. T. K. Braunholtz, G. M. Nave und **H. V. A. Briscoe**, *Gegenseitige Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kokses und ihr Wert in metallurgischen Verfahren.* I. Die Bruchprobe wird besprochen u. Ergebnisse für einige metallurg. Kokssorten bekannt gegeben. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Probe wird durch Beobachtung der Wrkg. bei Abänderung der Ausführungseinzelheiten geprüft. Das Verhalten der verschiedenen Kokssorten beim Verbrennen in vertikalen Silicaröhren unter einem konstanten Luftzug wird verglichen mit dem von Holzkohle u. Aktivkohle. Die Entflammungstempp., durchschnittliche maximale Tempp., Verhältnis CO_2 : CO in den Verbrennungsgasen u. der Brennstoff sind festgelegt worden. Eine Beziehung zwischen dem Brennstoffverbrauch, Bruchindex u. der „scheinbaren" Porosität ist festzustellen. Dann folgt die Beschreibung eines Verf. zur Best. der „scheinbaren" Porosität u. ein Vergleich der Wasserabsorptionsfähigkeit der verschiedenen Kokssorten. Die beiden Methoden zur Unters. der Makrostruktur des Kokses, Koksschliff u. Röntgenstrahlenunters. u. die ersten Verss. über den Wert

des „Kasten"-Vers. zwecks Vergleichung der Kokungseigg. von Kohle werden besprochen. Der Koks der Ofencharge u. des Kastens wurden zu diesem Zwecke der Bruchprobe unterzogen. Diese vorläufigen Verss. lassen erkennen, daß der „Kasten"-Vers. nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Auskunft über die mechan. Eigg. des zu gewinnenden Kokses geben kann. (Fuel **7**. 100—17. ARMSTRONG Coll., Newcastle-upon-Tyne.) WILKE.

Fritz Rosendahl, *Über die Reaktionsfähigkeit des Kokses und ihre Bedeutung für die Praxis.* Nach einer Besprechung des einschlägigen Schrifttums über die Reaktionsfähigkeit wird auf die Herst. der verschiedenen Kokse u. die Verwendung von passivem oder aktivem Koks kurz eingegangen. (Metallbörse **18**. 677—78. 791—92.) WILKE.

R. V. Wheeler, *Koks für Tiegelstahlschmelzen.* Die höhere Bewertung des Kokses aus Bienenkorböfen gegenüber dem in Nebenproduktöfen aus derselben Kohle erhaltenen durch die Schmelzer beruht besonders auf dem Verh. beim Zerkleinern u. beim Verbrennen. In beiden Eigg. ist der Bienenkorbofen überlegen. Durch Mischen verschiedener Sorten läßt sich der Nebenproduktofenkoks verbessern. (Fuel **7**. 148—51. Sheffield Univ., Department of Fuel Technology.) BÖRNSTEIN.

M. Dolch, nach eigenen Verss. u. Verss. von **E. Strube**, *Versuche zur technischen Verwertung der Arsakohle. Betrag zur Kenntnis des Verhaltens des Kohleschwefels.* Vf. hat mit drei Proben dieser Kohle mit 7,8, 9,3 u. 10,5% Gesamt-S Verkokungsverss. unter wechselnden Bedingungen der Temp. u. Erhitzungszeit ausgeführt, bei denen sich ergab, daß eine Verminderung des Gesamt-S, u. zwar bis auf ca. 40% der ursprünglichen Höhe, im wesentlichen durch Erhöhung der Temp. bis 550° erzielt wird. Höhere Erhitzung, bis zu 1000°, bringt eine Verschiebung in der Art der Bindung des S, von organ. zu Aschen-S, hervor. Die Geschwindigkeit der Anheizung ist von großem Einfluß; bei längerem Anheizen wird eine höhere Koksausbeute u. höherer S-Gehalt erzielt. Verlängerung der Garungsdauer wirkt, wie Erhöhung der Temp., in Richtung einer Verminderung des Gesamt-S u. Umwandlung von organ. S in Sulfid-S. Prakt. empfehlenswert für möglichste Entschwefelung ist eine Garungstemp. von ca. 700°. — Durch Druckverkokung im PLASSMANN-Ofen der Chem.-techn. Gesellsch. (C.T.G.-Ofen) läßt sich ein dichter fester Koks aus der Arsakohle erhalten. (Montan. Rdsch. **20**. 213—23. Halle a. S., Univ.-Inst. f. techn. Chemie.) BÖRNSTEIN.

Erich Meyer, *Studien über die Extraktion und die Erhitzung der Steinkohlen im Hinblick auf die Erhellung der Verkokungsvorgänge.* Zur Erforschung der Verkokungsvorgänge bediente sich Vf. der GREGERschen Methode zur Beobachtung der Einflüsse von Erhitzung u. Extraktion auf die Erweichung der Steinkohlen. Durch Vorerhitzung auf 350° wurde der Beginn der Erweichung nach höherer Temp. verschoben, sowie der Maximalerweichungsgrad u. die Backfähigkeit verringert. — Die Ausbeute der Extraktion wächst mit der Feinheit des Korns u. der Extraktionsdauer; auf die Verkokung ist erst die unter Druck (55 at u. 275°) erfolgende Extraktion (mit Bzl.) von Einfluß. Als sehr wesentlich für das Verh. bei der Verkokung zeigte sich die Temp. u. Dauer der Trocknung der extrahierten u. mit Bzl. getränkten Kohle. — Wurde die extrahierte Kohle mit dem unter Druck erhaltenen (in Bzl. gel.) druckextrahierten Bitumen B wieder gemischt u. verkokt, so ergab sich ein gut geflossenes, aber weniger geblähtes Prod., jedoch verlor die Kohle beim Lagern diese Backfähigkeit, während das Bitumen sich nicht änderte. — Durch Vorerhitzung der Kohle auf verschiedene Temp.-Grade wird Blähungsgrad u. Backfähigkeit stetig verringert, Ausbeute, sowie C- u. H-Geh. der Bitumina steigen bei Vorerhitzung bis 380°, fallen, wenn die Temp. höher (bis 470°) getrieben wurde. — Steigerung der Anheizgeschwindigkeit bei der Verkokung bedingt eine geringere Verbesserung des Kokses. — Vf. studierte nach besonders ausgearbeiteter Methode die Erscheinungen der Extraktion u. der Quellung bei Behandlung der Steinkohle mit Pyridin unter verschiedenen Bedingungen. (Braunkohlenarch. **1927**. Nr. 18/19. 1—58. Freiberg [Sa.], Chem. Abt., Braunkohlen-Forschungsinst.) BÖRNSTEIN.

A. W. Nash, *Mögliche Hilfsquellen für flüssige Brennstoffe. Ein Überblick über die Gesamtlage.* (Chem. Age **18**. 338—39. — C. **1928**. I. 280.) BÖRNSTEIN.

E. Berl und **H. Schildwächter**, *Über die Druckextraktion von Steinkohle mittels Tetralin.* Durch Behandlung mit Tetralin im Autoklaven bei 250° u. 6—7 at erhielten Vff. aus Gasflammkohle 20%, aus Fettkohle 17% Extrakt. Bei Verschwelung der extrahierten Kohle entstand nur wenig Teer, der Extrakt enthielt als wesentlich die teerbildenden Bestandteile. Im Extrakt aus Gasflammkohle waren 1,43% saure Körper (feste Phenole), 0,034% bas. Körper, 7,84% Asphalt- u. Harzstoffe u. 27,1%

Neutralöle enthalten. Letztere ließen sich durch SO_2 in 25% gesätt. u. 75% ungesätt. KW-stoffe zerlegen, aus den gesätt. wurden krystallisierte KW-stoffe $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$ u. $C_{30}H_{62}$ (oder $C_{30}H_{60}$) isoliert, die ungesätt. dürften aus Gliedern der Reihen C_nH_{2n-4} bis C_nH_{2n-18}, u. zwar von $C_{12}H_{20}$ bis $C_{26}H_{34}$ bestehen. (Brennstoff-Chem. **9**. 105—13. Darmstadt, Techn. Hochsch., chem.-techn. u. elektrochem. Inst.) BÖRNSTEIN.

E. Berl und **H. Schildwächter**, *Über den Einfluß des durch Druckextraktion mit Tetralin erhaltenen Bitumens auf die Verkokung von Kohle.* Vff. extrahierten Gasflammkohle im Autoklaven stufenweise je 2 Stdn. mit Tetralin, entnahmen nach jeder Extraktion Proben zur Verkokung u. vereinigten die Extrakte. Schon nach einmaliger Druckextraktion hatte die Kohle ihr Bläh- u. Backvermögen fast vollständig verloren, nach fünfmaliger Extraktion lieferte sie einen dunklen, fast schwarzen Koks ohne Zusammenhalt u. blähende oder backende Eigg. Der Extrakt wurde durch Lösen in Bzl. u. Ausfällen mit PAe. in 61,08% erdigbraun pulveriges Festbitumen u. 38,69% tiefdunkles Ölbitumen zerlegt. Bei Zugabe der genau auf den ursprünglichen Gehalt berechneten Menge von Gesamt-, Fest- u. Ölbitumen zu extrahierter Kohle (durch Eintrocknen der Bzl.-Lsg. darauf) konnte ein Koks von annähernd dem früheren Back- oder Blähgrade nicht wieder erzielt werden. Vff. sehen die Begründung dieser Erscheinung in ungenügender Aufsaugung des Extrakts durch die feingepulverte Kohle, aus der er zu rasch abdest. (Brennstoff-Chem. **9**. 121—22. Darmstadt, Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. der Techn. Hochsch.) BÖRNSTEIN.

G. Stadnikow und **A. Weizmann**, *Zur Frage der Zusammensetzung der leichten Fraktionen des Teeres aus Ölschiefer von Kaschperow.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 859—66. — C. **1928**. I. 774.) RÖLL.

F. Müller, *Versuche zur Aufarbeitung von Kokereiteer nach dem Dubbsverfahren.* An Hand einer Skizze wird das DUBBS-Verf. beschrieben. Es besteht darin, daß bei starkem Überdruck Kokereiteer durch direkt geheizte Schlangen in ein zylindr. Gefäß gelangt, in dem die Trennung von Petrolkoks, Rückstandsöl u. den später einen Dephlegmator durchstreichenden Dämpfen stattfindet. Das für die Erdölverarbeitung geeignete Verf. hat sich in einer Versuchsanlage in Illinois für Teer nicht bewährt, da bei 3,4 atü nur 4,6% Rohmotortreibstoff gewonnen wurde. Im Rohleichtöl (bis 210°) in einer Menge von 8,2% des Teers waren 39% alkalilöslich. Bestandteile enthalten. Es ließ sich also die Druckspaltung von Kokereiteer nicht wirtschaftlich durchführen. (Glückauf **64**. 444—45. Bochum.) BERLITZER.

Minor C. K. Jones, *Die Chemie in der Entwicklung der Gasindustrie.* Skizze der geschichtlichen Entw. der Leuchtgas- u. Teerindustrie in den Vereinigten Staaten nebst statist. Angaben über die Erzeugung u. Verwendung des Leuchtgases. (Journ. chem. Education **5**. 291—300. Baltimore [Maryland], Consolidated Gas, Electric Light and POWER Company.) BÖTTGER.

Franz Fischer und **Paul Dilthey**, *Über die Auswaschung von Schwefelwasserstoff aus industriellen Gasen mit Hilfe von alkalischen Ferricyankaliumlösungen.* Um den H_2S-Geh. von Gasen nach der Gleichung: $2\,K_3Fe(CN)_6 + H_2S + 2\,KOH = 2\,K_4Fe(CN)_6 + S + H_2O$ zu beseitigen, leiteten Vff. einen H_2-Strom durch etwa halb mit H_2S gesätt. W. u. dann in eine alkal. Ferricyankaliumlsg., wodurch der S leicht u. rein in schön gelber, krustiger Form abgeschieden wurde. Einzelverss. ergaben je 1 Mol. CO_3Na_2 unter Zusatz von CO_3HNa auf je 1 Mol. Ferricyanid als vorteilhaftestes Alkaliverhältnis, während der Ausnutzungsgrad sich unabhängig von der Gesamtkonz. der Lsg. erwies, die Umsetzungsgeschwindigkeit ihr annähernd proportional war. Zur Regenerierung des entstandenen Ferro- in Ferrisalz wird elektrolyt. Oxydation empfohlen. (Brennstoff-Chem. **9**. 122—26. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) BÖRNSTEIN.

M. Ch. Arnu, *Das Ammonsulfat, die gegenwärtigen Verfahren seiner Fertigstellung in den Gasfabriken und Kokereien.* Vf. bespricht ausführlich die im Gasstrom in den Sättiger mitgeführten Verunreinigungen u. ihren Einfluß auf das Aussehen des Fertigprodukts, die richtige Führung der Sättigung in Sättigern verschiedener Systeme, Krystallgröße, Trennung von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen, Zentrifugieren u. Decken. Das so erhaltene „gute, graue" Sulfat mit 20—21% N enthält noch 0,2 bis 0,5% freie Säure u. muß durch Neutralisieren u. Trocknen raffiniert werden. Die verschiedenen Methoden der Neutralisation mit gasförmigem u. wäßrigem NH_3, mit festem oder gelöstem Na_2CO_3 oder $Ca(OH)_2$ werden angeführt, am besten bewährt sich eine Kombination verschiedener Verff. Die Trocknung geschieht in mit Dampf oder Feuergasen geheizten App. von 3 Typen: Vertikale, horizontale Drehtrommeln u. horizontale

feststehende Trommeln mit Transportschnecken im Innern, von denen mehrere Abbildungen gegeben werden. — Das gut neutralisierte u. getrocknete Salz enthält 20,80 bis 20,95% ammoniakal. N, 0,15% W. u. geringe Mengen an Verunreinigungen. Es ist körnig, meist rein weiß, manchmal schwachgelb oder grau, backt beim Lagern nicht zusammen u. läßt sich so leicht mit Maschinen lagern, einsacken u. wiegen. (Science et Ind. **12**. Nr. 170. 42—47.) BERLITZER.

D. H. Wiegmann, *Die Arbeiten der Emschergenossenschaft zur Gewinnung des Phenols aus dem Ammoniakwasser der Ruhrzechen.* Das Verf., *Phenol* aus dem Ammoniakwasser durch Benzol, Toluol oder andere Waschfll. auszuwaschen u. letztere abzutreiben, wurde an mehreren, von verschiedenen Firmen gelieferten Anlagen in allen Einzelheiten überprüft. Das zumindest in einer Menge von 2% im Gaswasser enthaltene Phenol ließ sich mit mindestens 25% der Wassermenge an Benzol bis auf 0,7—0,8 g/l erfolgreich auswaschen. Der Benzolverlust beträgt 0,3—0,4 g pro l W. So sind voraussichtlich jährlich etwa 5000 t Phenol mit einem Preis von 30—32 Pfennig pro kg 75%ig. rohes Phenolöl zu gewinnen. Die Wirtschaftlichkeit hängt insbesondere vom Dampfpreis ab. (Glückauf **64**. 397—405. 435—41. Essen.) BERLITZER.

C. Padovani und **A. Amati**, *Technisch-chemische Studien über einen xyloiden Lignit von Bacino di Castellina in Chianti.* Der untersuchte Lignit hat ausgesprochen xyloiden Charakter, er entstammt der myocänen Flora (vor allen Hainbuche u. Eiche) u. ist gemischt mit Ton, Fe- u. S-Verbb. Die Rohanalyse ergab bei einem natürlichen W.-Geh. von 24—34% in der Trockensubstanz in %: Flüchtiges 39,50, Koks 60,50, Asche 10,38, gebundener C 50,12, S 1,22, N 1,08, Heizwert 5557 Cal. 1 kg Trockensubstanz lieferte bei der Tieftemp.-Verkokung nach FISCHER bei 500° 565,0 g Halbkoks, 90,09 g Teer, 142,0 ccm W., 156,1 l Gas. Das Gas hatte D. 1,1106, Litergewicht 1,4359 g u. bestand in Vol.-% aus: 40,4 CO_2, 1,4 H_2S, 12,7 CO, 10,7 H_2, 2,6 C_2H_6, 24,8 CH_4 u. 5,9 N_2. Der Halbkoks war kaum feucht, hatte 21,8% Asche u. 9,0% Flüchtiges. Heizwert 6350 Cal. Vom Urteer wurde bei verschiedenen Fabrikationen folgende Kennzahlen ermittelt: $D._{17}$ 1,0290—1,0974, Heizwert 8284—8808 Cal., Phenole 30,6—43,0%, Kp. 130—137°, Dest. nach ENGLER unter 100° 5,15—6,74%, bei 200 bis 250° 28,52—64,43%, 250—300° 21,30—28,83%, über 300° 40,30—41,45%. Die Fraktionen unter 250°. enthielten 58—60% der Phenole, 250—300° 49%. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 601—08. Bologna.) GRI.

M. G. Levi und **C. Padovani**, *Studien und Versuche über Lignite von Valdarno.* (Vgl. C. **1928**. I. 991.) Die Lignite von Valdarno lassen sich nach Verss. der Vff. ausgezeichnet durch Tieftemp.-Dest. auf hochwertige Prodd. verarbeiten. Der Halbkoks bildet ein gutes Material zur Staubfeuerung u. Herst. von Leuchtgas. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 556—600. Bologna.) GRI.

Maria Bakunin, *Über die Verwertung bituminöser Gesteine mit besonderer Berücksichtigung von Sizilien.* Bericht über die neueren Verff., wie Tieftemp.-Dest., Kracken usw., u. die Möglichkeit ihrer Verwendung zur Verarbeitung sizilischer Rohstoffe. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 468—513. Neapel.) GRIMME.

Alfred Karsten-Salmony, *Verbesserte Herstellung von Spaltbenzin, besonders aus Braunkohlenteer und Schieferölen.* Ausführliche Besprechung des BLÜMNER-Verf. zur Herst. von Spalt*benzin*, das gegenüber den bisherigen Spaltverff. den Vorteil einer größeren Benzinausbeute besitzt, eine bessere Qualität des Benzins liefert, infolge des Wegfalls eines Arbeitsganges wirtschaftlicher u. mit größerer Sicherheit arbeitet, sowie die Verarbeitung sämtlicher Rohöle u. ihrer Destillate, von Erdölen, Braunkohlenschwelölen, Generatorenteeren u. Schieferölen ermöglicht. (Chem.-Ztg. **52**. 209 bis 210. 232—33. Österr. Chemiker-Ztg. **31**. 38—39. Berlin.) SIEBERT.

Rudolf Koetschau, *Über die in der Natur vorkommenden Erdöle, ihre chemischen Beziehungen untereinander und zu den Schwelerzeugnissen der Kohlen.* Der Inhalt der ausführlichen Arbeit läßt sich nicht in kurzem Auszuge wiedergeben. (Petroleum **24**. 119—30. Hamburg.) BÖRNSTEIN.

Richard Kißling, *Die Erdölindustrie im Jahre 1926.* (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse. Harze **34** [1927]. 231—36. 243—47.) PFLÜCKE.

Richard Kißling, *Fortschritte auf dem Gebiete der Erdölindustrie im Jahre 1925.* (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **33** [1926]. 261—67.) PFLÜCKE.

A. Seifert, *Fälle von Selbstentzündung von Petroleum und Petroleumdestillaten in naphthaverarbeitenden Betrieben von Baku.* Vf. berichtet über die ihm bekannt gewordenen Fälle der Selbstentzündung von *Petroleum*destillaten, die genügend unter-

sucht waren, um einen Rückschluß auf die Ursachen zu erlauben. Sie ereigneten sich alle bei der alkal. Raffination von Petroleumrohdestillat (mit 6—7% NaOH), u. zwar beim Einfließenlassen der Alkalilsg. Auf Grund der Begleitumstände hält Vf. die übliche Erklärung der Explosion durch Funkenflug oder pyrophore Metallteilchen für unzutreffend, sondern nimmt eher irgendwelche elektr. Entladungen an, die durch das freie Einfließen der Ätznatronlsg. u. des Destillats hervorgerufen werden. Gestützt wird diese Anschauung durch die Tatsache, daß die Explosionen wesentlich abgenommen haben, seit alle Fll. den Raffinationskesseln durch den Boden zugeleitet werden u. nicht mehr frei hereinfließen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] **13** [1927]. 638—41. Ssormowo, Gvt. Nishni-Nowgorod.) RÖLL.

W. C. Luckow, *Anhaltspunkte für die Auswahl von Gasolin.* Es werden die verschiedenen Handelssorten von Gasolin nach Herst. u. Zus. besprochen u. die Anforderungen erörtert, die an diesen Betriebsstoff für Kraftwagen in Zuckerfabriken gestellt werden sollten. (Sugar **30**. 166—67.) RÜHLE.

G. Egloff und **J. C. Morrell**, *Die Raffination von Rohöl aus Ventura in Kalifornien.* Das Ventura-Avenuegebiet weist drei untereinandergelegene Ölzonen auf, deren unterste sich als sehr ergiebig erwies. Aus dieser gewonnenes Rohöl, das Vf. genauer untersuchte, enthielt: Benzin 31%, Kerosin 7,2%, Gasöl 19,8%, Schmieröl 12,3%, Paraffin 2,7%, Pechrückstände 25%, W. 2%. (Petroleum **24**. 145—47. Chicago.) BÖRNSTEIN.

Jogendra Kumar Chowdhury und **Ramesh Chandra Bagchi**, *Aluminiumoxydgel als Entschwefelungsmittel bei der Petroleumraffination.* Vff. untersuchen das Adsorptionsvermögen von *Al_2O_3-Gel* für *Dimethylsulfat, Tolylsenföl, H_2S, Benzylmerkaptan, S, CS_2, Phenylsenföl, Äthylmerkaptan, Methylsulfid, Allylsenföl* u. deren Gemisch, gel. in Petroleumdestillaten, aus denen die niedrig sd. Fraktionen entfernt worden waren. Das Adsorbens wurde durch Fällung von $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. mit NH_3 bei Tempp. nicht über 25°, langsame Trocknung bei 60—70° u. weitere Entwässerung durch Erhitzen hergestellt. Das Adsorptionsvermögen nimmt bei der Entwässerung bis zu einem W.-Geh. von ~19% (280—290°) rasch, dann nur noch sehr langsam zu; hohe Tempp. (dunkle Rotglut) sind schädlich. Es gilt die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme. Die günstigste Teichengröße ist 50—160 Maschen/Quadratzoll. Höhere Tempp. sind für die Entschwefelung vorteilhaft. Besonders stark wird Dimethylsulfat adsorbiert, was wahrscheinlich mit der bas. Natur des Al_2O_3 zusammenhängt, da aktivierte *Kohle* unter den gleichen Bedingungen viel weniger Dimethylsulfat adsorbiert. Durch längere Einw. von Luft auf das S-haltige Petroleum in Ggw. von Al_2O_3 bei 150° werden 60—80% der verschiedenen S-Verbb. entfernt; das Verf. scheint bei Mineralölen, die wenig Olefine u. andere leicht oxydierbare KW-stoffe enthalten, techn. aussichtsvoll. Bei Mischungen von Al_2O_3-Gel mit akt. Kohle bzw. *SiO_2-Gel* (hergestellt durch Fällung einer Suspension von Kohle bzw. SiO_2-Gel in $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. mit NH_3, Trocknen bei 60—70° u. 2-std. Erhitzen auf 230—235°) geht die Wirksamkeit bei 21,7% Kohle bzw. 23,7% SiO_2 im Gel durch ein Maximum u. ist hier, besonders bei dem SiO_2-haltigen Mischgel, viel größer als bei den einzelnen Gelen. Durch Fällung von $Al(OH)_3$ auf Glas- oder Bimssteinpulver gewonnene Adsorbentien zeigen dagegen kein gesteigertes Adsorptionsvermögen gegenüber Al_2O_3 allein. Das Adsorbens kann durch Behandlung mit überhitztem Dampf leicht regeneriert werden. (Journ. Indian chem. Soc. **5**. 111—25. Dacca, Univ.) KRÜGER.

Bruno Müller, *Untersuchungen über Strömungsgeschwindigkeiten und Durchflußzeiten von Benzin in Rohrleitungen.* Wegen der Gefahr zu großer elektr. Aufladungen sind nach amtlichem Gutachten nur Strömungsgeschwindigkeiten des Benzins bis 4 m/sec. zulässig. Vf. untersuchte im Werk Dülken der WERNER-Handelsgesellschaft an Rohren von 5 m Gefällhöhe bei einer Tankanlage die Strömungsgeschwindigkeiten. Diese liegen bei Verwendung von 1, $^3/_4$, $^1/_2$ Zoll Metallzapfenschläuchen u. 1 sowie $^3/_4$ Zoll Rohren unter 4 m, beim $^1/_2$ Zoll-Rohr über 4 m/sec. u. sind am Ende des Rohres nur wenig größer als am Anfang. (Chem.-Ztg. **52**. 290—91. Kiel-Friedrichsort.) BERL.

Felice Epstein, *Über einige neue Methoden bei der Verarbeitung von Mineralölen.* Sammelbericht. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 451—67. Fiume.) GRIMME.

Typke, *Über die Veränderungen der Transformatorenöle.* II. *Art der Veränderungen und gebildete Produkte.* (I. vgl. C. **1928**. I. 1602.) Die Veränderungen allgemeiner Art, die gebildeten Prodd., sowie die Schutzmaßnahmen zur Verhütung der Veränderungen werden an Hand der vorhandenen Literatur besprochen. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 418—25.) TYPKE.

Camillo Manuelli, *Bituminöse Kalke als Quelle für Schmiermittel und Brennstoffe.* Sammelbericht über Verarbeitung von bituminösen Kalken auf Schmiermittel u. hochwertige Brennstoffe durch Schwelung, Dest., Kracken usw. (Atti. II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 423—50.) GRIMME.

S. Nametkin und **B. Archangelski**, *Vergleichende Untersuchung ausländischer und russischer Schmieröle.* II. (I. vgl. C. **1928**. I. 1482.) In Fortsetzung ihrer Unters. geben Vff. eine tabellar. Aufstellung einer Reihe ausländ. *Automobilschmieröle* nebst ihren wesentlichen chem. u. physikal. Konstanten u. vergleichen sie mit russ. Ölen bzw. mit den von der russ. Regierung aufgestellten Normen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] **13** [1927]. 642—46.) RÖLL.

G. Spettmann, *Die Maschinenfette.* Zusammenfassende Beschreibung der Eigg. u. der Verwendung der konsistenten Maschinenfette. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25**. 207 bis 208.) SCHWARZKOPF.

Dehnst, *Über den Mechanismus des Holzschutzes durch Konservierungsmittel.* Vf. überprüft die 1920—24 in den Proceedings der American Wood Preservers Association erschienenen Verss. von E. BATEMAN (Proceedings Amer. Wood Preservers Assoc.), der behauptet, daß die wirksamen Bestandteile des Steinkohlenteer-Imprägnieröles niedrigsd. KW-stoffe u. hochsd. Teerbasen u. -säuren sind, die von einem nicht giftigen, zu 40% vorhandenen Öl gel. sind. Vf. gewinnt aus vorschriftsmäßigem Imprägnieröl durch Entbasen u. Entsäuern, Entfernung von Naphthalin u. Anthracen sowie mehrfaches Destillieren 8 Fraktionen, die getrennt auf ihre pilztötenden Eigg. untersucht werden. Es ergeben sich folgende Resultate: Das Imprägnieröl wird durch die geschilderten Operationen u. Wegnahme der wasserll. Körper in seiner fungiziden Kraft gegen Coniophora cerebella nicht verändert, die untersuchten Fraktionen sind gleich stark fungizid, die leichter sd. bedeutend stärker als das Gesamtöl, das nach allen genannten Operationen erhaltene Öl ist unverändert wirksam. Die Wirksamkeit gegen Lenzites abietina u. Fomes annosus nimmt durch Wegnahme der unter 285° sd. Bestandteile u. des Anthracens stark ab. BATEMANs Ergebnisse sind also stark einzuschränken. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 355—58. Berlin.) BERL.

R. A. Dengg, *Die Reaktionsfähigkeit von Koks und eine neue Methode, sie zu bestimmen.* In einem elektr. auf bestimmte Tempp. erhitzten Verbrennungsrohr wird Luft über Koksproben von 0,2 g geleitet, die mit stets gleicher Oberfläche u. Korngröße in einem Schiffchen sich befinden. Die Abgase passieren ein Gefäß mit $Ba(OH)_2$-Lsg., deren elektr. Leitfähigkeit dauernd gemessen wird u. das Tempo der CO_2-Entw. anzeigt; etwa vorhandenes CO wird dahinter in einem Gefäß mit $PdCl_2$-Lsg. absorbiert. Die Prüfung von drei verschiedenen Kohlenproben von annähernd dem gleichen Aschengeh. in diesem Apparat zeigte, daß die Reaktionsfähigkeit der gleichen Koksart, gemessen an der CO_2-Entw., bei verschiedenen Tempp. sehr verschieden ist u. verschiedene Kokse bei der gleichen Temp. auch in ihrem Verhalten sich unterscheiden. Der Unterschied zwischen Reaktionsfähigkeit u. Verbrennlichkeit wird hervorgehoben u. eine Erklärung dafür vorgeschlagen, daß Anthracit zwar die geringste Reaktionsfähigkeit, aber eine sehr große Verbrennlichkeit besitzt. (Fuel **7**. 152—54.) BÖRNST.

—, *Zur Bestimmung der Siedegrenzen von Extraktionsbenzin.* Nach Ansicht des Vf. sind die Fehlerquellen bei der Best. der Siedegrenzen des Extraktionsbenzins vor allem in der Verwendung von unrichtigen Thermometern zu suchen. Bei abweichenden Analysendaten ist zunächst auf diesen Punkt zu achten. (Seifensieder-Ztg. **55**. 135.) SCHWARZKOPF.

A. Baader und **H. Gruber**, *Stockpunkt und Viscosität.* Vff. lehnen den Stockpunkt zur Gütebest. eines Isolier- oder Schmieröls ab u. fordern, daß die Viscosität bei den in Frage kommenden Tempp. zu bestimmen u. eine Kurve zu den gefundenen Punkten zu zeichnen ist. Aus der Kurve läßt sich feststellen, von welcher Temp. an z. B. ein Ölschalter erwärmt werden muß, um weiterer Erhöhung der Zähigkeit vorzubeugen. Es scheint zweckmäßig, diesen Punkt im Angebot bzw. in der Analyse als *Heizpunkt* (Hp) zu kennzeichnen. Da manche Öle in der Kälte trüb werden, so ist auch die Angabe des Trübungspunktes (Tp) zu fordern. Es wird dann ein Prüfverf. beschrieben, das sich für die Best. der Viscosität bei niedriger Temp. als brauchbar erwiesen hat. (Arch. Eisenhüttenwesen **1**. 653—54. Knapsack bei Köln.) WILKE.

Stefano Fachini, *Beobachtungen über mineralische Isolieröle und die Kontrollmethoden.* Die Methode von SNYDER zur Unters. von Transformatorenölen gibt brauchbare Werte, doch hält Vf. das Verf. von FACHINI u. SOMAZZI (C. **1926**. II. 308)

für besser. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 523 bis 525. Mailand.) GRIMME.

Deutsche Montan-Ges. m. b. H., Deutschland, *Versatzmittel für Bohrlöcher.* Zwecks Verhinderung von Kohlenstaubexplosionen versetzt man die Bohrlöcher mit natürlichem oder künstlichem Gesteinsstaub, welcher mit einer beträchtlichen Menge, z. B. 15% W. oder einer anderen geeigneten Fl. vermischt ist. (**F. P. 635 795** vom 11/6. 1927, ausg. 24/3. 1928. D. Prior. 11/6. 1926.) KÜHLING.

General Fuel Briquette Corp., New York, übert. von: **Albert L. Stillmann**, Plainfield, N. J., *Brennstoffbrikettierung.* Bituminöse Kohle wird mit einem geschmolzenen bituminösen Bindemittel gemischt, das Gemisch über den F. (125°) des Bindemittels erhitzt u. in Ggw. von Wasserdampf intensiv gemahlen, bis die flüchtigen Anteile der Kohle freigemacht sind, die in das geschmolzene Bindemittel eingeleitet werden. Dann wird das Gemisch brikettiert. (**A. P. 1 664 998** vom 21/1. 1927, ausg. 3/4. 1928.) KAUSCH.

Géza Szikla, Budapest, *Einrichtung zur Brennstoffvergasung, -verbrennung oder -entgasung* von feinkörnigen, festen oder zerstäubten fl. Brennstoffen in einem aufsteigenden Gasstrom. Sie besteht aus einem nach oben erweiterten, stehenden Verbrennungsschacht, bei dem die Brennstoffzuführungskanäle in der Nähe des engsten Querschnitts des Schachtes oberhalb der besonderen Einführungsstelle der den Brennstoff im Schacht schwebend haltenden Gase in den aufsteigenden Gasstrom münden. (**Oe. P. 109 020** vom 21/1. 1925, ausg. 10/3. 1928. Ung. Prior. 4/2. 1924.) KAUSCH.

Robert Marie Albert Ernest Cézanne, Frankreich, *Generatoren zur Erzeugung von Gasen aus Holz usw.* Über dem Generator befindet sich eine Lufteinblasevorr., um Luft in der gewünschten Menge in eine Reaktionskammer, die am besten in unmittelbarer Nähe der Austrittsöffnung des Herdes für die Gaserzeugung vorgesehen ist, einzuführen. (**F. P. 634 399** vom 30/8. 1926, ausg. 16/2. 1928.) KAUSCH.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum, *Regenerativofen-Koksofen* mit senkrechten Heizzügen für wahlweise Beheizung durch Starkgas u. Schwachgas, bei dem zwei benachbarte Heizwände mit den zugehörigen, unter der Ofensohle in der Längsrichtung der Ofenkammern angeordneten Regeneratoren eine in sich geschlossene Heizeinheit bilden, u. jede der beiden Heizwände wieder in Heizuntereinheiten von je 2 oder 4 oder mehr Heizzügen zerlegt ist, dad. gek., daß je 4 Einzelregeneratoren immer nur mit je einer dieser Heizuntereinheiten in der Weise zusammen arbeiten, daß die unteren Enden der Anfangs- u. Endheizzüge jeder Heizuntereinheit der beiden Heizwände je mit 2 der 4 Wärmespeicher verbunden sind, die wechselweise zur Erhitzung von Gas u. Luft bzw. von Luft allein oder zur Aufnahme der Abhitze dienen. (**D. R. P. 458 512** Kl. 10 a vom 6/1. 1925, ausg. 12/4. 1928.) KAUSCH.

Arved Pistorius und **Curt Bunge**, Polen, *Zersetzen von Kohle in ihre Bestandteile.* Man unterwirft die Kohle zunächst einer Extraktion (mittels Pyridin) gegebenenfalls unter Druck mit Lösungsmm. u. sodann einer unvollständigen Verbrennung. Man erhält so einen sehr leichten Rückstand, der sich pulverisiert als Sprengstoffbestandteil verwenden, oder zu Briketts verarbeiten oder zum Reduzieren von Metallen usw. benutzen läßt. (**F. P. 634 351** vom 13/5. 1927, ausg. 16/2. 1928. D. Prior. 8/9. 1926.) KAUSCH.

Barrett Co., New York, übert. von: **F. Osborne**, Birmingham, Alabama, V. St. A., *Teerdestillation.* Die durch Dest. von Teer mittels der h. Gase einer Batterie von Koksöfen erzeugten Gase u. Dämpfe werden mit den von der vorhergehenden Kühlung zwecks Abscheidung der schweren Teerbestandteile zurückbleibenden Gasen gemischt, u. die Mischung wird dann gekühlt zwecks Kondensation der verdichtbaren Anteile. (**E. P. 285 907** vom 18/2. 1928, Auszug veröff. 18/4. 1928. Prior. 26/2. 1927.) KAUSCH.

W. C. Holmes & Co., Ltd., und **C. Cooper**, Huddersfield, *Trocknen von Brenngasen.* Die Gase läßt man von einem Hauptrohr aus durch Bürstenwäscher, in denen sie mit einer hygroskop. Fl. behandelt werden, die gekühlt u. im Kreislauf wiederregeneriert wird, strömen. (**E. P. 285 936** vom 21/10. 1926, ausg. 22/3. 1928.) KAUSCH.

Bamag-Meguin Akt.-Ges., Berlin, *Erzeugung eines leuchtgasähnlichen, hochwertigen Gases* durch Herst. von Doppelgas mittels eines Generators u. von Schwelgas in einer Zusatzretorte, die durch die Verbrennungswärme der Blasegase des Generators beheizt wird u. aus der mehr oder minder entgaster Koks gewonnen wird, 1. dad. gek., daß Doppelgas u. Schwelgas gemeinsam einen von den Abgasen des Generators gespeisten Wärmespeicher durchstreichen, der sowohl zur Fixierung der Schweldämpfe als auch

zur Beheizung der Zusatzretorte dient. — 2 weitere Ansprüche betreffen Einrichtungen für das Verf. (**D. R. P. 458 516** Kl. 26 a vom 11/12. 1924, ausg. 14/4. 1928.) Kausch.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reiches Gas, Halbkoks und Ammoniak aus bituminöser Kohle* mit Hilfe von O_2 oder an O_2 reichen Gasen mit oder ohne Anwendung von Wasserdampf oder CO_2. Man destilliert die Kohle in der Weise, daß die obere Zone der (Brennstoff-)Säule durch die in der unteren Zone erhaltenen Gase behandelt wird, wobei dieser untere Teil geteilt ist. Der eine der beiden Teile wird der Vergasung durch O_2 unterworfen u. der andere Teil als Halbkoks abgezogen. (**E. P. 285 664** vom 15/3. 1927, ausg. 15/3. 1928.) Kausch.

Thomas Rigby, London, *Trockenanlage zur Trocknung von Gut im Schwebezustande.* (**D. R. P. 458 639** Kl. 82a vom 25/2. 1922, ausg. 20/4. 1928. E. Prior. 25/2. 1921 u. 4/1. 1922. — C. **1923**. IV. 362 [E. P. 197 357].) M. F. Müller.

P. Dvorkovitz, London, *Gewinnen von Petroleumprodukten aus bituminösen Stoffen.* Man erhitzt das bituminöse Material (Kohle) in einer von innen oder außen auf 500° erhitzten Retorte, wobei ein Teil des organ. Stoffs destilliert. Dann setzt man ein Lösungsm. (Petroleum oder Gasteer) in Form einer Fl. oder von Dampf zu, wodurch die verbliebene organ. Substanz herausgelöst wird. (**E. P. 285 564** vom 17/11. 1926, ausg. 15/3. 1928.) Kausch.

Eric Th. Hesslé und **Willy Lelgemann**, Lemont, Ill., *Kontaktapparat* für die Umwandlung von Öl, bestehend aus einem Reaktionsgefäß für den geschmolzenen (Metall-)Katalysator, das in durch ihre Böden miteinander kommunizierende Abteile geteilt ist u. einer einen Ölnebel erzeugenden Vorr. in der einen Abteilung. Der Ölnebel wird gezwungen, durch den Katalysator zu strömen. (**A. P. 1 661 827** vom 26/4. 1926, ausg. 6/3. 1928.) Kausch.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **George H. Taber jr.**, Rye, N. York, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Man unterwirft das Gas-Dampfgemisch, das beim Kondensieren der Crackprodd. übrig geblieben ist $(H_2 + CH_4)$J, der Einw. eines Absorptionsmittels, aus dem die absorbierten Anteile durch Dest. ausgetrieben werden, worauf das so gewonnene Gas-Dampfgemisch u. das nicht kondensierte Gas-Dampfgemisch mit frischem KW-stofföl behandelt u. gecrackt wird. (**A. P. 1 663 868** vom 24/6. 1926, ausg. 27/3. 1928.) Kausch.

Franz Puening, Pittsburgh, *Cracken von Schwerölen oder Teeren.* Man führt das Cracken durch, indem man eine ringförmige Ölsäule bildet, die Crackwärme nur den Seiten der Säule zuführt, wobei die letztere rasch nach aufwärts bewegt wird. Das sich abtrennende Gas gelangt in die oberen u. inneren Räume der Säule. Die zur Ruhe gekommene dichte Fl. fällt durch den Innenraum in der Säule auf den Boden u. reinigt mechan. die erhitzten Wände der Kolonne. (**A. P. 1 664 263** vom 26/5. 1919, ausg. 27/3. 1928.) Kausch.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **William A. Gruse**, Wilkinsburg, Pennsylvan. und **Warren F. Farragher**, Pittsburgh, *Paraffin.* Man treibt festgemachtes Paraffin oder Paraffinöl kontinuierlich durch W. von bestimmter Temp. u. zerschneidet es hierbei wiederholt, so daß die gesamte Oberfläche des Paraffins dem W. ausgesetzt ist, das Öl aus der M. entweichen u. im W. nach oben steigen kann. (**A. P. 1 663 592** vom 28/10. 1924, ausg. 27/3. 1928.) Kausch.

A. Riebeck'sche Montanwerke A.-G., Halle a. S. (Erfinder: **Theodor Hellthaler**, Granschütz b. Weißenfels), *Herstellung von Isolierölen aus Braunkohlenteer- und Schieferteerölen.* Die mit A. oder ähnlich wirkenden Lösungsmm. in bekannter Weise vorgereinigten Öle werden mit $SnCl_4$ oder anderen Tetrachloriden der vierten Gruppe des period. Systems, mit Ausnahme von C, allein oder in Mischung mit irgendwelchen Adsorptionsmitteln, wie Bleicherden oder dgl., raffiniert u. sodann entparaffiniert. Das mit $SnCl_4$ raffinierte Öl wird vor oder nach der Entparaffinierung einer schonenden Dest. unterworfen. — Dunkles *Braunkohlenteerparaffinöl* wird mit Dampf bis auf einen Flammpunkt nicht unter 150° abgeblasen. Der Rückstand wird mit A. extrahiert u. nach dem Verf. des D. R. P. 421 858 (C. **1926**. I. 1343) weiterbehandelt. 1 kg Öl wird mit je 20 g Bleicherde u. $SnCl_4$ verrührt. Nach dem Absitzen u. Dekantieren wird das Öl mit Na_2CO_3 u. Bleicherde bei 90° nachbehandelt. Es werden 96% klares, hellgelbes Öl erhalten. (**D. R. P. 458 629** Kl. 23c vom 13/1. 1926, ausg. 20/4. 1928.) M. F. Müller.

Standard Oil Co., San Francisco, übert. von: **Richard W. Hanna**, Piedmont, Californ., *Destillieren von Schmierölen.* Man erhitzt das zu dest. Öl auf die Temp., bei

der ein Teil gecrackt wird, hält es eine so lange Zeit auf dieser Temp., daß bis die Crackung eintritt, während es fl. ist, läßt es dann in eine Verdampfkammer einfließen, die unter vermindertem Druck gehalten wird, zieht die Dämpfe ab u. kondensiert sie fraktioniert. (**A. P. 1 664 977** vom 4/10. 1923, ausg. 3/4. 1928.) KAUSCH.

W. H. Schmitz, Dortmund, *Verarbeitung von Schmierölraffinationsabfällen*, insbesondere der Abfallharze, -laugen u. Bleicherden. Die Abfallaugen werden ausgesalzen u. die gewonnenen Seifen entwässert u. destilliert. Der Rückstand stellt ein wasserlösliches Asphaltprod. dar, das mit den mit Alkali neutralisierten Abfallharzen u. mit den gebrauchten Bleicherden gemischt wird, wobei eine sehr haltbare Emulsion gewonnen wird. (**E. P. 284 330** vom 24/1. 1928, Auszug veröff. 21/3. 1928. Prior. 29/1. 1927.) M. F. MÜLLER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

A. Deforge, *Die Natur der vegetabilischen Gerbung.* Vf. gibt an Hand der neueren Arbeiten einen kurzen Überblick über das Wesen der vegetabil. Gerbung. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1927**. 276—80.) STATHER.

Cesare Schiaparelli und **Giovanni Bussino**, *Über die chemische Natur der vegetabilischen Gerbung.* Vff. ziehen aus ihren Unterss. folgende Schlüsse: Von größter Wichtigkeit bei der Gerbung ist die Überwachung der p_H des Bades, da hierdurch am meisten das Resultat beeinflußt wird. Je höher der Säuregrad, desto größer der Waschverlust u. desto geringer die Widerstandsfähigkeit gegen w. W. Bei einer Gerbsäurekonz. von 2% u. einer höheren p_H als 2,5 vereinigen sich bei gewöhnlicher Temp. 100 Teile Hautprotein mit 60 Teilen Gerbsäure. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 343—61. Turin.) GRIMME.

Cesare Schiaparelli und **Luigi Careggio**, *Über den Chemismus der Kombinationsgerbung.* Die krit. Nachprüfung der WOODschen Theorie über die kombinierte Gerbsäure-Chrom-Gerbung ergab deren Richtigkeit, da die angenommenen Werte 100 Protein + 60 Gerbsäure + 6,76 Cr_2O_3 fast quantitativ erreicht wurden, nämlich 100 Protein + 61,43 Gerbsäure + 6,18 Cr_2O_3. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 362—67. Turin.) GRIMME.

Vittorio Casaburi, *Untersuchung über Gerbung im Einzelbad.* Vf. hat mit 4 reinen Gerbstoffen u. 9 Gerbstoffkombinationen Vers.-Gerbungen im Einzelbad angestellt, über deren vielversprechende Resultate später berichtet werden soll. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 380—82. Neapel.) GRIMME.

Giovanni Bussino, *Über die Verwendung der hydrostatischen Wage beim Studium der Phänomene des Gerbens.* Vorzüge der Verwendung der hydrostat. Wage zur Verfolgung des Gerbungsverlaufs. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 421—27. Turin.) GRIMME.

Enrico Simoncini, *Beitrag zur Kenntnis des Einpökelns der Häute.* Vf. konnte feststellen, daß aus einer mit H_2SO_4 angesäuerten NaCl-Lsg. die tier. Haut die Säure schon nach kurzer Zeit absorbiert. Die Absorption ist direkt proportional der Anfangskonz. des Bades. Bei einer Konz. von 1% Säure war die Aufnahme in ½ Stde. 97%, überstieg jedoch niemals 1,8% H_2SO_4 gesamt, unabhängig von der NaCl-Konz. Die NaCl-Aufnahme ist proportional der Anfangskonz. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 383—86. Neapel.) GRIMME.

Vittorio Casaburi, *Über die Quellung der Häute.* Es wurden bei den Verss. mit verschiedenen Quellungsmitteln folgende Resultate erzielt: Reines W. Bei 24° u. 96 Stdn. Dauer betrug der Lösungsverlust 0,4% N der Trockensubstanz. Hartes W. Temp. 24°, Dauer 72 Stdn., Verlust 1,02%. 0,8‰ig. NaOH. Temp. 24°, Dauer 96 Stdn. Gewichtszunahme 120%, Lsg. wird schwach sauer gegen Phenolphthalein infolge Lsg. von Aminosäuren. Verlust 1,4%. 1/50-n. Sulfhydrat (KAHLBAUM). Dauer 96 Stdn. Gewichtszunahme 120%, Rk. der Lsg. alkal. Verlust 3,2%. 1/50-n. Na-Citrat. Dauer 96 Stdn., Gewichtszunahme 102%. Rk. neutral. Verlust 0,2%. 1/50-n. Rhodankalium. Gewichtszunahme 100%. Verlust 0,3%. 1/50-n. Na-Arsenit. Dauer 96 Stdn., Gewichtszunahme 100%, Verlust = 0. NaCl-Lsg. Gewichtszunahme in 96 Stdn. 105%, Rk. der Lsg. alkal., Verlust 2,1%. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 368—73. Neapel.) GRIMME.

Andrea Ponte, *Über die verzögernde Wirkung des Tannins auf die atmosphärische Oxydation der Alkalibisulfite.* Bei den Verss. wurde durch eine Lsg. von Tannin u.

SO_2 längere Zeit Luft geleitet. Dabei wurde festgestellt, daß Tannin freie SO_2 nicht bindet u. auch nicht damit reagiert. Erst nach längerer Zeit ließen sich Spuren von SO_3 nachweisen. Tannin verhindert auch in hohem Maße die Oxydation von Na_2SO_3 u. $NaHSO_3$. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 403—15. Mailand.) Grimme.

Vittorio Casaburi, *Sizilianischer Agrocotto in der Lederindustrie.* Vorl. Mitt. *Agrocotto* ist konz. Citronensaft folgender Zus.: $D._{15}$ 1,345 (37° Bé), W. 39,5%, Trockensubstanz 60,5%, freie Säure (als Citronensäure) 47,25%, echte Citronensäure 45,40%, Extraktstoffe 13,25%, darin reduzierende Substanzen (Glucose) 11,10%, N 0,3%. Das Prod. eignet sich sehr gut als Quellungsmittel nach Neutralisation mit NaOH, 310 g auf 1 l. Auch in Verb. mit NaHS ist es sehr brauchbar, da es das Alkali absättigt. Es vermag mit Vorteil Milchsäure u. Essigsäure zu ersetzen. Bei der Tanningerbung gibt es ein festes Leder, es mischt sich prakt. klar mit allen Gerbstoffen, bewährt sich auch bei der Cr-Gerbung. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 374—76. Neapel.) Grimme.

Wilhelm Vogel, *Über Deckfarben und ihre Anwendung in der Lederindustrie.* (Ledertechn. Rdsch. **19**. [1927]. 148—50. 153—58. 165—68. 180—82.—C. **1927**. I. 2701.) Sta.

Carle, *Notiz über die gerbstoffhaltigen Pflanzen Madagaskars.* Vf. gibt eine ausführliche Übersicht über die wildwachsenden u. kultivierten gerbstoffhaltigen Pflanzen Madagaskars, ihren Gerbstoffgeh. u. ihre Wachstumsverhältnisse, sowie ein Programm für ihre systemat. Kultivierung. (Cuir techn. **19**. 379—85. 403—10.) Stather.

Giuseppe Antonio Bravo, *Über die Verwendung der Pappelrinde als Gerbstoff.* Sammelbericht über Gewinnung, Eigg., Bestandteile der Pappelrinde u. ihre Verwendung als Gerbstoff. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 387—402. Turin.) Gri.

F. A. Coombs, W. Mc Glynn und **M. B. Welch**, *Notiz über Mimosenrinden.* II. Zur Feststellung der Veränderungen, denen Mimosenrinden bei längerem Lagern unterliegen, analysierten Vff. eine Anzahl Muster von Mimosenrinden, deren Gerbstoffgeh. bekannt war (vermutlich nach Löwenthal bestimmt), u. die über 30 Jahre trocken aufbewahrt worden waren. Ein Verlust an Gerbstoff scheint durch das Lagern nicht einzutreten. Das Verhältnis Gerbstoff zu Nichtgerbstoff ist in den gelagerten Rinden höher als in frischen u. läßt eine Zunahme des Gerbstoffs auf Kosten der Nichtgerbstoffe vermuten. Der hohe Gerbstoffgeh. der gelagerten Rinden zeigt, daß die Löslichkeit des Gerbstoffs nicht abgenommen haben kann, obwohl die Farbe der Rinden von einem blassen Gelb zu einem dunkeln Rot sich änderte; diese Annahme wird auch durch die mkr. Unters. der Rinden bestätigt. — Die Annahme, daß bei Mimosenrinde zur Extraktion der wl. Gerbstoffrote höhere Tempp. nötig seien, lehnen die Vff. ab, vermuten vielmehr, daß die zur Extraktion der Gerbstoffe nötige Temp. über 40° erst die teilweise Umwandlung der Gerbstoffe in Gerbstoffrote bewirkt, da in frisch geschälter Mimosenrinde schwer l. Gerbstoffrote nicht einwandfrei festgestellt werden können. Der Gerbstoffverlust, den verschiedene Autoren angeben, wenn Lsgg. von Mimosengerbstoffen mit teilweise erschöpfter Rinde zusammen hohen Tempp. ausgesetzt werden, muß wohl auf die Bldg. einer unl. Stärkegerbstoffverb. zurückgeführt werden. Diese Stärkegerbstoffverb. ist bei Tempp. nahe des Kp. teilweise l., scheidet sich aber beim Abkühlen aus. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales **60** [1926]. 360—71. Sydney, Tanning School Techn. Coll.) Stather.

Vittorio Casaburi, *Ein neuer synthetischer Gerbstoff. Alfa NK.* Der neue fl. synthet. Gerbstoff Alfa NK hat $D._{18}$ 1,18 (= 22° Bé), Geh. an gerbenden Substanzen 20,4%, an nicht gerbenden 17%, W. 62,6%. 1 g braucht zur Neutralisation 16 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH. Gibt mit $BaCl_2$ reichlichen Nd., reagiert nicht mit $AgNO_3$, Eisenalaun färbt die Lsg. braun. $FeCl_3$ grüne Lsg., Umschlag in Braun unter Trübung, $K_2Cr_2O_7$ keine Rk., desgleichen $NaNO_2$, Pb-Acetat reichlicher Nd., NH_3, H_2SO_4, Alaun u. Na-Acetat sind ohne Einw., $CuSO_4$ entfärbt, ammoniakal. $CuSO_4$ braungrün ohne Nd., $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3, NaHS, Seignettesalz entfärben, NaOH färbt gelb, Gelatine, Chininsulfat u. Anilinchlorhydrat geben reichlichen Nd. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **5** [1927]. 377—79. Neapel.) Grimme.

A. Deforge, *Farbe und Farbmessung.* Nach Erläuterung des Begriffs Farbe verweist Vf. auf die spektrophotometr. Farbmessung u. bespricht die Funktion des Auges beim Sehen von Farben, sowie die durch diese bedingten Fehler bei Farbmessungen durch Vergleich der Farbe eines Körpers mit einem Farbtypus. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1927**. 325—29.) Stather.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 7. Mai 1928.