Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I. Nr. 24. 13. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Carlo Oreste Zuretti, *Anfänge der Chemie.* Schrifttumsbericht. (Giorn. Chim. ind. appl. **10.** 121—31.) GRIMME.

H. Beckurts, H. Thoms und **P. Siedler**, *Johannes Gadamer* (1/4. 1867 bis 15/4. 1928). Nekrolog. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266.** 273—76.) RAKOW.

Adolf Joszt, *Prof. Ing. Wiktor Syniewski.* Nachruf. (Roczniki Chemji **7** [1927]. 381—96.) WAJZER.

F. Krollpfeiffer, *Theodor Zincke.* Nachruf u. Würdigung der Verdienste des am 17. März 1928 verstorbenen Chemikers. (Ztschr. angew. Chem. **41.** 367—68. Marburg.) SIEBERT.

Priyada Ranjan Rây, *Koordination und Atomstruktur.* Nach eingehender Diskussion der verschiedenen Theorien der Koordinationsbindung wird die folgende entwickelt: Es werden starke oder vollkommene u. schwache oder unvollkommene Komplexe unterschieden, je nach dem Grad der Komplexität. Eine besondere Rolle spielen die Elektronen des M_2-Niveaus durch ihre starke Beweglichkeit u. Neigung zur Umgruppierung in den Untergruppen. Maßgebend bei der Bldg. von Komplexverbb. sind ferner: Ladung des Zentralions, dessen Neigung, die nächsthöhere Edelgaskonfiguration anzunehmen (bestimmend für die Bldg. starker Komplexe) u. die Elektronenverteilung im Zentralion. Es wird der Mechanismus der Bldg. u. die Stabilität der verschiedenen Komplexe analysiert bei den Metallen Fe, Co^{III}, der Pd- u. Pt-Gruppe, ferner Mn, Cr, Mo, W u. als Beispiel der schwachen Komplexe Cu, Ni, Co^{II} usw. Bzgl. der Elektronenkonfiguration werden folgende Annahmen gemacht: Je zwei Elektronen suchen sich eng zu verbinden. Ein einzelnes Elektron in einer relativ äußeren Untergruppe ist ziemlich unbeständig. Die Stabilität einer Untergruppe wächst mit der Zahl ihrer Elektronen. (Journ. Indian Inst. Science **5.** 73—89. Calcutta, Univ.) R. K. M.

W. Fraenkel, E. Wengel und **L. Cahn**, *Über die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen zwei flüssigen Phasen.* Fortsetzung der von FRAENKEL u. HEINZ (C. **1924.** I. 1904) verfolgten Messung der *Lösungsgeschwindigkeit* von unedlen Metallen in *Quecksilber.* Für alle untersuchten *Amalgame* (Al, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs) wurde ein einheitlicher Typus der Zersetzungsrk. festgestellt. Die Lösungsgeschwindigkeit ist in großen Zügen parallel dem Potential. Der Einfluß der Überspannung auf Zersetzungsgeschwindigkeit u. Potential zeigt sich darin, daß, je edler das Metall ist, dieser Einfluß desto deutlicher in Erscheinung tritt. Läßt man den H_2 an platiniertem Pt sich entwickeln, so entspricht die Abhängigkeit des Potentials von der Konz. den Gesetzen der Konz.-Ketten. Entweicht der H_2 am Amalgam, bzw. unplatinierten Pt, so sind die Potentialdifferenzen für die verschieden konz. Amalgame wesentlich höher. Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit u. der $[H^{\cdot}]$ auf den geradlinigen Teil der Zersetzungskurve ist viel bedeutender, als auf den sogenannten „konzentrationsproportionalen Teil". Der Einfluß des Amalgamvolumens auf das konzentrationsproportionale Reaktionsstück ist bedeutender als auf das lineare. Die Geschwindigkeitskonstanten verändern sich proportional der Oberfläche des Amalgams. — Die Geschwindigkeit der *Zers. des Diazoessigesters* in *Bromoform* gegen eine wss. Säurelsg. verläuft im Gegensatz zu der Amalgamzers. auch bei größeren Konzz. proportional der Konz. Die Konz. des Katalysators übt einen sehr geringen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante aus. Die Konstante ist der Rührgeschwindigkeit angenähert proportional. Vgl. auch das folgende Ref. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171.** 82—97. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. physikal. Chem.) BLOCH.

Franz Oppenheimer, *Die Veränderung der Capillaritätskonstante des Quecksilbers durch Zusatz kleiner Mengen Alkali- und Erdalkalimetall.* Die *Oberflächenspannung* des *Hg* wird durch Auflösen von *Na, Li* u. *Ca* erniedrigt, die Oberflächenspannung des *Bromoforms* durch Lösen in Diazoessigester erhöht. Daraus kann qualitativ geschlossen

werden, daß die Oberflächenspannung mit der Kinetik der Auflösungsrk. in Zusammenhang steht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**. 98—101. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. physikal. Chem.) Bloch.

R. D. Kleeman, *Die funktionelle Natur der Konstante der Massenwirkung.* Zusammenfassung der Ergebnisse der bereits (C. **1928**. I. 2341) referierten Arbeit. (Science **67**. 295—96. Schenectady.) Leszynski.

Tsunekichi Nishimura und **Torinosuke Toyama**, *Versuche über die Trennung der Chlorisotopen durch chemische Methoden.* Vff. versuchten eine Trennung der Cl-Isotopen auf Grund einer verschiedenen Leichtigkeit der Bldg. des Doppelsalzes $FeCl_3 \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$ bei der Absorption von HCl in konz. wss. $FeCl_3$-Lsg., ferner bei der Bldg. von Mg-Oxychlorid u. Karnallit. Es ist dabei eine verschieden starke Deformierbarkeit der Isotopen angenommen. Es zeigten sich jedoch in keinem der Fälle Atomgewichtsdifferenzen. (Bull. Inst. physical chem. Res., Tokyo (Abstracts) **1**. 6—8.) R. K. M.

Georg v. Hevesy und **Marie Lögstrup**, *Die Trennung der Isotope des Kaliums.* Eine partielle Trennung der *Isotope* des *K* wurde mit Hilfe der Methode der idealen Dest. (Brönsted, v. Hevesy, C. **1922**. I. 1225) ausgeführt. Wie die At.-Gew.-Best. von Hönigschmid u. Goubeau (C. **1927**. II. 1117) ergab, wurde das K_{41} um 4,8% im Rückstand angereichert. Der Vergleich der Radioaktivität des so erhaltenen K mit der von gewöhnlichem K ergab, daß die erstere um 4,2% größer ist als die letztere, woraus gefolgert wird, daß die *Radioaktivität* des K dem Isotop K_{41} zuzuschreiben ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**. 1—13. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik, u. Freiburg i. B., Inst. f. physikal. Chem.) Bloch.

W. Herz, *Über Freiraumzahlen.* II. (I. vgl. C. **1925**. I. 1159.) Die Freiräume bei der krit. Temp. pro Mol. $V_k \chi_k$ (I) (V_k = Molvol. bei der krit. Temp., χ_k = Freiraumzahl bei der krit. Temp.) sind bei einer Anzahl KW-stoffe, Alkohole, Ester, Halogen-KW-stoffe, bei CCl_4, $SnCl_4$, H_2O, NH_3, CS_2, CO_2 u. Cl_2, stets größer als die freien Räume $V_k - V_0$ (II) bei der krit. Temp., u. zwar machen letztere ziemlich konstant 0,87 von den Freiräumen aus; nur beim HCl liegt der Wert etwas niedriger. In homologen Reihen wachsen mit steigendem Mol.-Gew. die Verhältniszahlen: $(V_k - V_0)/V_k \chi_k$. $V_k \chi_k$ (I) u. $V_k - V_0$ (II) sind nicht ident.; I bedeutet den leeren Raum im Gesamtraum eines Mols, II dagegen die Differenz der Räume bei der krit. Temp. u. beim absol. Nullpunkt. Nur wenn bei der tiefsten Temp. die Molekeln sich lückenlos berührten, könnten I u. II zusammenfallen. Diese lückenlose Berührung dürfte aber selbst bei dichtester Molekelpackung unwahrscheinlich sein, zwischen den Molekeln bleiben stets noch Raumlücken übrig. Die Differenz zwischen $V_k \chi_k$ u. $V_k - V_0$ stellt das Maß des Gesamtraums dieser Lücken zwischen den Molekeln dar. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**. 14—17. Breslau, Univ., physikal.-chem. Abt.) Bloch.

L. Khmelewskaja, *Zur Frage über den Einfluß der Lösungsgenossen auf das Wachstum der Krystalle.* Die Beobachtungen von Zemiatschensky über die Krystallisation von Kalialaun in Ggw. von Borax, wobei bei einem Gehalt von 25% Borax ein Nd. von bas. $Al_2(SO_4)_3$ u. $Al(OH)_3$ entstehen kann, werden zu erklären versucht. Die Hydrolyse tritt auch in Ggw. von wenig Borax ein. Die Verdunstungskurve hat einen Sprungschnitt, bei dem sich kubooktaedr. statt oktaedr. Krystalle bilden u. zuletzt reine Würfel auftreten. Zemiatschensky bemerkte, daß beim Auftreten der Würfelflächen die Quantität der ausgeschiedenen Krystalle abnimmt. Verfasserin sucht diese Erscheinungen so zu deuten: Die Lösungshöfe der einzelnen Krystallflächen müssen verschiedene Alaunkonz. haben. Aus den Konzz. der Lösungshöfe u. den in der Zeiteinheit ausfallenden Substanzmengen läßt sich errechnen, daß sich die bei der Hydrolyse entstehende Substanz, die auf den Flächen sich ablagert, verändern muß, u. daß die Hydrolyse der Alaune bei verschiedenen Flächen verschieden ist. Die neuen Flächen des wachsenden Krystalls sind von dem Gleichgewicht abhängig, wobei der Zufluß der Mutterlauge u. die Intensität des Abbaues dieses Stoffes für jeden Hof zu berücksichtigen ist. (Nachr. der Donschen Staatsuniv., Rastow am Don **5**. 4 Seiten. 1925; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 69—70. Ref. P. Tschirwinsky.) Ensz.

Juro Horiuchi, *Über die Gaslöslichkeit und den Absorptionsdilatationskoeffizienten.* Teil I. Vf. bestimmt die Löslichkeit verschiedener Gase in Fll. durch Messung des verbleibenden Vol. in einer Gasbürette u. berechnet die „Absorptionsdilatationskoeffizienten". Die beobachteten u. die nach van der Waals berechneten Löslichkeiten werden tabellar. zusammengestellt für *N_2O* u. *CO_2* in *Aceton*, *CCl_4*, *Bzl.*, *Methylacetat*, *Chlorbenzol*, *Chlf.* u. *Äther.* (Bull. Inst. physical chem. Res., Tokyo [Abstracts] **1**. 11—17.) R. K. Müller.

Wilhelm Eitel und **Bruno Lange**, *Über die Lösung von Metallen in Salzschmelzen.* (Vgl. LORENZ, EITEL, C. **1915**. I. 523.) Beobachtet wurde die *Auflösung* des *Bleis* in besonders gereinigtem *Bleichlorid* u. des *Cadmiums* in *Cadmiumchlorid.* Die Auflösung erfolgt nicht kolloidal, sondern molekulardispers, das läßt sich ultramkr. — in einem für diese hohen Tempp. besonders konstruierten *Erhitzungsmikroskop* — u. durch Unters. der Pyrosole auf Tyndallstrahlung zeigen. Eine thermodynam. Betrachtung begründet dieses Ergebnis. Es wird in mehrfacher Weise gezeigt, daß die Auflösung unter chem. Einw. der Salzschmelze mit Bldg. einer Verb. (eines Subhaloids) — beim Pb nach $Pb_n + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb_nPbCl_2$ — erfolgt. Diese Verb. dissoziiert therm. unter Abgabe freier Metallmoll., die als solche in der Schmelze vorhanden sind. Die Farbe der Metallschmelzen wird durch diese freien Metallmoll. bewirkt, die auch in metallfreien reinen Salzschmelzen auftreten u. deren Färbung verursachen. Beim Erstarren scheidet sich das molekular gel. Metall in ultramkr. nachweisbarer Form aus. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**. 168—80. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatforschung.) BLOCH.

Richard Lorenz und **Georg Schulz**, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß.* Nr. 8. *Zinn, Blei, Zinnchlorür, Bleichlorid.* (7. vgl. C. **1928**. I. 2229.) Bei Neubest. des Gleichgewichts $Sn + PbCl_2 \rightleftharpoons SnCl_2 + Pb$ (vgl. LORENZ, FRAENKEL, GANZ, C. **1926**. II. 1361) mit besonders gereinigtem $PbCl_2$ unter Festlegung der Isothermen bei 500° u. 600° ergab sich eine größere Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temp. Daraus erklärt sich, daß der Hauptteil der früheren Beobachtungen zwischen den beiden Isothermen 500° u. 600° liegt. Der Mittelwert der Streuung verläuft jedoch durchaus im Sinne der jetzt erhaltenen Kurven auch bei den älteren Beobachtungen. Nach dem neuen Massenwirkungsgesetz berechnet sind für die 500°-Isotherme $L = 0{,}5735$, $L' = 0{,}0949$, für die 600°-Isotherme $L = 0{,}7732$, $L' = 0{,}3431$. Die Mittelwerte der neuen Konstanten ergeben: für die 500°-Isotherme $K = 0{,}241$, für die 600°-Isotherme $K = 0{,}474$. Früher war als Mittelwert erhalten: $K = 0{,}557$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 320—23.) BLOCH.

Richard Lorenz und **Georg Schulz**, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß.* Nr. 9. *Zink, Cadmium, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid.* (8. vgl. vorst. Ref.) Versuchstemp. war 600°. *Cd* ist im Schmelzfluß bedeutend edler als *Zn.* Das Gleichgewicht $Zn + CdCl_2 \rightleftharpoons Cd + ZnCl_2$ liegt sehr zugunsten der Ausscheidung von Cd. Die Tabelle der Ergebnisse zeigt eine geringe Streuung (infolge der Hygroskopizität des wasserfreien $CdCl_2$), doch konnte die Asymmetrie der Gleichgewichtskurve festgestellt werden. Es ergaben sich die Größen $K = 3{,}41 \cdot 10^{-4}$, $L = -5{,}5938$, $L' = -0{,}4421$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 324—26. Frankfurt a. M., Inst. f. physikal. Chem.) BLOCH.

Harry Medforth Dawson und **Arthur Key**, *Säure- und Salzwirkungen bei katalytischen Reaktionen.* XII. *Die Wasser-Kettenlinie* (H^+—H_2O—OH') *bei der Jodierung von Aceton.* (XI. vgl. DAWSON u. LOWSON, C. **1928**. I. 293.) In Puffergemischen $c\,HA + s\,MA$ (HA = Säure, MA = Salz), bei denen c/s konstant $= q$ ist, hängt die Rk.-Geschwindigkeit linear von der Salz- oder Säurekonz. ab, u. durch Extrapolation der Geraden für eine Pufferreihe mit bestimmten q auf die Salz- oder Säurekonz. 0 läßt sich die für den isohydr. Punkt der Wasser-Kettenlinie charakterist. Geschwindigkeit v_0, durch Variierung von q die Geschwindigkeiten für eine Reihe von Punkten auf dieser Kettenlinie finden. Vff. messen die Geschwindigkeit der Rk. zwischen J_2 u. *Aceton* in isohydr. Reihen von Acetat- u. Phosphatpuffern. Werden die extrapolierten V_0-Werte gegen p_H aufgetragen, so entsteht eine zu dem Punkt $p_H = 4{,}90$ symmetr. Kettenlinie. Die Rk. wird nicht nur durch H^+- u. OH'-Ionen, sondern auch durch W.-Moll. beschleunigt; $k_{OH}/k_W = \sim 5 \times 10^{10}$. Die Ergebnisse bei der Best. der W.-Kettenlinie für die J_2-Acetonrk. stehen mit den Forderungen der universellen katalyt. Beziehung $r = \cosh \ln n$ in Einklang. (r = red. Ionengeschwindigkeit, n = red. $[H^+]$.) (Journ. chem. Soc., London **1928**. 543—51. Leeds, Univ.) KRÜGER.

Józef Zawadzki und **Henryk Narkiewicz**, *Über die Oxydation des Ammoniaks in Gegenwart von Kontaktsubstanzen.* IV. (III. vgl. C. **1927**. II. 893.) Vff. untersuchen die Kontaktoxydation des *Ammoniaks* bei variierter Maschenzahl des Pt-Netzes. Benutzt man feinere Netze oder läßt den NH_3-Strom mehrere Pt-Schichten passieren, so verschiebt sich die optimale HNO_3-Ausbeute nach der Seite der höheren Tempp. u. der kürzeren Kontaktdauer. Völlig befriedigende Ausbeuten können unterhalb 1000° erreicht werden. Übereinstimmend mit früheren Arbeiten wird gefunden, daß mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des NH_3 das Temp.-Optimum der

katalyt. Wrkg. höher wird. (Roczniki Chemji 7 [1927]. 369—79. Warschau, Polytechn.) Wajzer.

Wolfgang Langenbeck, *Über organische Katalysatoren.* II. *Verstärkung der katalytischen Wirksamkeit des Isatins durch Kernsubstitution.* (I. vgl. C. **1927**. I. 2505.) Die katalyt. Wirksamkeit des Isatins für die Dehydrierung von Amionsäuren durch Methylenblau steigt bei Kernsubstitution (5-Chlorisatin, 5-Bromisatin, 5,7-Dibromisatin, isatinsulfonsaures K) auf über das Doppelte. Dagegen ist Isatin-N-essigsäure etwas weniger akt. als die äquimol. Menge Isatin. Die Verss. werden an Alanin bei 70° bzw. 40° ausgeführt; gemessen wird die Geschwindigkeit der Entfärbung von Methylenblau. Auf Isatyd u. Dibromisatyd wirkt Methylenblau mit fast der gleichen Geschwindigkeit wie auf Alanin + Isatin bzw. Bromisatin, woraus folgt, daß die Hydrierung des Methylenblaus durch das Isatyd die Geschwindigkeit der Gesamtrk. bestimmt. — *Isatin-1-essigsäure.* Beim Kochen von Isatin in verd. NaOH mit Chloressigsäure u. Soda; Ausbeute 72%, auf das in Rk. getretene Isatin bezogen. Gelbrote Nadeln aus sd. W., F. 206—207°. Gibt mit KNO_3 u. konz. H_2SO_4 *5-Nitro-isatin-1-essigsäure*, $C_{10}H_8O_6N_2$; goldgelbe Nadeln, F. 207°. — *Isatin-1-acetylchlorid.* Aus der Säure u. $SOCl_2$, strahlige Krystalle; mit konz. wss. NH_3 entsteht *Isatin-1-acetamid*, $C_{10}H_8O_3N_2$; kupferfarbene flache Prismen, F. gegen 260° (Zers.). — *Isatin-1-essigsäure-l-menthylester*, $C_{20}H_{25}O_4N$. Aus dem Chlorid u. l-Menthol bei 130°. Lange gelbe Nadeln aus verd. A., F. 122°. Die Lsgg. sind intensiv gefärbt.

α-Amino-isobuttersäure wird durch *Chinon*, nicht durch Isatin oder Alloxan, zu *Aceton*, CO_2 u. NH_3 dehydriert; als Zwischenstufe nimmt Vf. ein Radikal mit 1-wertigem N, $(CH_3)_2C(N<)CO_2H$, an. Die Zers. findet schon bei Zimmertemp. statt, schneller beim Erhitzen von α-Amino-isobuttersäure in wss. Lsg. mit überschüssigem Chinon im N-Strom. Gefunden wurden 26% d. Th. an Aceton, 35% CO_2 (teilweise vom Chinon stammend) u. nur 6% NH_3, das größtenteils zu sek. Rkk. verbraucht wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 942—47. Münster i. W., Univ.) Radt.

Atti della Società italiana per il progresso delle scienze, pubblicati per cura del segretario **Roberto Almagià**. Quindicesima riunione. Bologna, Roma: Soc. it. per il progresso delle scienze (Pavia, f. 1li Fusi) 1927. (IXX, 801 S.) L. 120.
M. Betti. Problemi ed aspetti della chimica della materia vivente. **M. G. Levi.** Il problema italiano dei combustibili. **L. Rolla.** Un nuovo elemento: il Florenzio. **C. Padovani.** Scienze e industria chimica germanica nella guerra e nel dopoguerra. **A. N. Nasini.** Architetture elettroniche nella chimica. **U. Panichi.** Sulla struttura dei cristalli. **F. Bottazzi.** Membrana protoplasmica e permeabilità cellulare. **E. Centanni.** Le applicazioni biologiche della energia intraatomica.

Robert Hart Bradbury, A first book in chemistry; rev. ed. New York: Appleton 1928. (692 S.) 12°. Lw. $ 1.80.

O. Darwin Lyon, Das periodische System in neuer Anordnung mit Tabellen über fünfzehn physikalische Konstanten in Anordnung nach der Ordnungszahl der Elemente und nach der Größe der Konstanten. Wien: F. Deuticke 1928. (VI, 40 S.) 4°. M. 8.—.

Paul Rischbieth, Quantitative chemische Versuche. Übungen f. d. Gebrauch an Hochschulen u. höheren Lehranstalten. Hamburg: Boysen & Maasch 1928. (VIII, 155 S.) 8°. M. 5.50; geh. M. 6.25.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Egil A. Hylleraas, *Über den Grundzustand des Heliumatoms.* Vf. gibt die wellenmechan. Berechnung der *Ionisierungsspannung* des *He*-Atoms. Der erhaltene Grundterm unterscheidet sich von dem experimentell gefundenen um 1,5‰, die erhaltene Ionisierungsspannung (24,35 Volt) von dem experimentell gefundenen Wert (24,46 Volt) um 4,8‰; in einem Zusatz bei der Korrektur wird mitgeteilt, daß ein verbessertes Rechenverf. für die Ionisierungsspannung den Wert 24,41 Volt liefert. (Ztschr. Physik **48**. 469—94. Göttingen.) Leszynski.

V. M. Goldschmidt, *Über Atomabstände in Metallen.* (Vgl. C. **1926**. I. 3592.) Aus den an Mischkrystallen durchgeführten Unterss. ergibt sich vollkommene oder doch sehr angenäherte Gleichheit der Atomabstände in regulär flächenzentrierten u. hexagonal dichtest gepackten Krystallgebäuden der Elemente Al, Cu, Zn, Ag, Au u. Th. Beide Arten von Krystallgebäuden weisen die gleiche Koordinationszahl 12 auf. Es wurden folgende Atomradien bestimmt. 1. Atomradien (in Zwölferkoordination) der Reihe Ru-Sb, Elemente der Ordnungszahlen 44—51: *Ru* 1,322 Å, *Rh* 1,342, *Pd* 1,370, *Ag* 1,442, *Cd* 1,521, *In* 1,569, *Sn* 1,582, *Sb* 1,614. — 2. Atomradien (in Zwölferkoordination) der Reihe Os-Bi, Elemente der Ordnungs-

zahlen 76—83: *Os* 1,336 Å, *Ir* 1,352, *Pt* 1,380, *Au* 1,439, *Hg* 1,55, *Tl* 1,707, *Pb* 1,747, *Bi* 1,82. — 3. Atomradien (in Zwölferkoordination) der Reihe Mn-Ge, Elemente der Ordnungszahlen 25—32: *Mn* 1,36 Å, *Fe* 1,27, *Co* 1,257, *Ni* 1,244, *Cu* 1,276, *Zn* 1,374, *Ge* 1,394. — Obiges Zahlenmaterial der Atomradien (Radien der Wirkungssphären) läßt keinen systemat. Unterschied zwischen beiden Arten der Zwölferkoordination erkennen. Vf. untersucht schließlich, welche Wrkg. eine Verminderung der Koordinationszahl auf den Abstand der Atome ausübt u. erörtert die Übergänge: (12) $\longrightarrow$ (8), (12) $\longrightarrow$ (6), (12) $\longrightarrow$ (4). (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 397—419. Oslo, Univ.) K. Wolf.

V. Kondratjew, *Zur Frage der Homöopolarität der Halogenwasserstoffe.* Die Übereinstimmung der aus den ultraroten Schwingungsspektren berechneten Werte für die Dissoziationsenergie der *Halogenwasserstoffe* mit den aus der Thermochemie bekannten Werten bildet eine Bestätigung des vermuteten *homöopolaren* Charakters dieser Moll. (Ztschr. Physik **48**. 583—85. Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninst.) Leszynski.

L. Vegard, *Die Röntgenstrahlen im Dienste der Erforschung der Materie.* Übersicht über die Arbeitsgebiete u. Arbeiten, die von dem Vf. u. seinen Mitarbeitern im Physikal. Institut von Oslo ausgeführt worden sind. Die theoret. Grundlagen der Arbeiten u. die aus den Arbeiten zu ziehenden Schlußfolgerungen werden ausführlich besprochen. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 239—59.) Gottfried.

A. E. van Arkel, *Eine einfache Methode zur Erhöhung der Genauigkeit bei Debye-Scherrer-Aufnahmen.* Die Methode besteht darin, daß man den Film derart in die Kamera einspannt, daß die Linien höherer Ordnung in der Mitte des Films auftreten. Aus dem Abstand zwischen zwei zusammengehörigen Linien kann man dann mit großer Genauigkeit den Atomabstand berechnen, da ein Meßfehler in dem Linienabstand wegen der großen Dispersion in der Nähe von $\vartheta/2 = 90^0$ den Atomabstand nur wenig beeinflußt. Die auftretenden Fehler, ungenaue Best. des Kameraradius, ungenaue Zentrierung des Präparats u. schließlich Längenänderung des Filmes beim Entwickeln u. dadurch bedingte Änderung des Linienabstandes, werden durch die Formel $\Delta d = C\, l \operatorname{tg} l/4\, r$ behoben. Es ist Δd, die an dem gefundenen d-Wert anzubringende Korrektion, l der Linienabstand für die betr. Linie, deren d-Wert korrigiert wird, r der Kameraradius. An zwei Beispielen wird die Brauchbarkeit der Methode erwiesen. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 235—38.) Gottfried.

John W. Gruner, *Die Oszillationsmethode bei der Röntgenanalyse von Krystallen.* Ausführliche Erörterung der bekannten Schiebolbschen Drehkrystallmethode nebst einem kurzen Überblick über die Theorie des reziproken Gitters. (Amer. Mineralogist **13**. 123—41.) Gottfried.

Valerian Schmaeling, *Berechnung der Energie und Parameter eines Ionengitters vom Korundtyp.* Einleitend wird das *Korund*gitter kurz beschrieben. Es wird dann das Coulombsche Gitterpotential als Funktion zweier unabhängiger Parameter unter der Voraussetzung eines Koordinationsgitters u. unter Annahme starrer kugelförmiger Ionen berechnet. Die so berechneten Gitterparameter für das Energieminimum stimmen auf etwa 5% mit den aus der Röntgenanalyse gefundenen Werten überein. Es ist damit nachgewiesen, daß vorwiegend die Coulombschen Kräfte das Gitter bestimmen. Im zweiten Teil der Arbeit wird ferner die Gitterenergie des Korunds aus dem Bornschen Kreisprozeß berechnet. Die Gitterenergie U ist im Falle des Al_2O_3 nach der folgenden Formel berechnet: $-U_{Al_2O_3} = Q_{Al_2O_3} + 2\, S_{Al} + 3\, D_0 + 2\, J_{Al} - 3\, E_0$. In dieser Formel bedeuten Q die Bildungswärme pro Mol., S_{Al} die Sublimationswärme des Al, J_{Al} die Ionisierungsarbeit, D_0 die Dissoziationsarbeit des O_2-Moleküls u. E_0 die Elektroaffinität des Sauerstoffs. Hieraus berechnet sich die Gesamtenergie zu $-U_{Al_2O_3} = 3305$ Kcal./Mol. Gittertheoret. erhält man für die Gesamtenergie des Gitters den Wert $U = 3330$ Kcal./Mol. Dies Ergebnis scheint dafür zu sprechen, daß Korund ein gut ausgebildetes Ionengitter hat, das im wesentlichen durch Coulombsche Zentralkräfte stat. zusammengehalten wird. (Ztschr. Physik **47**. 723—31; Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 1—32.) Gottfried.

Hellmut Seyfarth, *Strukturfaktor, Auslöschungsgesetz und Molekülzahl der Basis.* (*Ein Satz über Strukturfaktoren.*) Rein mathemat. Arbeit; sie stellt eine Erweiterung der Theorie von H. Ott (C. **1928**. I. 550) dar, nach der man die Auslöschungsgesetze, die bei Röntgenaufnahmen von Krystallen auftreten, zur Best. der Atomschwerpunktskoordinaten systemat. auswerten kann. Sie hatte den Nachteil, daß sie allgemein nur anwendbar war, wenn sich das Auslöschungsgesetz auf die Ordnungen einer u. der-

selben Ebene ($h_1 h_2 h_3$) beschränkt. Vf. beweist nun einen Satz über Strukturfaktoren, der es gestattet, jedes beliebige Auslöschungsgesetz völlig auszuwerten. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 131—47.) GOTTFRIED.

C. H. Edelman und **H. W. V. Willems**, *Statistische Methoden zur Bestimmung von Krystallstrukturparametern.* Die Methode der Vff. zur Best. der Krystallstrukturparameter gründet sich auf das folgende Prinzip. Sind J_1 u. J_2 die Intensitäten zweier Reflexe u. ist $J_1 > J_2$, so genügen dieser Beziehung, außer der richtigen Struktur, auch andere Lagen der Atome. Eine solche Intensitätsungleichheit bestimmt somit ein Intervall von Atomlagen, für welche die Beziehung zutrifft. Jede weitere Intensitätsungleichheit veranlaßt eine weitere Einschränkung u. bestimmt somit ein neues Intervall, das völlig in das vorhergehende Intervall eingeschlossen ist. Der Grenzwert dieser Intervallenreihe ist ein Punkt, die gesuchte Atomlage. An Hand zweier Beispiele — Zinnober u. Millerit — wird das Verf. prakt. erklärt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 177—88.) GOTTFRIED.

Zirô Ooe, *Die Krystallstruktur von Stibnit.* Von *Antimonglanz*krystallen von Ichinokawa wurden photograph. u. spektrometr. Röntgenaufnahmen gemacht. Die Krystalle gehören der holoedr. Klasse des rhomb. Systems an u. zeigen die Symmetrie der Gruppe $D_{2h} = V_h$. Das Achsenverhältnis ist $a : b : c = 0{,}99\,257 : 1 : 0{,}33\,929$. Die Zelle enthält 4 Moll. Sb_2S_3 u. hat die Dimensionen $a = 11{,}16$, $b = 11{,}25$ u. $c = 3{,}80$ Å. (Journ. Geol. Soc. Tokyo **33** [1926]. 187—204; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 61—62. Ref. M. HENGLEIN.) ENSZLIN.

Felix Machatschki, *Über die Krystallstruktur des blätterigen Dyskrasites von Andreasberg (Harz) und der künstlich dargestellten Legierung Ag_3Sb.* Pulveraufnahmen von sehr reinem, blättrigem *Antimonsilber* (*Dyskrasit*) von Andreasberg ergeben Diagramme, die sofort als Diagramme von Krystallen mit hexagonal dichtester Kugelpackung zu erkennen waren. Bei der Durchindizierung wurde festgestellt, daß die Basisreflexe in ungerader Ordnung sowie die Reflexe 1 1 2 1, 1 1 2 3 usw. fehlten, was ebenfalls für hexagonal dichteste Kugelpackung spricht. Eine Präzisionsaufnahme mit NaCl als Vergleichssubstanz ergab die Gitterdimensionen $a = 2{,}985$, $c = 4{,}816$ Å, $c/a = 1{,}613$. Nimmt man zwei Atome in der Elementarzelle an, so stimmt das errechnete spezif. Gew. mit dem beobachteten gut überein. Intensitätsberechnungen unter Zugrundelegung der Koordinaten 0 0 0 u. $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}$ ergaben befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Intensitäten. Die Angaben HAUSMANNs (HINTZE, Handb. d. Mineral. I/1. 424), der rhomb. Symmetrie angibt, sind daher zu ändern. — Künstlich hergestelltes Ag_3Sb ergab ein dem natürlichen Antimonsilber vollkommen ident. Diagramm. Präzisionsaufnahmen ergaben: $a = 2{,}984$, $c = 4{,}803$ Å, $c/a = 1{,}610$, $d = 9{,}88$. Der Abstand zweier benachbarter Atome beträgt in beiden Fällen 2,98 bzw. 2,95 Å. — Der Umstand, daß sich die Krystalle von Ag_3Sb auf hexagonale Elementarzellen beziehen lassen, die nur zwei Atome enthalten, zeigt, daß die Legierung Ag_3Sb nicht als chem. Verb. im Sinne WESTGREN u. PHRAGMENs zu betrachten ist. Es muß eine feste Lsg. vorliegen, bei der beide Atomarten untereinander strukturell gleichwertig sind, entsprechend der hexagonalen ε-Phase in den Systemen Ag-Zn, Au-Zn, Cu-Zn u. Ag-Sn. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 169—76.) GOTTFRIED.

H. Groebler, *Röntgenographische Untersuchungen über die Struktur der Oxyde des Eisens.* Gekürzte Wiedergabe der bereits (C. **1928**. I. 480) referierten Unters. (Ztschr. Physik **48**. 567—70. Aachen, Eisenhüttenm. u. Phys. Inst. d. T. H.) LESZ.

Carl Kreutzer, *Beiträge zu den Systemen Eisen-Silicium, Eisen-Chrom, Eisen-Phosphor.* Vf. untersucht röntgenograph. den Einfluß der Elemente *Si* u. *Cr* auf die α-γ- u. γ-δ-Umwandlung des reinen *Eisens*. Durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an glühenden Stäbchen bis zu 1400° wird der Beweis für die OBERHOFFERsche Hypothese über die Abschnürung des γ-Gebietes — d. h. den direkten Übergang der A_3- in die A_4-Umwandlung — erbracht. Im System Fe-Si durchlaufen Legierungen bis zu einem Geh. von 2,2% Si bei der Erhitzung von der α- in die δ-Phase das γ-Gebiet; Legierungen im Bereich von 2,2 bis 2,5% Si durchlaufen nicht das γ-Gebiet, sondern ein Intervall, in dem α- u. γ-Eisen nebeneinander bestehen; Legierungen mit mehr als 2,5% Si gehen direkt vom α- in den δ-Zustand über. Die steigende A_3-Linie bildet also mit der fallenden A_4-Linie ein abgeschnürtes γ-Gebiet, dessen innere Grenzkonz. bei 2,2%, dessen äußere bei 2,5% Si liegt. Auch im System Fe-Cr hat der Cr-Zusatz nach anfänglichem Fallen ein Ansteigen der A_3-Kurve zur Folge, so daß die steigende A_3-Umwandlung zusammen mit der fallenden A_4-Umwandlung ein abgeschnürtes γ-Gebiet

bildet, dessen Grenzlage zu 15% Cr bestimmt wurde. Die Unters. des Systems Fe-Cr bei Raumtemp. mit Fe- bzw. Cr-Strahlung ergab, daß Fe u. Cr keine chem. Verb. miteinander eingehen. Eine ununterbrochene Fe-Cr-Mischkrystallreihe konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Die röntgenograph. Unters. des Systems Fe-P bestätigt die folgenden Komponenten: Bei 1,7% P gesätt. Mischkrystall; bei 15,58% P die chem. Verb. Fe_3P; bei 21,5% P die chem. Verb. Fe_2P; oberhalb 21,5% P eine chem. Verb., deren Konz. u. Konst. bisher unbekannt ist. (Ztschr. Physik **48**. 556—66. Aachen, Eisenhüttenm. u. Phys. Inst. d. T. H.) Leszynski.

G. Natta und **M. Freri**, *Röntgenstrahlenanalyse und Krystallstruktur der Legierungen Cadmium-Silber.* III. (II. vgl. C. **1928**. I. 2049.) Die Ergebnisse der Röntgenstrahlenunterss. der Vff. werden zusammengefaßt u. Widersprüche mit den Ergebnissen der therm. Analyse (vgl. Petrenko u. Fedorow, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **70**. 161. **71**. 215 [1911]) erörtert. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 406—10. Mailand, R. Politecnico.) Krüger.

Hellmuth Seyfarth, *Die Struktur des Zirkoniumsilicids* ($ZrSi_2$). $ZrSi_2$ bildet nach der krystallograph. Unters. kleine rhomb. Krystalle u. hat die D. 4,88. Eingehende Diskussion der Ausbildung der $ZrSi_2$-Krystalle führt dazu, sie mit großer Sicherheit in die rhomb.-bipyramidale Klasse einzuordnen, was auch durch das Experiment bestätigt gefunden wurde. Drehkrystallaufnahmen um die drei Hauptachsen ergeben als Achsenlängen des Elementarparallelepipeds: $a = 3{,}72$, $b = 14{,}61$, $c = 3{,}67$ Å. Aus dem Verhältnis $a:c$ ergibt sich ein pseudotetragonaler Elementarkörper. In der Basiszelle sind 4 Moll. enthalten. Durchindizierung der Drehdiagramme ergab die folgenden gesetzmäßigen Auslöschungen: 1. $(h_1\, h_2\, h_3)$ ist ausgelöscht, wenn $h_1 + h_2 \equiv 1 \pmod 2$ ist, 2. $(h_1\, 0\, h_3)$ ist ausgelöscht, wenn $h_3 \equiv 1 \pmod 2$ ist. Die außergesetzmäßig nicht beobachteten Reflexe wurden später zur Parameterbest. herangezogen. Sehr ausführliche Diskussion der möglichen Punktlagen u. der Intensitäten ergeben schließlich für die Atome des $ZrSi_2$-Gitters die folgenden Koordinaten: Zr: $o\,p\,{}^1/_4$; $o\,\bar{p}\,{}^1/_4$; ${}^1/_2, p + {}^1/_2, {}^1/_4$; ${}^1/_2, \bar{p} + {}^1/_2, {}^3/_4$. Si: $u\,v\,{}^1/_4$; $\bar{u}\,\bar{v}\,{}^3/_4$; $u\,\bar{v}\,{}^3/_4$; $\bar{u}\,v\,{}^1/_4$; $u + {}^1/_2, v + {}^1/_2, {}^1/_4$; $\bar{u} + {}^1/_2, \bar{v} + {}^1/_2, {}^3/_4$; $u + {}^1/_2, \bar{v} + {}^1/_2, {}^3/_4$; $\bar{u} + {}^1/_2, v + {}^1/_2, {}^1/_4$. $u \approx 0{,}151$, $v \approx p \approx {}^5/_{48}$. Im Gitter bleiben je zwei Si-Atome mit einem Zr-Atom zu einem Mol. vereinigt. Die Mol.-Schwerpunkte bilden zwei um ${}^1/_2, 2\bar{p} + {}^1/_2, {}^1/_2$ gegeneinander verschobene basiszentrierte Gitter. Der Abstand der beiden Si-Atome von dem Zr-Atom beträgt nur 0,56 Å. — Sämtliche Beobachtungen über den Habitus der $ZrSi_2$-Krystalle werden durch das Gitter gut erklärt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 295—328.) Gottfried.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstruktur des Kaliumhydroxystannats*, $K_2Sn(OH)_6$. Es wurden Laue-Aufnahmen des rhomboedr. $K_2Sn(OH)_6$ parallel der trigonalen Achse u. senkrecht (100) angefertigt, sowie Spektralaufnahmen mit $CaCO_3$ als Testsubstanz. Die Länge der Rhomboederkante wurde gefunden zu $a = 5{,}66_9$, der Rhomboederwinkel zu $\alpha = 70^0\,1'$. 1 Mol. $K_2Sn(OH)_2$ im Grundrhomboeder. Krystallklasse D_{3h}; Raumgruppe $D_{3h}{}^5$. Punktlagen: Sn 000, K $u\,u\,u$; $\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u}$, wo $0{,}25 < u < 0{,}27$. Wegen der im Verhältnis zu den anderen Atomen geringen Streuwrkg. der O-Atome konnte nicht entschieden werden, ob die O-Atome in den Lagen mit zwei Freiheitsgraden der Gruppe $D_{3h}{}^5$ sich befinden, oder ob die wirkliche Zelle eine solche mit 2 Moll. mit den O-Atomen in allgemeiner Lage von $D_{3h}{}^6$ ist. (Amer. Journ. Science [Silliman] **15**. 297—302.) Gottfried.

William Zachariasen, *Über die Krystallstruktur der wasserlöslichen Modifikation des Germaniumdioxyds.* Im Mikroskop erwies sich GeO_2 als opt. positiv; die Krystallchen waren von Rhomboedern begrenzt, dem Niederquarz analog. Pulveraufnahmen mit NaCl als Vergleichssubstanz ergaben: $a = 4{,}972 \pm 0{,}005$ Å, $c = 5{,}648 \pm 0{,}005$ Å, $c/a = 1{,}136$. Die entsprechenden Zahlen für α-Quarz sind: $a = 4{,}903$, $c = 5{,}393$ Å, $c/a = 1{,}0999$. — Das dem GeO_2 zugrunde liegende Gitter ist das gewöhnliche hexagonale; die Rhomboederbedingung ist nicht erfüllt. Da die Krystalle von Rhomboedern begrenzt waren, kommen nur die folgenden Raumgruppen in Frage: $C^1{}_{3i}$, $D^1{}_3$, $D^2{}_3$, $D^3{}_3$, $D_3{}^4$, $D^5{}_3$, $D^6{}_3$, $D^1{}_{3d}$, $D^3{}_{3d}$. Von diesen können auf Grund roher Intensitätsbetrachtungen alle bis auf $D^3{}_3$ oder $D^1{}_3$ bzw. $D^5{}_3$ oder $D^6{}_3$ ausgeschlossen werden. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten wird durch genaue Diskussion der Intensitäten der Reflexe $h\,i\,k\,O$ u. $h\,i\,k\,3$ herbeigeführt; Raumgruppe ist $D^4{}_3$ bzw. $D^6{}_3$ mit den Lagen für die Ge-Atome $(u\,0\,0)$ $(\bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2})$ $(0\,u\,\frac{2}{3})$, wobei $u = 0{,}43 \pm 0{,}01$ st. Die O-Atome sind durch 3 Freiheitsgrade charakterisiert; ihre Lage konnte, da

nur Pulveraufnahmen zur Verfügung standen, nicht bestimmt werden. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 226—34.) Gottfried.

Ivar Oftedal, *Röntgenographische Untersuchungen von Manganarsenid, Eisentellurid, Nickelstannid und Platinstannid.* Es wurden Präzisionspulveraufnahmen mit NaCl als Vergleichssubstanz hergestellt für Mn_xAs_y, Fe_xTe_y, NiSn u. PtSn. In den hexagonalen Elementarzellen sind je 2 Moll. enthalten. Die gefundenen Gitterdimensionen sind:

	c	a	$c:a$
Manganarsenid	5,704 ± 0,005	3,716 ± 0,003	1,535
Eisentellurid	5,651 ± 0,005	3.800 ± 0,003	1,487
Nickelstannid	5,174 ± 0,003	4,081 ± 0,002	1,268
Platinstannid	5,428 ± 0,003	4,103 ± 0,003	1,323

Aus der Analogie der Formeln mit NiAs in Verbindung mit den gefundenen Elementarzellen u. deren Dimensionen vermutet Vf. auch für diese Verbb. den Strukturtyp von NiAs (C. **1927**. II. 1663) mit Ni: 0 0 0, 0 0 $\frac{1}{2}$; As: $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ u, $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ u — $\frac{1}{2}$; $u \sim \frac{1}{4}$. Unter Zugrundelegung dieses Strukturtyps werden die Intensitäten für die untersuchten Verbb. berechnet u. mit den beobachteten verglichen. Bei Mn_xAs_y u. PtSn ist die Übereinstimmung sehr gut, während sie bei Fe_xTe_y u. NiSn nicht befriedigt, was Vf. durch Verunreinigung der Präparate erklärt. Bei Voraussetzung der NiAs-Struktur berechnen sich die folgenden kleinsten Atomabstände: Mn—As = 2,577 Å, Fe—Te = 2,610 Å, Ni—Sn = 2,689 Å u. Pt—Sn = 2,730 Å. (Ztschr. physikal. Chem. **132**. 208—16.) Gottfried.

Emil Ott, *Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren, organischen Substanzen.* Untersucht wurden röntgenograph. unveränderte Polyoxymethylene: *Paraformaldehyd, α-, β-, γ- u. δ-Polyoxymethylen*, sowie als Derivv. von diesen eine Reihe von *Polyoxymethylendiacetaten.* Die Diagramme der ersten fünf Substanzen ergaben fast völlige Übereinstimmung, woraus der Schluß gezogen wird, daß sie weitgehend analog gebaut sein müssen. — Nach Angabe von Auerbach u. Barschall (Arb. kais. Gesundh.-Amt **47** [1914]. 116) sollen die festen Polyoxymethylene hexagonal krystallisieren. Auf dieser Grundlage wird zunächst die weitere Strukturbest. durchgeführt. Als Kantenlängen des orthohexagonalen Elementarparallelepipeds wurden gefunden $a = 7{,}79$, $b = 4{,}53$ u. $c = 7{,}02$ Å. Im Elementarbereich sind 8 CH_2O-Gruppen enthalten. Es wird dann versucht, die 8 CH_2O-Gruppen in einer der hexagonalen Raumgruppen unterzubringen; jedoch vermag keine der Möglichkeiten für rein trigonale, rhomboedr. oder hexagonale Anordnung den experimentellen Tatsachen gerecht zu werden. Hieraus wird gefolgert, daß die Polyoxymethylene nur eine pseudohexagonale Struktur besitzen können; es liegt also effektiv ein rhomb. basiszentrierter, Elementarkörper vor. — Wie bekannt ist, kommt in konz., wss. Lsgg. des Formaldehyds der drei- u. vierfach polymeren Form die wesentliche Bedeutung zu; da aus diesen Lsgg. beim Eindampfen die festen Polymeren entstehen, kann man annehmen, daß die drei- u. vierfach polymere Form zu den „Molekeln" der festen Polymeren in naher Beziehung steht. Die Deutung der Diagramme erfolgte nun unter der Annahme, daß dem Komplex $(CH_2O)_4$ auch im Gitter eine wesentliche Bedeutung zukommt. — Intensitätsbetrachtungen ergaben nun folgendes Bild von dem strukturellen Aufbau: Baumotiv ist die Gruppe $(CH_2O)_4$, entsprechend der Größe der im Diagramm auftretenden Periode. Die Anordnung der C-Atome ist geradlinig in Richtung der c-Achse; nach 4 C-Atomen tritt ein H-Atom auf. Die C- u. O-Atome liegen alle in (1 0 0), die H-Atome sind senkrecht u. symm. zu dieser Ebene angeordnet.

Beim Vergleich der von den Diacetaten erhaltenen Diagramme mit denen der vorhergehenden Substanzen fällt auf, daß die äußeren Linien der beiden Stoffe im wesentlichen dieselben sind. Daneben zeigen die Diacetate aber außerdem noch Interferenzen bei sehr kleinen Glanzwinkeln, welche bei den Polyoxymethylenen fehlen. — Eine genaue Analyse der Diagramme zeigt, daß das Raumgitter der Diacetate nicht mehr so ausgesprochen pseudohexagonal ist. Aus den Aufnahmen wurden folgende Längsdimensionen entsprechend der wachsenden Zahl der (CH_2O)-Gruppen für die einzelnen Moll. gefunden:

Anzahl der (CH_2O)-Gruppen .	8	10	12	15	16	17	18	19
Molekülläange in Å.	22,8	27,2	32,1	35,8	37,4	39,5	40,2	43,5

Der Längenzuwachs der Moll. pro (CH_2O)-Gruppe beträgt im Durchschnitt 2,0 A. Durch die Röntgenanalyse wird die Auffassung der Kettenstruktur der Diacetate bestätigt gefunden. (Helv. chim. Acta **11**. 300—23.) Gottfried.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstruktur der Tetramethylammoniumhalogenide.* Spektral- u. Laue-Aufnahmen der tetragonal krystallisierenden Halogenide führen zu den folgenden Elementarkörperdimensionen: $N(CH_3)_4J$: $a = 7{,}96$ Å, $c = 5{,}75$ Å; $N(CH_3)_4Br$: $a = 7{,}76$ Å, $c = 5{,}53$ Å; $N(CH_3)_4Cl$: $a = 7{,}78$ Å, $c = 5{,}53$ Å. Raumgruppe D_{4h}^{17}; 2 Moll. in der Basiszelle. Diskussion der möglichen Punktlagen u. Intensitätsberechnungen führen zu der folgenden Anordnung: Cl: $\frac{1}{2}\,0\,u$; $0\,\frac{1}{2}\,\bar{u}$; $u \sim 0{,}35$; N: 0 0 0, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$. C: $u_c\,0\,v_c$; $0\,u_c\,\bar{v}_c$; $u_c + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{v}_c$; $\frac{1}{2}, u_c + \frac{1}{2}, v_c$; $\bar{u}_c\,0\,v_c$; $0\,\bar{u}_c\,\bar{v}_c$; $\frac{1}{2} - u_c, \frac{1}{2}, \bar{v}_c$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_c, v_c$. Die Lagen der H-Atome konnten nicht bestimmt werden. Die Parameter u_c u. v_c für Kohlenstoff haben wahrscheinlich die Werte $u_c = 0{,}15 \pm \sim 0{,}01$ u. $0{,}10 < v_c < 0{,}17$. — Die beiden anderen Halogene (Br u. J) besetzen dieselben Punktlagen wie das Cl mit den Parametern $u_{Br} = 0{,}37 \pm 0{,}01$ u. $u_J = 0{,}39 \pm 0{,}01$. Da bei dem Bromid u. Jodid die Streuwrkg. von C u. N zu gering ist, konnte deren Lage nicht bestimmt werden; es ist aber anzunehmen, daß sie dieselbe Anordnung haben wie in dem Chlorid. — Nimmt man $u_c = v_c = 0{,}15$, so ist der Abstand C—N = 1,42 Å, für $u_c = 0{,}15$ u. $v_c = 0{,}10 = 1{,}27$ Å. Nimmt man ebenfalls $u_c = v_c = 0{,}15$, so ist der Abstand C—Cl = 3,87 Å. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 91—105.) Gottf.

Sterling B. Hendricks, *Die Krystallstruktur der Monomethylammoniumhalogenide.* Laue-, Spektral- u. Pulveraufnahmen der drei tetragonalen Halogenide führten zu den folgenden Elementarkörperdimensionen: $NH_3CH_3Cl = CH_3NH_2 \cdot HCl$ $a = 4{,}28$, $c = 5{,}13$ Å mit einem Mol. in der Basis, NH_3CH_3Br $a = 5{,}09$, $c = 8{,}76$ Å, NH_3CH_3J $a = 5{,}11$, $c = 8{,}97$ Å mit je 2 Moll. im Elementarbereich. Diskussion der Intensitätsverhältnisse u. der möglichen Atomlagen führte zu folgenden Anordnungen: NH_3CH_3Cl: Cl in 0 0 0, N in $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,u$ u. C in $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,v$; die Parameterwerte schwanken für $u = 0{,}11$—$0{,}24$, $v = 0{,}425$—$0{,}575$ mit den wahrscheinlichsten Werten $u \sim 0{,}24$, $v \sim 0{,}50$; NH_3CH_3Br u. NH_3CH_3J: Hal. in $0\,\frac{1}{2}\,u$, $\frac{1}{2}\,0\,\bar{u}$; $u_J = 0{,}190$—$0{,}200$ u. $u_{Br} = 0{,}177$—$0{,}192$, mit den wahrscheinlichsten Werten $u_J \sim 0{,}195$ u. $u_{Br} \sim 0{,}185$. Die N- u. C-Atome besetzen wahrscheinlich die Lagen $0\,\frac{1}{2}\,\omega$, $\frac{1}{2}\,0\,\bar{\omega}$. Von Interesse ist der Vergleich der gefundenen Strukturen mit der der Ammoniumhalogenide. Bekanntlich sind die Ammoniumhalogenide dimorph; die bei hohen Tempp. stabile Modifikation des NH_4Br u. NH_4J haben NaCl-Strukturtyp, während die bei niederen Tempp. stabile Modifikation von NH_4Cl u. NH_4Br CsCl-Typ besitzen. Das Monomethylammoniumchlorid kann man betrachten als eine gestörte NH_4Cl-Struktur der bei gewöhnlicher Temp. stabilen Modifikation, während NH_3CH_3Br u. NH_3CH_3J in dem bei höherer Temp. stabilen Strukturtyp von NH_4Br krystallisieren. Folgende Atomabstände wurden gefunden: N—Cl zwischen 3,07 u. 3,39 Å mit einem wahrscheinlichen Wert von $\sim 3{,}33$ Å; der entsprechende Wert für NH_4Cl beträgt $\sim 3{,}34$ Å. Der Abstand N—C schwankt zwischen 0,70—2,14 Å mit dem wahrscheinlichen Abstand $\sim 1{,}25$ Å. Von dem Bromid u. Jodid konnten nur die folgenden Abstände einigermaßen genau angegeben werden: J—J $\cong$ 5,03 Å, Br—Br $\cong$ 4,86 Å. Die entsprechenden Abstände in NH_4J u. NH_4Br sind 5,09 bzw. 4,86 Å. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 106—18.) Gottfried.

Sterling B. Hendricks, *Die Krystallstruktur des Monoäthylammoniumbromids und -jodids.* Beziehungen zwischen krystallograph. u. Raumgruppenachsen: Z-Achse vertikal = krystallograph. b-Achse, X-Achse horizontal = krystallograph. c-Achse, Y-Achse vorn nach hinten = krystallograph. a-Achse; Winkel $X\,Y = \gamma$. Alle Angaben beziehen sich auf das Achsenkreuz $X\,Y\,Z$. Es wurden Laue- u. Spektralaufnahmen angefertigt. Die gefundenen Elementarkörperdimensionen sind: $NH_3C_2H_5Br$ $d_{010} = 8{,}30$, $X = 4{,}63$, $Y = 8{,}32$, $Z = 6{,}24$ Å, $\gamma = 86^0\,59'$. $NH_3C_2H_5J$: $d_{010} = 8{,}67$, $X = 4{,}81$, $Y = 8{,}68$, $Z = 6{,}63$ Å, $\gamma = 87^0\,54'$. 2 Moll. im Elementarbereich, Raumgruppe C_2^2. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 119—30.) Gottfried.

H. Seifert, *Die Symmetrie von Krystallen des Pentaerythrit.* Es werden Ätz- u. Wachstumsunterss. an *Pentaerythrit* mitgeteilt. Aus übersättigter reiner wss. Lsg. schied sich der Pentaerythrit im allgemeinen in bipyramidalen Krystallen, also scheinbar holoedr. u. ohne erkennbaren Unterschied der beiden Enden der tetragonalen Hauptachse aus. Auf den 8 Flächen der scheinbaren Bipyramiden erhält man durch Ätzung asymm. Ätzfiguren u. -streifungen. Ihre Anordnung ist einzählig um die Richtung der Hauptachse u. spiegelbildlich nach (001). Diese letztere Beobachtung ließ das Vorhandensein einer polaren Achse nur dann zu, wenn es sich um Zwillinge zweier enantiomorpher Individuen der Klasse C_4 handelte, die zueinander spiegelbildlich zu

(001) sind. Dem widerspricht aber der Befund, daß die Krystalle, wenn man die Spitzen abkappt u. sie in übersättigter Lsg. ausheilen läßt, stets wieder in der alten bipyramidalen Form erscheinen. Infolgedessen ist C_4 mit polarer Achse auszuschließen. Die Entscheidung zwischen den Klassen C_{4h} u. S_4 lieferten Ätzungen (mit Alkohol bzw. Alkohol + W.) von bas. Spaltungsblättchen. Die einzelnen Ätzfiguren sind erstens nicht tetrasymmetr. u. zweitens ist die Ätzung auf Fläche u. Gegenfläche nicht spiegelbildlich zur Basis, die in C_{4h} eine Symmetrieebene ist. C_{4h} ist demnach ebenfalls auszuschließen; für den Pentaerythrit bleibt nur die sphenoid. Tetartoedrie S_4 als Krystallklasse übrig. Ein Vertreter dieser Klasse war bisher nicht bekannt. Die Diskussion der beobachteten Ätzfiguren u. der Nachweis, daß die krystallmorpholog. Beobachtungen mit den Symmetrieforderungen der Klasse S_4 in Einklang stehen, führt zu der Deutung, daß im Falle des Pentaerythrits Durchdringungszwillinge zweier Bisphenoide gleichen Vorzeichens vorliegen; die beiden Individuen sind symmetr. in bezug auf die Basis, u. daher hat der Zwilling als solcher die Symmetrie der Klasse C_{4h}. Verwachsen sind die Individuen im großen u. ganzen nach den Flächen des verwendeten Prismas (100), den Begrenzungsebenen der Anwachspyramiden der Bisphenoidflächen. Durch die Zuordnung zur Klasse S_4 ist nachgewiesen, daß das Weissenbergsche Pyramidenmodell für $C\alpha_1$ nicht existiert; die vier gleichwertigen CH_2OH-Gruppen sind um das zentrale C-Atom nach den Ecken eines tetraederähnlichen Bisphenoids angeordnet. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1927**. 289—93.) Gottfried.

Jean-J. Trillat, *Über die Untersuchung der Cellulose und Acetatcellulose mit Hilfe der Röntgenstrahlen.* Die Unterss. des Vf. führten zu folgenden Ergebnissen: Die Diagramme der *Cellulose* zeigen die bekannte Faserstruktur; es war möglich, Interferenzen zu erhalten mit sehr kleinen Gitterabständen (~ 1,2 Å), die den C-Atomen der das Elementargitter aufbauenden Hexosegruppen zugeteilt werden. Die Oxycellulose u. die Hydrocellulose geben ähnliche Diagramme, wie die Cellulose; die Orientierung der Krystallite ist jedoch in fast allen Fällen verschwunden. Die Hydrocellulosen geben ein von der Cellulose verschiedenes Diagramm; dieselben Diagramme werden erhalten von *viscoser Seide*, desacetylierter Acetatcellulose u. denitrierter Nitrocellulose. Dasselbe, nur aufgeweitete Diagramm liefert die Alkalicellulose. — Bei der Acetatcellulose war es möglich, aus der Verschiedenheit der Struktur der Interferenzringe den Grad der Acetylierung zu verfolgen. Der Hauptring entsprach einem innermolekularen Abstand von 5,2 Å, der äußere einem solchen von 2 Å. Im Augenblick des Übergangs zu der acetonlöslichen Modifikation verschwinden die krystallinen Interferenzen u. der Ring verbreitert sich. Bei weiter abnehmendem Acetylierungsgrad ziehen sich die Moll. zusammen, der innere Ring wird schärfer, während der äußere verschwindet; diese Struktur bleibt auch bei den stärkst hydrolysierten Acetatcellulosen bestehen. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 859 bis 861.) Gottfried.

K. Herrmann und **M. Burak**, *Röntgenographische Untersuchung des ortho- und meta-Nitranilins.* Untersucht wurden mittels der Drehkrystallmethode das nach Angaben der Literatur rhomb.-bipyramidal krystallisierende *o-* u. *m-Nitroanilin.* Es wurden Schichtliniendiagramme um die Achsen [1 0 0], [0 1 0], [0 0 1], [1 1 0], [1 0 1], [0 1 1], bei m-Nitroanilin auch um [1 1 1] angefertigt. Die Elementarkörperdimensionen des o-Nitroanilins wurden gefunden zu $a = 10{,}09$, $b = 29{,}44$ u. $c = 8{,}52$ Å; Achsenverhältnis in befriedigender Übereinstimmung mit den Literaturangaben $a:b:c = 0{,}3427:1:0{,}2894$. Aus den übrigen Diagrammen ergab sich weiter, daß die *bc*-Ebene zentriert ist. In der Basis sind 16 Moll. enthalten. Durchindizierung der Diagramme lieferte die für die Raumgruppenbest. notwendige Übersicht über die reflektierenden Netzebenen. Infolge der einfachen Flächenzentrierung der Gitter kommen nur die Raumgruppen V_h^{17}—V_h^{22} in Frage, von denen aber alle bis auf V_h^{17} u. V_h^{19} als im Widerspruch stehend mit dem Experiment ausgeschlossen werden können. Eine weitere ausführliche Diskussion führt schließlich dazu, auch V_h^{19} auszuschließen; die Raumgruppe für o-Nitroanilin ist demnach V_h^{17}. — Für m-Nitroanilin wurden folgende Gitterdimensionen gefunden: $a = 19{,}23$, $b = 6{,}48$, $c = 5{,}06$ Å, $a:b:c = 2{,}9676:1:0{,}7808$; das Verhältnis $a:b$ stimmt mit dem Wert aus der Literatur überein, wenn man bei diesem die *a*-Achse vervierfacht, dagegen weicht das Verhältnis $b:c$ von dem röntgenograph. gefundenen um 2,2% ab. — In dem einfach primitiven Elementarkörper sind 4 Moll. enthalten. An Raumgruppen kommen daher vorerst V_h^1—V_h^{16} in Frage. Mittels der Statistik der beobachteten Auslöschungen lassen sich sämtliche Raumgruppen bis auf V_h^1 u. V_h^5 ausschließen. Diese beiden sind aber

ebenfalls mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen, da bei V_h^1 sechs, bei V_h^5 drei Ebenengruppen noch auftreten dürfen, die tatsächlich nicht beobachtet wurden. Entgegen den krystallograph. Angaben krystallisiert m-Nitroanilin nicht holoedr. Prüfung der rhomb.-hemiedr. Klasse (V^1—V^4) ergibt, daß ihre Raumgruppenforderungen mit dem experimentellen Befund ebenfalls nicht in Übereinstimmung sind. Es bleiben nur noch die zehn Raumgruppen der rhomb.-hemimorphen Klasse C^1_{2v}—C^{10}_{2v} zur Diskussion übrig. Es erweist sich, daß C^5_{2v} am besten die experimentellen Befunde wiedergibt u. somit als die wahrscheinlichste Raumgruppe für m-Nitroanilin zu bezeichnen ist. — Die Hemimorphie wurde ferner durch pyroelektr. u. Ätzverss. nachgewiesen. — C^5_{2v} ist — neben C^9_{2v} — die einzige Raumgruppe der rhomb.-hemimorphen Klasse, bei der die Eigensymmetrie C_1 Symmetriehauptgruppe ist. Da nun diese Raumgruppe Gleitspiegelebenen enthält, ist es notwendig, daß sich in den vierzähligen Lagen paarweise je zwei Moll. verschiedener Unsymmetrie befinden, die man als d- u. l-Moll. bezeichnen kann, da sie zwar unsymm., aber spiegelbildlich ähnlich sind. Dieses „monomolekulare Razemat" ist das erste dieser Art, das krystallograph. nachgewiesen werden konnte. — Bei der Diskussion der möglichen Lagerung der 16 Moll. o-Nitroanilin in V_h^{17} muß man, um mit den WEISSENBERGschen Vorstellungen in Einklang zu bleiben, eine Polymerisation zu Tetramoll. annehmen, u. zwar in diesem Falle mit der Eigensymmetrie C_{2v}. — Der auffällige Gegensatz zwischen der Polymerisation der Orthoverb. zur Metaverb. wäre durch den Gegensatz der 1,3- gegenüber der 1,2-Stellung bewirkt. Auch bei der Orthoverb. müssen, da Spiegelebenen u. Gleitspiegelebenen vorhanden sind, je ein d- u. ein l-Mol. im Krystall sich befinden, auch, wenn sie als Viertel eines tetramolekularen Polymerisates anzusehen sind. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 189—225.) GOTTFRIED.

Sterling B. Hendricks, *Die Molekularsymmetrie des Acetonylpyrrols.* Vf. stellte die Verb. durch Erhitzen von 10 g *Pyrrol* mit 15 g *Aceton* in 300 ccm 90%ig. A. (mit 4 ccm konz. HCl) her. Aus Acetonlsg. (+ etwas Bzl.) wurden Krystalle von mehreren mm Länge erhalten, die verlängerte Octaeder von offensichtlich pyramidalem Charakter darstellten. LAUE- u. Spektrophotogramme zeigten, daß die Strukturein heit, 4 $C_{28}H_{36}N_4$-Moll. enthaltend, die Dimensionen $a_0 = b_0 = 10{,}09$ Å, $c = 23{,}85$ Å hat. Die Raumgruppe ist 4 C-2 oder 4 C-4, die Moll. befinden sich in den Hauptstellungen u. müssen somit nicht notwendigerweise ein Symmetrieelement besitzen. Das Mol.-Gew. entspricht dem Doppelten der früher angenommenen Formel, nämlich $C_{28}H_{36}N_4$. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1205—08. New York, Rockefeller Inst.) KIND.

Irving Langmuir und **Howard A. Jones**, *Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekülen.* (Vgl. C. **1928**. I. 882.) Zur Unters. der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Arten von Zusammenstößen zwischen *Hg*-, H_2-, N_2-, *He*- u. *Ar*-Moll. u. *Elektronen* mit Geschwindigkeiten von 30—250 Volt verwenden Vff. eine einfache Anordnung, bei der eine dünne, die Kathodenoberfläche bedeckende Schicht positiver Ionen als ideales beschleunigendes Sieb wirkt. Es werden die mittleren Ablenkungen für elast. u. unelast. Stöße zwischen Elektronen u. Gasmoll. berechnet. Die Berechnung der Stromdichten u. mittleren Tempp. der verschiedenen MAXWELLschen Gruppen ergibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten. Es werden die Stromdichte positiver Ionen gemessen, u. das Raumpotential gemessen u. berechnet. Die Verss. bilden eine Stütze für die Annahme eines negativen Anodenfalls. Die zur Anode strömenden Ionen werden getrennt gemessen. Die Zahl der maximal von einem Elektron hervorgebrachten positiven Ionen erweist sich als unabhängig von der Stromdichte u. dem Druck u. allein abhängig von der Elektronengeschwindigkeit u. der Natur des Gases. Aus den Wahrscheinlichkeitsdaten lassen sich die mittleren freien Weglängen für Elektronen mit Geschwindigkeiten oberhalb des Ionisationspotentials ermitteln. Es werden die folgenden *Resonanz-* bzw. *Ionisationspotentiale* beobachtet (Genauigkeit ±0,5 Volt): Hg: 6,7 bzw. 10,4 Volt; Ne: 18,5 bzw. 21,5 Volt; Ar 13,0 bzw. 15,3 Volt; He: 21,1 bzw. 24,5 Volt; N_2 13,0 bzw. 16,8 Volt; H_2: 12,8 bzw. 16,1 Volt. (Physical Rev. [2] **31**. 357—404. Schenectady, Gen. Electr. Co.) LESZYNSKI.

J. C. Mc Lennan, **Richard Ruedy** und **J. M. Anderson**, *Das Nachleuchten des Stickstoffs.* Die Intensitätsverteilung des durch *akt. Stickstoff* erregten *Hg-Spektrums* entspricht nicht derjenigen, die bei einer Energieübertragung entsprechend 10—11 V zu erwarten wäre; die Intensitäten der bei Erregung durch akt. Stickstoff in *Tl*-Dampf erzeugten Linien stimmen nahe mit den Intensitäten überein, die bei der Erzeugung der Tl-Linien durch Erregung mit metastabilen Hg-Atomen erhalten werden. Bei Zusatz von *X* u. einem Gemisch von *Kr* u. *X* wurden im Nachleuchten keine Spektral-

linien der Edelgase beobachtet, es sind also keine X-Atome im metastabilen Zustande ($3\,P_2$ oder S_5), dessen Energie ca. 8,4 V entspricht, im Gase zugegen, während bei Ggw. der Dämpfe von Zn oder anderer Metalle, mit denen Stickstoff chem. Verbb. bilden kann, leicht einer 8,4 V-Erregung entsprechende Spektrallinien erhalten werden. Vff. schließen, daß bei den bei akt. Stickstoff auftretenden Phänomenen Chemoluminescenz eine Rolle spielt. (Nature **121**. 537—38. Toronto, Univ.) Krüger.

Gerhard Schmerwitz, *Messungen über den Zusammenhang von Kanalstrahlen und Kathodensprung bei Glimmentladung an Oxydkathoden und eine hierbei sich ergebende neue Methode zur Bestimmung der Austrittsarbeit.* Es wird gezeigt, daß die Abhängigkeit der *Kanalstrahlen* vom Kathodensprung, die bei *Glimmentladung* an einer Calciumoxydkathode gemessen wird, eine Unstetigkeit bei etwas über 2 V besitzt. Die Messungen werden in einer Reihe ausgeführt, in der die Kathode aus einem mit CaO bedeckten, geglühten Platinband besteht. Der Elektronenstrom zeigt in Abhängigkeit von dem Kathodensprung keine Besonderheiten. Der positive Kanalstrahlstrom zeigt dagegen den Wert Null, solange der Kathodensprung kleiner als 2,4 V ist. Eine lineare Abhängigkeit von dem Kathodensprung tritt erst bei größeren Werten auf. Diese Erscheinung wird durch die Annahme gedeutet, daß die für Aufladung der Oberfläche des Oxyds auf das der Austrittsarbeit entsprechende Potential nur die Elektronen die Ursache sind. Eine weitere Aufladung wird durch positive Ionen verursacht. Ein Zusammenhang mit der Richardsonschen *Austrittsarbeit* wird durch Messungen im Hochvakuum bestätigt. (Ztschr. Physik **48**. 259—75.) Benjamin.

Berta Karlik, *Über die Abhängigkeit der Szintillationen von der Beschaffenheit des Zinksulfids und das Wesen des Szintillationsvorganges.* Es wird eine photometr. Methode beschrieben, die es gestattet, den Zusammenhang zwischen der Restreichweite des auftreffenden *α-Teilchens* u. der Helligkeit der in einem *Zinksulfidkupferphosphor* erzeugten Szintillation zu verfolgen. Mit dieser Anordnung wird eine Reihe von verschiedenen ZnS-Präparaten (Kuhnheim, De Haen, Guntz, Geiger, Glew) untersucht u. festgestellt, daß die Größe der verwendeten Krystalle durchaus maßgebend ist für den Verlauf der Kurven, die für die einzelnen Zinksulfide den Zusammenhang der Szintillationshelligkeit mit der Restreichweite darstellen. Es wird ferner auf eine Proportionalität zwischen Szintillationshelligkeit u. Gesamtzahl der auf dem Wege im ZnS erzeugten Ionen hingewiesen. Dadurch wird die auch schon von Rutherford gemachte Annahme bekräftigt, daß es sich bei dem Szintillationsvorgang um eine Einw. auf die Lenardschen Zentren im Zinksulfidkupferphosphor handelt, die in jedem Bahnelement proportional dem Ionisationsvermögen verläuft. Bei schlecht szintillierenden Substanzen treten Abweichungen ein, deren Ursache diskutiert wird. Die Unters. ergibt, daß der Einfluß der opt. Absorption u. Reflexion im Krystall sehr gering ist. Ferner wurde eine Reihe von Verss. angestellt, um festzustellen, wie groß die Helligkeitsunterschiede von Szintillationen, erzeugt durch α-Teilchen gleicher Geschwindigkeit, in einem bestimmten ZnS sind. Es zeigte sich auch hier wieder ein großer Einfluß der physikal. Eigg. des Materials, vorwiegend der Korngröße. Bei kleinkörnigem u. inhomogenem ZnS konnten bedeutende Helligkeitsunterschiede nachgewiesen werden, während große Körner von hoher Szintillationsfähigkeit nur eine geringe Helligkeitsinhomogenität aufweisen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. **136** [1927]. 531—61. Wien, Radiuminst.) Philipp.

Hans Ziegert, *Die genaue Messung der von einem einzelnen α-Teilchen erzeugten Ionenmengen und der Nachweis neuer Aktivitäten.* Ausführliche Darst. der von Hoffmann (C. **1928**. I. 787) kurz mitgeteilten Unterss. Nach eingehender Beschreibung der Vers.-Anordnung werden die theoret. Grundlagen der Reichweitebest. in der benutzten Ionisationskugel (Ionenmengenverteilung, statist. Verwertung der Registrierungen zur Konstruktion von Verteilungskurven, Einfluß der Sättigung auf die Stoßgrößenverteilung) behandelt. Bei den Messungen wurden zunächst Registrierungen bekannter α-Strahler ausgeführt (U, Ra, Po). Hierbei konnte die Zahl der von den *α-Strahlen* des U I, U II u. Ra erzeugten *Ionen* bis auf $\pm 1\%$ genau bestimmt werden u. zwar waren $k_{UI} = 1{,}16 \cdot 10^5$, $k_{UII} = 1{,}29 \cdot 10^5$ u. $k_{Ra} = 1{,}36 \cdot 10^5$. Aus diesen Werten folgt für die Zahl der von 1 g *Ra* in 1 Sek. ausgesandten α-Teilchen der Wert $Z = 3{,}71 \cdot 10^{10}$. Es wurden dann *Cu*- u. *Zn*-Proben untersucht. Bei Cu u. Zn ist eine Eigenaktivität nicht feststellbar. Registrierungen von Rückständen u. Ndd. aus Zn-Lsgg. ergeben jedoch mit Sicherheit die Existenz neuer Aktivitäten mit den Ionenmengen $k = 0{,}42 \cdot 10^5$, $0{,}69 \cdot 10^5$ u. $1{,}01 \cdot 10^5$, deren Einordnung in das bisherige Schema Schwierigkeiten macht. — Der Ra-Geh. bei *Al*, Cu, Zn u. altem *Pb* erweist

sich von der Größenordnung 10^{-11} g Ra pro g Metall. (Ztschr. Physik **46**. 668—715. Königsberg i. Pr., Phys. Inst. d. Univ.) Philipp.

C. D. Ellis und **W. A. Wooster**, *Die mittlere Energie beim Zerfall von Radium E.* Die primären *β-Strahlen* des *RaE* besitzen bekanntlich kein Linien-, sondern ein kontinuierliches Geschwindigkeitsspektrum, das sich über einen Bereich von 40—1050 kV erstreckt. Vff. versuchen nun durch Messung der von RaE entwickelten Wärmemenge zu entscheiden, ob beim Zerfall eines Atoms jedes ausgesandte β-Teilchen den Kern mit der gleichen Energie verläßt, wobei dann die Inhomogenität der β-Teilchen erst später durch irgendwelche äußere Umstände hervorgerufen wird (Meitner), oder ob bereits von vornherein die primären β-Teilchen den Kern mit verschiedener Geschwindigkeit verlassen (Ellis). Nach der ersten Auffassung müßte die Anfangsenergie der β-Teilchen durch die größte Energie gegeben sein, die im kontinuierlichen Spektrum vorkommt. Im zweiten Fall wäre eine mittlere Energie von etwa 390 kV pro β-Teilchen zu erwarten. Tatsächlich haben die Vff. eine Energie von 340 ± 30 kV gefunden u. damit eine exponentielle Bestätigung der zweiten Annahme erbracht. — Zu der Messung wurde ein *Calorimeter* verwandt, das aus 2 völlig gleichen Bleiröhrchen von 13 mm Länge, 3,5 mm Durchmesser u. ca. 1 mm lichter Weite bestand. Beide Röhrchen befanden sich vor äußeren Einflüssen geschützt in einem Cu-Block. In jedes Röhrchen konnte von oben durch dünne Glasstäbe ein Messingröhrchen geschoben werden. Das eine Röhrchen enthält das Präparat, einen Pt- oder Ni-Draht, auf dem RaE elektrolyt. abgeschieden war. Mit einem Thermoelement wurde dann während eines Zeitraumes von etwa 20 Tagen die Temperaturdifferenz der beiden Röhrchen gemessen. Vor u. nach dem Vers. wurde im α-Elektroskop die vorhandene Menge *Po* u. hieraus die Zeit t_0 bestimmt, bei der das RaE noch kein Po nachgebildet hatte. Die Differenz der insgesamt gemessenen Wärme u. der von dem nachgebildeten Po entwickelten Wärme ergab dann die von RaE bei seiner Umwandlung gebildete Wärme. Die Verunreinigung des RaE durch RaD konnte nach Abfall des RaE bestimmt u. entsprechend berücksichtigt werden. Für den sehr geringen Anteil der γ-Strahlen des RaE wurde ebenfalls eine Korrektur auf Grund der Arbeit von G. H. Aston (C. **1928**. I. 2483) angebracht. — Zu den Messungen wurden 4 verschiedene RaE-Präparate von einer 0,13—1,02 mg Ra-Element äquivalenten Stärke verwandt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **117** [1927]. 109—23.) Philipp.

Otto Hahn und **Aristid v. Grosse**, *Über die β-Strahlung des Protactiniums.* (Vgl. C. **1928**. I. 2483.) Das α-strahlende Element *Pa* emittiert, ähnlich wie Ra, RaAc, AcX, auch sekundäre β-Strahlen. Es werden Absorptionskurven dieser *β-Strahlen* aufgenommen u. mit analogen Absorptionskurven der β-Strahlen des RaAc verglichen. Die zeitlichen Änderungen der Kurven geben einen weiteren Beweis dafür, daß die β-Strahlung beim Pa nicht etwa von irgendwelchen Verunreinigungen herrührt. Es wird ferner die Intensität der β-Strahlen des Pa zu der der α-Strahlen im Vergleich mit anderen Ac-Prodd. festgestellt. Die Halbwertsdicke in Al für die β-Strahlen des Pa ist 0,055 mm, der Absorptionskoeffizient in Al daher $\mu = 126$ cm^{-1}. Die mit der sekundären β-Strahlung notwendig verknüpfte γ-Strahlung ist gleichfalls gefunden worden. Sie ist durchdringender als die β-Strahlung des aktiven Nd. des Ac. (Ztschr. Physik **48**. 1—10. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) Philipp.

P. M. S. Blackett und **E. P. Hudson**, *Die Elastizität des Zusammenstoßes von α-Teilchen mit Wasserstoffkernen.* Vff. haben eine große Anzahl von *α-Strahlbahnen* in H_2 nach der Wilsonschen Nebelmethode photographiert, um vielleicht Fälle eines unelast. Zusammenstoßes zu finden, bei denen der Atomkern nicht zertrümmert, sondern nur deformiert wird (Smekal, C. **1926**. II. 863). Die beiden besten Aufnahmen eines Zusammenstoßes eines α-Teilchens mit einem H-Kern wurden sehr genau ausgemessen. Es ergab sich, daß innerhalb der experimentellen Fehler in beiden Fällen ein elast. Zusammenstoß vorlag. Im ersten Fall müßte der durch einen unelast. Stoß erlittene Energieverlust weniger als 85000 Volt, im 2. Falle weniger als 51000 Volt ($1^1/_3$% der Energie des stoßenden α-Teilchens) betragen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **117** [1927]. 124—30.) Philipp.

Marietta Blau, *Über die photographische Wirkung von H-Strahlen.* II. (I. vgl. C. **1926**. I. 830.) Mit einer verbesserten Anordnung konnte nachgewiesen werden, daß die Bromsilberkörner in durch *H-Strahlen* erregten Punktfolgen weniger dicht aneinanderliegen als bei α-Bahnen. Die Länge der Punktfolgen ist ein Maß für die Restreichweite der wirkenden H-Teilchen, doch läßt sich nur ein Bruchteil von H-Teilchen kurzer Reichweite als Punktfolgen erfassen. Durch Verwendung der retrograden Methode

können auch H-Teilchen aus zertrümmerten Atomen photograph. nachgewiesen werden. Die mit *C* (Achesongraphit u. amorpher Kohlenstoff — 99,9% C —), Be u. Al erhaltenen Ergebnisse stehen auch zahlenmäßig in keinem Widerspruch mit den in Wien mit der Szintillationsmethode beobachteten Unterss., insbesondere liefern sie eine weitere Stütze für die Zertrümmerbarkeit des C-Atoms. Für Verss. mit Diamant u. Au ist die verwandte Methode ungeeignet, da das bei diesen Substanzen besonders starke Lumineszenzlicht nur durch Zwischenschalten von die H-Teilchen fast völlig absorbierenden Metallfolien beseitigt werden kann. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. **136** [1927]. 469—80. Wien, Radiuminst.) Philipp.

E. Rüchardt, *Über die Umladungen von Kanalstrahlen und den Einfluß von nahen Metallwänden hierauf.* Ablehnung der von Königsberger (C. **1927**. II. 2148) gegebenen Korrekturrechnungen, durch die nach Ansicht des Vfs. keine Gewähr für die nunmehrige Richtigkeit der Ergebnisse Rüttenauers (C. **1922**. III. 468) geliefert wird. Die Vermutung Königsbergers, daß die Messungen des Vfs. (C. **1923**. III. 1252) durch den störenden Einfluß naher Metallwände gefälscht sind, kann experimentell widerlegt werden. (Ztschr. Physik **48**. 594—99. München, Physik. Inst. d. Univ.) Le.

B. Rosen, *Über Molekülspektra des Schwefels.* (Vgl. C. **1927**. II. 782.) Aufnahmen des *Schwefelabsorptionsspektrums* unter verschiedenen Bedingungen ergaben, daß das Spektrum, das bei höheren Tempp. getrennt im Blau-Violett erscheint, ident. ist mit demjenigen, das bei tieferen Tempp. als langwelliger Ausläufer des ultravioletten Spektrums sich in demselben Spektralgebiete bildet u. somit ebenfalls das S_2-Mol. als Träger hat. Alle bekannten u. neu gemessenen Banden des Schwefels lassen sich in das früher (l. c.) gegebene Kantenschema einordnen. Vf. diskutiert die Intensitätsverhältnisse in den Emissions- u. Absorptionsspektren. (Ztschr. Physik **48**. 545—55. Physikal. Inst. d. Univ.) Leszynski.

J. Gilles, *Die Struktur des Spektrums zweiter Ordnung des Schwefels.* In dem Spektrum 2. Ordnung des S wurden bei der Unters. des einfachen Spektrums u. des Zeeman-Effekts der Hauptstrahlen 5 Multiplets entdeckt, u. zwar ans. ^4P — anp. P^1; ans. ^4P — anp. ^4D; anp. ^4P — and. ^4D; anp. ^4D — and. ^4D; anp. ^1D — and. F^1. Angabe der Wellenlänge in einer Tabelle. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1109—11.) Ensz.

Maurice Lambrey, *Über das Absorptionsspektrum des Stickoxyds.* Das Absorptionsspektrum des *NO* besteht aus zwei Reihen Dublets, von denen die eine vorwiegend im Bereich der großen Wellenlängen, die andere im Bereich der kleinen Wellenlängen ihre Linien hat. Die Dublets der letzteren überlagern teilweise die der ersteren. Die Wellenlängen werden angegeben u. die Feinstruktur der Dublets 2267,85—2261,5 u. 2153,75—2148,25, aus der ersten Reihe u. 2104,0—2107,85 aus der zweiten Reihe ausführlich behandelt. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1112—14.) Enszlin.

Miguel A. Catalán, *Bemerkungen zur Struktur des Spektrums des Mangans.* (Vgl. C. **1924**. I. 126.) Vf. stellt in Ergänzung der bisherigen Messungen einige neue Multipletts, hauptsächlich aus dem Gebiete der diffusen Linien, zusammen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **26**. 67—74. Madrid, Lab. de Invest. Fis.) R. K. Müller.

Henry Norris Russell, *Die Bogen- und Funkenspektren von Titan. II. Das Bogenspektrum, Ti I.* (I. vgl. C. **1928**. I. 1501.) Im Bogenspektrum des Ti (Ti I) werden 43 Singuletts, 65 Tripletts u. 34 Quintetts gefunden; deren Kombinationen ergeben 422 Multipletts mit 1394 Linien, wobei zwischen Singuletts u. Quintetts keine Interkombinationen stattfinden. Der niedrigste Term ist $^3F'$, dann folgen $^5F'$ u. ^1D. Die Terms u. die klassifizierten Linien (über 300) sind tabellar. zusammengestellt mit einer Darst. der angewandten Analysenmethoden. Die Temp.-Klassifizierung der Linien entspricht ihren Ursprungsniveaus, der Zeemaneffekt steht in Übereinstimmung mit der Landéschen Theorie außer für einige Terms mit abnormen g-Werten. Die Theorie von Hund gibt die beobachteten Terms befriedigend wieder. Bei den meisten konnte die Elektronenkonfiguration mit mehr oder weniger großer Sicherheit ermittelt werden. 17 Serien wurden identifiziert mit 7 Grenzen. Das Ionisationspotential ist 6,81 V. Aus dem Vergleich der Spektren von Ti I u. V II geht ihre Strukturähnlichkeit hervor, das Ionisationspotential von V II ergibt sich zu etwa 14,1 V. (Astrophysical Journ. **66** [1927]. 347—438. Mt. Wilson Observatory.) R. K. Müller.

James Barnes und **W. H. Fulweiler**, *Die Absorptionsbanden einiger Kohlenwasserstoffe im nahen Infrarot.* (Vgl. C. **1927**. II. 1789, **1928**. I. 1502.) Vff. untersuchten mit der früher verwendeten Apparatur die Absorptionsbanden des fl. *Pentan, Decan* u. *Tetradecan.* Weiterhin wurde ein Hilger-Prismenspektrometer benützt. Es ergab sich, daß die Frequenzen der Banden der Paraffine kleiner sind als die Frequenzen der

entsprechenden Banden der Benzolreihe, u. daß die Frequenzen, wie in der Bzl.-Reihe, Neigung zum Absinken zeigen, wenn die Mol.-M. größer wird. Die Differenz der Frequenz war für die Paraffindoppelbande bei 0,92 μ 7×10^{12} Sek.$^{-1}$, während sie für die Bande bei 0,75 μ 8×10^{12} Sek.$^{-1}$ war. Bei Benutzung des Prismenspektrometers mit Zellen von 80 cm Länge zeigten die Paraffine außer diesen starken Doppelbanden zwei schwache Einzelbanden mit Wellenlängen von ca. 0,81 μ u. 0,97 μ. Die 0,874-μ-Bande des *Bzl.* u. die 0,877-μ-Bande des *Toluols* sind ebenfalls Doppelbanden mit einer Frequenzdifferenz von 3×10^{12} Sek.$^{-1}$. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1033—35.) Kindscher.

J. Eggert und **Richard Schmidt**, *Zur Lichtabsorption von Silberbromid- und Silberchloridschichten.* Nach einer photograph. Methode, die mit sehr geringen Lichtmengen arbeitet, werden die *Absorptionsspektren* von dünnen Schichten aus mikrokrystallinem *AgBr* u. *AgCl* untersucht. Als langwellige Absorptionsgrenze ergibt sich für AgBr 480 mμ, für AgCl 400 mμ. Die photochem. Ausscheidung von 10^{-5} bis 10^{-3} ‰ des in der AgBr-Schicht vorhandenen Ag verursacht keine merkliche Veränderung des Absorptionsspektrums. (Ztschr. Physik **48**. 541—44. Wolfen.) Leszynski.

Alan Newton Campbell, *Dichte und Elektrostriktion verdünnter Mangansalzlösungen.* Vf. bestimmt $D._{15}^{15}$ verd. Lsgg. von NH_4Cl, $MnCl_2$, $MnSO_4$ u. $Mn(NO_3)_2$ u. die Brechungsindices n_C u. n_F (20°) verd. Lsgg. von KCl, $MnCl_2$ u. $MnSO_4$ u. berechnet die Valsonschen Moduln $m^1/_2{}_{Mn}$ u. die Elektrostriktion E unter der Annahme, daß das wahre Mol.-Vol. des Salzes M $(n^2 - 1)/d(n^2 + 2)$ ist. $m^1/_2{}_{Mn}$ ist außer bei sehr hoher Verdünnung v ziemlich konstant $= \sim 355$. Die E-v-Kurven haben Maxima, was auf das Vorhandensein von 2 einander entgegengesetzten Prozessen (vgl. Baxter u. Wallace, C. **1916**. I. 732) hinweist. Bei $MnCl_2$- u. $Mn(NO_3)_2$-Lsgg. scheint nach dieser Berechnung negative Elektrostriktion vorzuliegen. Aus dem molekularen Brechungsvermögen der Lsgg. ergeben sich für die Brechungsindices des festen, wasserfreien $MnCl_2$ bzw. $MnSO_4$: $n_C = 1{,}96$ bzw. 1,54; $n_F = 2{,}00$ bzw. 1,56. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 653—58. Univ. of Aberdeen.) Krüger.

Erling Schreiner, *Die Refraktion und Dissoziation von Elektrolyten.* I. *In Wasser.* Es wurde die Mol.-Refr. von *Trichloressigsäure*, *Li-* u. *Na-Trichloracetat*, sowie diejenige von *HCl* u. *LiCl* in W. (unter Mitarbeit von **K. Seljesaeter**) gemessen, um die Dissoziationsverhältnisse von Säuren zu studieren u. mit denjenigen der Salze zu vergleichen. 8 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Vf. geht davon aus, daß die refraktor. Methode innerhalb eines gewissen, recht großen Konzentrationsbereichs geeignet wäre zur Best. des Dissoziationsgrades ziemlich stark, aber unvollständig dissoziierter Elektrolyte. Die Schwierigkeit der Methode liegt darin, daß bei einem Elektrolyten auch Deformationswrkgg. eine Verminderung der Refraktion mit steigender Konz. bewirkt. Für die wahre Dissoziationskonstante K_0 für Trichloressigsäure berechnet sich von 0,4—1,0 Mol. $K_0 \cong 1{,}0$, mit einer mittleren Aktivitätskonstante $k = 0{,}35$ (definiert nach der Gleichung $-\log f = k \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$) u. eine effektive Hydratationszahl $m = 10$. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 420—30. Oslo, Univ.) K. Wolf.

Harry Julius Emeléus und **Robert Henry Purcell**, *Der Ursprung des Spektrums des Leuchtens von Phosphor.* Vergleich der spektroskop. Daten von Johnson (C. **1924**. II. 601) für O_2 u. von Centnerszwer u. Petrikaln (C. **1912**. II. 580), Petrikaln (C. **1924**. I. 2231), Downey u. Emeléus (C. **1925**. I. 1278) u. den Vff. (C. **1927**. II. 380) für das Leuchten von P ergibt, daß bei kürzeren Wellenlängen sich die beiden Bandensysteme im allgemeinen ähneln. Im Spektrum des leuchtenden P erscheint aber keine der von Johnson im sichtbaren Gebiet gemessenen Banden, andererseits fehlt auf den Platten von Johnson die intensive Bande der Entladung durch P_2O_5 bei 3200—3400 Å. Die Frage, ob die ultraviolette Lichtemission von leuchtendem P von O herrührt, ist daher vorläufig noch nicht geklärt. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 628—30. Imp. Coll. of Science and Techn.) Krüger.

Ernest Brown und **David Leonard Chapman**, *Der Budde-Effekt bei einer Mischung von Bromdampf und Luft.* Der Buddeeffekt, wonach sich Chlor beim Belichten ausdehnt, wird durch nahezu vollständige Trocknung des Br_2-Luftgemischs nicht merklich herabgesetzt. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 560—63. Oxford, Jesus Coll.) Krü.

Roscoe G. Dickinson und **Warren P. Baxter**, *Die Quantenausbeute bei der photochemischen Zersetzung von Stickstoffdioxyd.* Vff. beschreiben eine Versuchsanordnung, um NO_2 niedrigen Drucks mit monochromat. ultravioletter Strahlung zu behandeln u. die dabei auftretende Zers. der photochem. Quantenausbeute nach

zu messen. Es zeigt sich, daß der Zerfall gemäß dem Schema: $2\,NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2$ vor sich geht. Durch Arbeiten bei sehr niedrigem Druck gelingt es, die entgegengesetzt laufende Dunkelrk. weitgehend zurückzudrängen. Die Quantenausbeuten, ausgedrückt als O_2-Moll./absorb. Quantum ergeben sich für $\lambda = 4350$ Å zu 0,0046, für $\lambda = 4050$ Å zu 0,36 u. für $\lambda = 3660$ Å zu 0,77. Diese Werte werden durch Variierung des Druckes von etwa 3—40 mm Hg nicht wesentlich verändert. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 774—82. Pasadena, California.) Frankenburger.

John R. Bates und **Hugh S. Taylor**, *Studien über Photosensibilisierung. II. Eine Lichtquelle für Resonanzstrahlung des Cadmiums.* (I. vgl. C. **1928**. I. 161.) Vf. verweist auf die Möglichkeit, neben Hg-Dampf auch die Dämpfe anderer Metalle zur Emission ihrer *Resonanzlinien* u. Übertragung der Energie der letzteren durch Stöße 2. Art auf Gasgemische zu studieren. Vor allem scheinen *Cd* u. *Zn* sowohl hinsichtlich der spektralen Lage ihrer Resonanzlinien als auch wegen der nicht allzuhohen Verdampfungstempp. für solche Verss. geeignet zu sein. Reines Cd eignet sich nicht zum Betrieb in Quarzlampen, hingegen erlaubt eine 50%ig. *Cd-Sn-Legierung*, die zwischen 176 u. 200° schmilzt, einen einfachen Betrieb; es werden hierbei hauptsächlich die Linien des leichter flüchtigen Cd emittiert. Verss., NH_3 durch Stöße 2. Art von angeregten Cd-Atomen zu zersetzen, verlaufen negativ, hingegen läßt sich *Äthylen* weitgehend im Gemisch mit H_2 polymerisieren. Eine Berechnung zeigt, daß eine Dissoziation des H_2, auch unter Berücksichtigung der kinet. Energie besonders rascher Moll., durch Zusammenstoß mit angeregten Cd-Atomen nicht zu erfolgen vermag; ebenso läßt die Theorie voraussehen, daß deren Energiegeh. für die Lsg. einer N—H-Bindung im NH_3-Mol. ($\sim$ 98 Cal.) nicht ausreichend ist. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 771—73. Princeton, Univ.) Frankenburger.

Karl Przibram, *Weitere Versuche über die Verfärbung gepreßter Salze.* Die Fortsetzung der Unters. über die Verfärbung des gepreßten *Steinsalzes* (C. **1928**. I. 295) ergibt unter anderem, daß ein blau gewordenes Preßsalz nach Pulverisieren u. neuerlichem Zusammenpressen gelb u. hierauf im Lichte wieder blau wird, während natürliches Blausalz u. durch Ra-Bestrahlung u. Erhitzen blau gewordenes Steinsalz beim Pressen violett u. nicht gelb wird. Diese Tatsachen werden mit der größeren Labilität der Farbe (auch der blauen) des Preßsalzes in Beziehung gesetzt. *Fluorit*, der sonst durch Bestrahlung blau wird, u. *Calcit*, der sonst gelb wird, werden, nach dem Pressen bestrahlt, violett. Beim Calcit kann gezeigt werden, daß reine Gleitung den Verfärbungsprozeß nicht beeinflußt. Bei der Unters. einer größeren Zahl von käuflichen „chem. reinen" Salzen ergeben sich Druckfarben, die, sofern sie überhaupt von der Färbung der ungepreßten Substanz abweichen, nur zwischen Violett u. Türkisblau variieren. Bei manchen Substanzen wirkt Druck im selben Sinne auf die Verfärbbarkeit wie Glühen oder Schmelzen, bei anderen nicht. Insbesondere wird gefunden, daß ein K_2SO_4, das sich ohne Vorbehandlung kaum merklich verfärbt, nach dem Erstarren aus der Schmelze bestrahlt aber grün wird (Spuren von K_2CO_3 nach Goldstein), gepreßt statt geschmolzen sich violett verfärbt. Die Frage der „Aktivierung" von Verunreinigungen durch Druck statt durch therm. Behandlung wird erörtert. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. **136** [1927]. 435—46.) Philipp.

Karl Przibram, *Zur Theorie der Verfärbung des Steinsalzes durch Becquerelstrahlen.* II. (I vgl. C. **1927**. I. 1793.) Es wird gezeigt, daß die beobachtete Abhängigkeit der Sattverfärbung des *Steinsalzes* von der Bestrahlungsintensität wohl ungezwungener als in der ersten Mitteilung auch durch die Annahme zweier verschieden stabiler, gleichzeitig vorhandener Zentrenarten wiedergegeben werden kann, von denen die stabilere mehr durch die Dunkelrk. als durch die Bestrahlung entfärbt wird. Es wird die Theorie zerstörbarer u. regenerierbarer Farbzentren entwickelt, die auch auf die Luminescenz angewendet werden kann. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. **136** [1927]. 679—84. Wien, Radiuminst.) Philipp.

Karl Przibram, *Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden weitere Stützen für die Ansicht beigebracht, daß bei der natürlichen Blaufärbung des *Steinsalzes* die Druckwrkg. mitspielt. Sodann wird auf das Bestehen eines von gewissen Stellen ausgehenden, die blaue Farbe wieder zerstörenden Prozesses hingewiesen, der an der Bldg. makroskop. farbloser Höfe in den blauen Gebieten zu erkennen ist. Es werden mehrere Deutungsmöglichkeiten für diesen Prozeß diskutiert. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. **136** [1927]. 685—88.) Phil.

A. Steigmann, *Die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe.* III. (II. vgl. C. **1928**. I. 2356.) Vf. bringt weitere Beiträge zu dem Problem u. Wesen der *optischen Sensibilisierung*, für die besonders die Reifungskeime u. deren jeweiliger katalyt. Zustand maßgebend sind. Vf. weist besonders auf die Bloßlegung der Reifungskeime durch NH_3 hin, das diese katalyt. wirksamer macht, z. B. im Falle der Steigerung der Pinachromsensibilisierung mit NH_3. Befinden sich um die Keime herum noch leicht reduzierbare Ag-Salze, wie das besonders bei der Hypersensibilisierung der Fall ist, so schlägt infolge erleichterter Photored. dieser Ag-Salze die opt. Sensibilisierung besonders gut an. — Vf. bezweckt mit seinen Darlegungen die Hydrierungstheorie der opt. Sensibilisierung, für die also nicht allein die Lichtempfindlichkeit des betreffenden Farbstoffs maßgebend sein kann, zu stützen. (Kolloid-Ztschr. **44**. 326—29.) WURSTER.

Satoyasu Iimori und **Kaoru Kitaoka**, *Bleichen von Farbstoffen in gefärbten Systemen durch Licht.* Vff. stellen durchscheinende gefärbte Häutchen her durch Mischen von *Methylenblau, Methylviolett* u. *Rhodamin* mit aceton. Lsg. von Acetylcellulose unter Zufügung verschiedener organ. u. anorgan. Stoffe. Diese Häutchen wurden mit einer Quarz-Hg-Lampe belichtet u. spektrophotometr. die Bleichgeschwindigkeit bestimmt. Diese war am größten bei Methylenblau, am geringsten bei Rhodamin. Sie wird bei Methylenblau erhöht durch Zusätze von Benzoesäure, etwas erniedrigt durch Na-Biphosphat u. Cersulfat; bei Methylviolett wirken Na-Biphosphat u. Borax erniedrigend auf die Bleichgeschwindigkeit, bei Rhodamin wirkt Borax u. Chininsulfat schwach erhöhend, Cersulfat schwach erniedrigend. In allen Fällen erwies sich die Bleichgeschwindigkeit am geringsten für die Wellenlängen, die der maximalen Absorption im sichtbaren Teil bei den verschiedenen Farbstoffen entsprachen. (Bull. Inst. physical chem. Res., Tokyo [Abstracts] **1**. 17—19.) R. K. MÜLLER.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Max Planck, *Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen.* Der von P. HENDERSON (Ztschr. physikal. Chem. **59** [1907]. 118 u. **63** [1908]. 325) für das Diffusionspotential zweier Lsgg. abgeleitete Ausdruck wird mit der entsprechenden, vom Vf. abgeleiteten Formel verglichen. Die beiden Formeln stimmen für einige spezielle Fälle überein, während sie im allgemeinen voneinander abweichen. Bei den Messungen zur Prüfung der beiden Formeln ist gefunden worden, daß die Formel von HENDERSON den Vorzug verdient. Diese Messungen ergaben jedoch nur das eigentliche Diffusionspotential, mit Ausschluß jeglicher Konvektion, so daß man sie nicht in einen Zusammenhang mit der Formel des Vfs. bringen kann. Vf. schlägt vor, die beiden Formeln unter dem Gesichtspunkt zu vergleichen, daß man Konvektionsbewegungen möglichst ausschließt u. auf diese Weise das eigentliche Diffusionspotential trennt von dem zusätzlichen, durch den Einfluß der Konvektion bedingten Potential. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1927**. 285—88.) GOTTFRIED.

W. M. Pierce, *Die elektrolytische Kapazität von Platin-Schwefelsäure-Zellen.* Die *elektrolyt. Kapazität* einer *Pt-H_2SO_4-Zelle* wird durch Best. der Zeitkonstanten des die Zelle enthaltenden Stromkreises unter der Einw. einer konstanten EK. ermittelt. Die Kapazität ist keine Funktion der Zeitkonstanten. Die Kapazität C wird für Gleich- u. Wechselströme gemessen. Die Wechselstrommessungen erfüllen die Beziehung $C\omega^n = A$ (A ist eine Konstante, ω die Winkelfrequenz); im Gegensatz zur WARBURGschen Theorie (die $n = 0{,}5$ verlangt), zeigt sich eine Abhängigkeit von n von der Frequenz. Für die Abhängigkeit der Kapazität von der Frequenz wird eine empir. Beziehung gegeben. (Physical Rev. [2] **31**. 470—75. Cornell Univ., Phys. Lab.) LE.

Ernesto Denina und **Arturo Frates**, *Versuche, die der Féryschen Theorie des Bleiakkumulators widersprechen.* Die EK. der Paare $PbO_2/PbSO_4$ bzw. $Pb/PbSO_4$ beträgt in H_2SO_4 (D. 1,22) bei ca. 23°, bezogen auf eine 1-n. Mercurosulfatelektrode, im Mittel 1,03 bzw. ca. —1,03 V, entsprechend derjenigen der positiven u. negativen Platte des *Bleiakkumulators*, wenn Störungen durch Lokalströme, ungleichmäßige Imprägnierung mit der Säure u. a. vermieden werden. Die Ergebnisse bestätigen die Theorie der doppelten Sulfatierung. (Notiziario chim.-ind. **3**. 211—15. Turin, R. Scuola di Ingegneria.) KRÜGER.

G. Fester und **M. Schivazappa**, *Versuch zur elektrokatalytischen Reduktion des Kohlenoxyds.* Durch Kombination von elektrolyt. u. katalyt. Red. des *CO* wurde *Formaldehyd* als hauptsächliches Reaktionsprod. erhalten, allerdings nur in geringen Mengen. Es wurde eine „Filtrierkathode" benutzt, auf dem als Kathode dienenden Drahtnetz wurde eine dicke Schicht Nickelpulver aufgeschichtet, durch welche das

Gas durchperlen mußte. Als Elektrolyt diente eine schwefelsaure Vanadinlsg. Ohne Anwendung von Nickelpulver mit CO allein oder im Gemisch mit H_2 wurden höchstens Spuren von Reduktionsprodd. erhalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**. 163—67. Santa Fé, Univ. National del Litoral.) BLOCH.

Pierre Jolibois, Henri Lefebvre und **Pierre Montagne**, *Über die Zersetzung des Kohlendioxyds bei niederem Druck unter dem Einfluß des elektrischen Stromes.* (Vgl. C. **1928**. I. 1514.) Die Zers. des CO_2 unter dem Einfluß eines kontinuierlichen elektr. Stromes wird untersucht u. dabei festgestellt, daß bei einer Stromstärke von 0 bis 2 Milliamp. das Dissoziationsgleichgewicht unabhängig von der Intensität des Stromes ist. Es stellt sich nur bei einem stärkeren Strom rascher ein, als bei einem schwachen. Recht beträchtlich ist aber der Einfluß des Druckes auf den Dissoziationsgrad (a). a beträgt bei einem Druck von 0,8 mm Hg 0,54, bei 3,4 mm 0,44, bei 5 mm 0,40 u. bei 8,0 mm 0,31. Die Ausbeute beträgt bei diesen Drucken 4,8%, 3,0%, 1,6% u. 1,2%. Die Stromausbeute ist unvergleichlich viel niedriger als bei der Zers. durch Entladung eines Kondensators. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1119—21.) ENSZLIN.

William V. Houston, *Elektrische Leitfähigkeit auf Grund der Wellenmechanik.* Es wird gezeigt, daß die Temp.-Abhängigkeit der *elektr. Leitfähigkeit* eine unmittelbare Folgerung der *Wellenauffassung* der Elektronen ist. Die Druckabhängigkeit wird auf die elast. Konstanten des Metalls zurückgeführt. Es wird eine einfache qualitative Erklärung der MATTHIESSENschen Regel u. eine Ableitung der Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit in Krystallen gegeben, u. es wird auf die Thermokraft eingegangen. (Ztschr. Physik **48**. 449—68. München.) LESZYNSKI.

Louise S. Mc Dowell und **Hilda Begeman**, *Das Verhalten des Glases als Dielektrikum in Wechselstromkreisen. I. Beziehung des Sinus der Phasendifferenz (power factor) und der Dielektrizitätskonstanten zur Leitfähigkeit.* Für Gläser verschiedener Zus. werden der Sinus der Phasendifferenz φ, die *DE.* für 1000 Perioden pro Sek. u. der *Widerstand* bei 20° bestimmt. Bei Gläsern ähnlicher Zus. nimmt die DE. u. sin φ mit wachsender Leitfähigkeit zu. Die Messungen bestätigen die von RASCH u. HINRICHSON (Ztschr. Elektrochem. **14**. 41 [1908]) gegebene Beziehung $\varrho = e^{k/T}$. Ohne Glühen ergaben sich um etwa 50% höhere Werte für sin φ als an geglühten Gläsern. Die Ergebnisse weisen auf den engen Zusammenhang zwischen Absorption u. Ionenleitfähigkeit hin u. stehen qualitativ mit der Theorie von JOFFÉ in Einklang. (Physical Rev. [2] **31**. 476—81. Wellesley, Coll.) LESZYNSKI.

B. Cabrera, *Über die allgemeine Theorie der magnetischen Eigenschaften der Materie.* Zur Theorie des Vf. über den Paramagnetismus (vgl. C. **1927**. II. 1444). Bei den Familien des Pd u. des Pt ist die magnet. Susceptibilität χ (z. B. der Chloride) wesentlich kleiner als bei der des Fe, was Vf. aus der geringeren Energie der Elektronenkonfigurationen erklärt. Die Änderung von χ mit der Temp. folgt hier nicht dem CURIE-WEISSschen Gesetz, es muß diesem noch eine Temp.-Funktion zugesetzt werden. Es tritt neben der Orientierung der magnet. Achsen der Atome unter dem Einfluß des magnet. Feldes eine elast. Deformation des Elektronensystems ein, die bei kleinem χ in 2 Teile zerlegt werden kann, nämlich eine Geschwindigkeitsänderung der Elektronen auf ihren Bahnen (Erklärung des Diamagnetismus) u. eine Änderung der Orientierung der magnet. Achsen der Bahnen ohne Geschwindigkeitsänderung der Elektronen, die einen paramagnet. Effekt gibt; beide Deformationen sind von der Temp. unabhängig. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **26**. 50—66.) R. K. MÜLLER.

N. S(s)emenow (im Orig. **Semenoff**), *Zur Theorie des Verbrennungsprozesses.* Vf. gibt eine kinet. Theorie des *Verbrennungsprozesses.* Es sind bei der Verbrennung von Gasgemischen zwei Fälle zu unterscheiden: Im Fall 1 ist die Verbrennung eine Wrkg. der Erwärmung oder einer Kombination von Erwärmung mit Kettenrkk., im Fall 2 verläuft die Explosion ohne Rücksicht auf etwaige Erwärmung lediglich auf dem Wege einer Kettenrk., die die *Reaktionsgeschwindigkeit* unbegrenzt steigert. Für den Fall 1 ergibt es sich, daß für jede Temp. T_0 der Wände des Gefäßes eine krit. D. existiert, oberhalb deren das Gasgemisch explodiert; umgekehrt kann für jede D. der Mischung eine Temp. der Wände gefunden werden, oberhalb deren das Gemisch explodiert. Die krit. D. nimmt hierbei bei zunehmender Temp. schnell ab. Im Gegensatz hierzu ergibt sich für den Fall 2 ein krit. Druck, der von der Temp. unabhängig ist. Es wird von noch unveröffentlichten Verss. berichtet, durch die die Theorie eine Bestätigung findet. Als Beispiele für Fall 1 wurden die Explosionen von Cl_2O u. von Mischungen von Pentan bzw. anderen aliphat. Verbb. mit O_2 untersucht, als Beispiele für Fall 2 die Verbrennung von P- u. S-Dämpfen in O_2. Die Unters. der Explosion von

Mischungen von CO oder H_2 mit O_2 zeigen einen Temp.-Verlauf des minimalen Drucks, der auf eine Kettenexplosion oder auf einen Übergangstypus zwischen Kettenexplosion u. Wärmeexplosion hinzuweisen scheint. (Ztsch. Physik **48**. 571—82. Sseliger see, Nikola-Rogok.) Leszynski.

M. Wrewski, *Über die Bestimmung des Molargewichts gesättigter Dämpfe reiner Flüssigkeiten und deren Gemische mit Hilfe der Mitführungsmethode.* I. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 357—61. — C. **1928**. I. 1006.) K. Wolf.

M. Wrewski, K. Mischtschenko und **B. Muromzew**, *Untersuchungen über die Dissoziation der Essigsäuredämpfe und über das Gleichgewicht zwischen ihren Wasserlösungen und deren Dämpfen.* II. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 362—69. — C. **1928**. I. 1006.) K. Wolf.

M. Wrewski und **A. Glagolewa**, *Untersuchung über die Dissoziation der Ameisensäuredämpfe und über das Gleichgewicht zwischen ihren Wasserlösungen und deren Dämpfen.* III. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 370—76. — C. **1928**. I. 1007.) K. Wolf.

M. Wrewski, N. Held und **S. Schtschukarew**, *Das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit bei Lösungen von Ameisensäure und Benzol.* IV. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 377—89. — C. **1928**. I. 1007.) K. Wolf.

v. Jüptner, *Die spezifische Wärme fester Stoffe.* Das Prod. aus der Eigenschwingungszahl der Atome (ν) u. der „Weltkonstante" (β) ändert sich mit der Temp. (u. zwar bei niederen Tempp. am stärksten), um sich einem Grenzwert ($\beta\,\nu/T = 5{,}955$) zu nähern; die Arbeit versucht ferner, ohne auf bindende Ergebnisse Anspruch zu erheben, für die Beziehung $\beta \cdot \nu = f(T)$ einen mathemat. Ausdruck zu finden u. auf den Einfluß des Krystallgefüges u. der Stellung der Elemente im natürlichen System hinzuweisen. (Feuerungstechnik **16**. 97—102 Wien.) Splittgerber.

Kurt Wohl, *Über den Gaszustand von Normalstoffen.* Vf. zeigt, daß die qualitative Gültigkeit der von Wohl (C. **1922**. I. 615) für Normalstoffe aufgestellten Hauptgleichung sich unterhalb der krit. Temp. auf den stabilen Gaszustand, bei der krit. Temp. bis zum krit. Vol. erstreckt u. sich mit wachsender Temp. ausdehnt, bis sie von $T = 2{,}53\,T_k$ ab das Vol. $0{,}25\,v_k$ zur Grenze hat. Quantitativ gilt die Hauptgleichung unterhalb der krit. Temp. im ganzen stabilen Gasgebiet mit einem maximalen Fehler von etwa 1% für den Druck, auf der krit. Isotherme innerhalb derselben Fehlergrenze bis zum krit. Vol. Oberhalb der krit. Temp. gilt die Hauptgleichung mit einem maximalen Fehler von 2% für den Druck bis zu einer bestimmten Grenze. Es wurden *Isopentan, Äthyläther* u. CO_2 geprüft. — Das Theorem der übereinstimmenden Zustände ist für den Gaszustand von Normalstoffen genauer gültig als bisher bekannt war u. wird in den gekennzeichneten Zustandsgebieten mit hoher Vollkommenheit durch die Hauptgleichung ausgedrückt. Die Hauptgleichung ist daher ein wertvolles Hilfsmittel zur Aufdeckung von Meßfehlern bei Normalstoffen. So erweist die Prüfung an der Hauptgleichung SO_2 als Normalstoff. Es wurden in größerem Temperaturbereich CO_2 u. CH_3Cl, ferner bei je einer Temp. C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2, N_2O, HCl, $(CH_3)_2O$, Cl_2 u. SO_2 geprüft. In dem Temperaturbereich von $0{,}8\,T_k$ bis $2{,}5\,T_k$ werden die zweiten Virialkoeffizienten durch die Hauptgleichung innerhalb ihrer Fehlergrenzen richtig wiedergegeben. Es zeigt sich, daß das Theorem der übereinstimmenden Zustände dieselbe Form von hochverd. Zustand bis zur krit. D. beibehält. — Für einen assoziierenden Stoff ist nicht das hohe Dipolmoment als solches charakterist. Die Theorie von Keesom, sowie die von Falkenhagen ist mit der Erfahrung über das Verh. der Normalstoffe unvereinbar. 16 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 305—49. Berlin, Univ.) K. Wolf.

J. Rinse, *Dampfdruck, Dissoziation und Umwandlungspunkt von Quecksilbersulfid.* Es wurde der *Dampfdruck* des *Quecksilbersulfids* von 330—651° bestimmt. Bei 386° ± 2° u. 0,8 cm Hg schneiden sich die beiden Dampfdruckkurven für die rote u. die schwarze Modifikation; unterhalb dieser Temp. ist die rote Modifikation die stabile, oberhalb die schwarze. Dieser Umwandlungspunkt wurde noch auf andere Weise nachgeprüft, u. zwar durch Beobachtungen der Farbe u. durch Best. des spezif. Gew. nach Erhitzen auf verschiedene Tempp. u. schnelles Abkühlen. Wenn man rotes HgS in einem kleinen Gefäß auf 400° oder höher erhitzt, so daß die Temp. in dem ganzen Gefäß konstant ist u. das Material nicht sublimieren kann, so sinkt das spezif. Gew. von 8,15 auf 7,69; der letztere Wert ist D. für das schwarze HgS. Wenn schwarzes HgS schnell auf über 400° erhitzt wird, so ändert sich die D. nicht. Die Farbänderung rot ⟶ schwarz geht allmählich vor sich bei Erhitzungstempp. zwischen 200 u. 300°; die rote Farbe erscheint bei langsamem Abkühlen wieder, auch wenn bis 380°

erhitzt worden war; bei schnellem Abkühlen bleibt jedoch die schwarze Farbe bestehen. Eine Probe rotes HgS 24 Stdn. auf 366° erhitzt, schnell abgekühlt, hatte eine D. von 8,01 u. fast schwarze Farbe. Rotes HgS 3 × 24 Stdn. auf 347° erhitzt u. schnell abgekühlt, hatte eine D. von d = 8,03 u. schwarze Farbe. Diese Umwandlung unterhalb des eigentlichen Umwandlungspunktes erklärt der Vf. mit der Theorie der Allotropie. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 28—32.) Gottfried.

J. Rinse, *Der Dampfdruck und die Dissoziation von Mercurijodid.* Es wurden die *Dampfdrucke* von HgJ_2 in dem Temp.-Intervall von 130°—347° gemessen. Aus den gefundenen Drucken kann man mit Hilfe der Clapeyronschen Gleichung Q/R u. damit die *Sublimations-* u. *Verdampfungswärme* bestimmen; da diese Rechnung aber nur dann erlaubt ist, wenn Q sich nicht mit der Temp. ändert, was in dem vorliegenden Falle jedoch zutrifft, wurde die Rechnung ausgeführt durch Best. der Konstanten C in der Gleichung $T \log p = -Q/R + C\,T$. Diese Konstante beträgt 16,40 für die Sublimationskurve u. 21,23 für die Verdampfungskurve. Mittels dieser Werte wurde die Sublimationswärme zu 20,0 kg/cal. u. die Verdampfungswärme zu 15,1 kg/cal. gefunden; die Differenz beider Werte (4,9 kg/cal.) ist die Schmelzwärme. — Verss., um die Dissoziation von HgJ_2 zu bestimmen, wurden bei 500°, 550° u. 600° ausgeführt. Die Dissoziation von J_2 unter 600° ist zu vernachlässigen, sie beträgt weniger als 5%. Aus der Formel $K = P_{Hg} \times P_{J_2}/P_{HgJ_2} = P_{J_2}{}^2/P_{HgJ_2}$ berechnet sich K zu 0,01 bei 500°, zu 0,05 bei 550° u. zu 0,14 bei 600°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 33 bis 36.) Gottfried.

Maurice Lecat, *Neue binäre Azeotrope.* X. Mitt. (IX. vgl. C. **1928**. I. 1371.) Es werden 192 Systeme untersucht, von denen sich 117 als positive, 4 als negative Azeotrope, 57 als euzeotrop. erwiesen, bei 4 erfolgt chem. Einw. Zu erwähnen sind folgende positive Azeotrope: *Acetamid* (Kp. 221,2): 35,5% + *Phenylessigester* (228,75°): Kp. 209,6°; 40,2% + *Äthylsalicyat* (233,7): 209,2°, 32,5% + *o-Nitrotoluol* (221,85): 206,45°; ca. 55% + *p-Nitrotoluol* (239,0°): 215,7°; *o-Nitrotoluol*: 92% + *Glycerin* (291°): 220,8; 9% + *Benzylalkohol* (205,2°): 204,75°; 43% + *Phenylathylalkohol* (219,4°) 217,6°; 88% + *Phenylpropylalkohol* (235,6°): 235,0°; *p-Dibrombenzol* (220,5°): 73% + *o-Nitrotoluol* (221,85°): 218,0°; ca. 25% + *Chloressigsäure* (189,35°): 186,3°; 81% *Nitrobenzol* (210,75°) + *Äthylbenzoat* (212,6°): 210,6°; *Geraniol* (229,7°): 60% + *Äthylsalicylat* (233,7°): 228,5°; 3% + *Methylsalicylat* (222,35°): 222,2°; ca. 17% + *o-Nitrotoluol* (221,85°): 220,8°; *Methanol* (64,72°): 55% + *Äthylnitrat* (87,68°): 61,82°; 75% + *Methylisobutyrat* (92,3°): 64,0°; 80% + *Isopropylacetat* (91,0°): 64,5°; ca. 70% + *Methylcarbonat* (90,35°): 62,7°; ca. 95% + *Isobutylformiat* (97,9°): 64,6°; *Äthylalkohol* (78,3°): 44% + *Äthylnitrat*: 71,85°; 53% + *Isopropylacetat*: 76,8°; ca. 45% + *Methylcarbonat*: 73,5°; 33% + *Methylpropionat* (79,7°): 72,0°; ca. 83% + *Methylbutyrat* (102,65°): 78,0°; 67% + *Isobutylformiat* (97,9°): 77,0°; ca. 3% + *Methylacetat* (56,95°): 56,9°; 37% + *Methylborat* (68,7°): 63,0°; ca. 60% *Isopropylalkohol* (82,35°) + *Isopropylacetat* (91,0°): 81,3°; 88% *Isobutylformiat* (97,9°) + *Isobutylalkohol* (107,85°): 97,4°; ca. 64% *Butylalkohol* (117,75°) + *Äthylbutyrat* (120,0°): 115,7°; 45% *Glykol*, (197,4°) + *Benzylacetat* (214,9°): 186,5°. Von 4 eutekt. Systemen bestehen 3 aus Glycerin u. Isoamyl-, Phenyl- u. Benzylbenzoat, 1 aus Glykol + Isoamylbutyrat; alle 4 negativen Azeotropen enthalten eine phenol. Komponente (p-Chlorphenol oder Thymol). — In Systemen aus einem Salpetrigsäureester u. einem einwertigen Alkohol bildet sich durch doppelte Umsetzung stets der leichtest flüchtige Salpetrigsäureester. Auf diese Weise werden einige *aliphat. Nitrile* leicht zugänglich; man braucht nur Isoamylnitrit mit Methanol, A., Propyl- oder Isopropylalkohol, Butyl-, Isobutyl- oder tert.-Butylalkohol oder Allylalkohol zu destillieren oder kurze Zeit zu kochen. (Ann. Soc. scient. Bruxelles. Serie B. **48**. Nr. 1. I. Teil. 13—22.) Ostertag.

Maurice Lecat, *Der Azeotropismus in binären Systemen aus Alkoholen und Estern.* (Vgl. vorst. Ref.) *Alkohole* u. *Ester* bilden nach den bisherigen Erfahrungen stets positive Azeotrope; Ester können jedoch mit *Phenolen* negative Azeotrope liefern. Allgemein gilt für Alkohole u. Ester, daß die azeotrop. Erniedrigung (δ) des Kp. für gleiche Kp.-Differenz (Δ) mit steigendem Mol.-Gew. des Alkohols (u. damit fallendem Assoziationsgrad) abnimmt. Isomerie der Alkohole ist ohne Einfluß auf die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen δ u. Δ. Die Ester anorgan. Säuren liefern etwas zu große δ-Werte. Bei *Methanol* gilt: $\delta = 9 - 0{,}85\,\Delta + 0{,}033\,\Delta^2 - 0{,}000485\,\Delta^3$; bei *Äthylalkohol* $\delta = 7 - 0{,}63\,\Delta + 0{,}0154\,\Delta^2 - 0{,}00005\,\Delta^3$; für *Propylalkohol* u. *Isopropylalkohol*: $\delta = 5 - 0{,}56\,\Delta + 0{,}017\,\Delta^2 - 0{,}00004\,\Delta^3$; *Allylalkohol* gibt stets um 0,5—0,7° höhere δ-Werte als Propylalkohol; für Alkohole C_4 ist $\delta = 3{,}5 - 0{,}475\,\Delta + 0{,}015\,\Delta^2$. Bei

Alkoholen C_5 schneidet die δ-Δ-Kurve die Koordinatenachsen bei $\delta_0 = 2,5$ u. $\Delta_0 = 9$. Octanole u. Hexanole verhalten sich annähernd ebenso. Bei *Glykol* sind die vorhandenen Daten nicht zahlreich genug. Bei *Glycerin* gilt in grober Annäherung $\delta = 21 - 0,4\Delta + 0,0014\Delta^2$. (Ann. Soc. scient. Bruxelles Serie B. **48**. Nr. 1. II. Teil. 1—18.) Ostertag.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Stuart W. Pennycuick und **R. J. Best**, *Kolloides Platin.* III. *Seine natürliche Acidität und seine Koagulation durch Säuren.* (II. vgl. Pennycuick, C. **1928**. I. 307.) Die p_H der nach der früher beschriebenen Methode hergestellten *Pt-Sole* ließ sich wegen weitgehender Veränderungen des Kolloids nicht mit der H-Elektrode messen; mit der Chinhydronelektrode wurden für 9 reine Sole Werte zwischen 4,60 u. 4,28 erhalten. Beim Stehen oder Kochen fällt die p_H. Die Koagulation durch *HCl*, H_2SO_4, HNO_3, *Benzoesäure*, *Weinsäure*, *Salicylsäure*, *Bernsteinsäure* u. *Citronensäure* erfolgt bei nahezu der gleichen p_H (3,44—3,69); bei den organ. Säuren scheint jedoch die Koagulation viel langsamer zu verlaufen als bei den 3 ersten Säuren. Die p_H-Beststt. u. konduktometr. Titration der Sole mit den verschiedenen Säuren zeigt, daß bei der Koagulation keine Säure entfernt wird. Vff. erklären ihre Ergebnisse durch die Annahme, daß die Acidität u. Leitfähigkeit der Pt-Sole auf der Existenz einer Säure, wahrscheinlich Platinsäure, in der Lsg. beruht, die sich bei diesen kleinen Konzz. als starke Säure verhält u. auch nach Koagulation des gesamten Pt in Lsg. bleibt. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 551—60. Univ. of Adelaide.) Krüger.

A. Boutaric und **F. Banès**, *Über die Immunität der dispersen Phase in kolloiden Lösungen.* Zur Entscheidung der Frage, ob die Anfärbbarkeit der toten im Gegensatz zur lebenden Zelle durch die in der Mikroskopie üblichen Färbemittel hervorgerufen wird durch einen zugleich mit dem Zelltode eintretenden Übergang der vorhandenen Kolloide aus dem Sol- in den Gelzustand, wurden Sole von Mastix, Arsensulfid, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Gold, Casein u. Albumin auf ihr Verh. gegenüber einer Eosinlsg. geprüft. 50 ccm des Sols wurden mit 25 ccm Eosinlsg. u. 1 ccm W. versetzt u. nach mehrstd. Stehen das Dispersionsmittel durch Ultrafiltration abgetrennt; der Eosingeh. des letzteren zeigte sich überall unverändert. Wurde dagegen das Kolloid vor der Ultrafiltration ausgeflockt, so sank die in der Fl. verbliebene Eosinmenge auf die Hälfte bis ein Viertel, ähnlich wenn das Kolloid als Gel zugesetzt wurde. Bei Eisenhydroxyd u. Arsensulfid trat keine Adsorption auf. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1003—05.) Marsson.

Erich Heymann, *Die langsame Hydrolyse von Eisenchlorid.* Mittels einer etwas modifizierten Ultrafiltration (*Differentialultrafiltration*) wurde in verd. $FeCl_3$-Lsgg während der Alterung der Geh. an kolloiden Hydrolysenprodd. bestimmt; gleichzeitig wurde die Alterung mittels Leitfähigkeitsmessung verfolgt. Frische $FeCl_3$-Lsgg. stellen sich beim Altern bei niederer Temp. auf einen Gleichgewichtszustand hinsichtlich des Geh. an kolloiden Hydrolysenprodd. ein. Man findet den gleichen Geh. an kolloiden Hydrolysenprodd., wenn man zuvor bei höherer Temp. völlig hydrolysierte Lsgg. bei niederer Temp. weiteraltert. Möglicherweise handelt es sich nur um scheinbare Gleichgewichte, denn es ist nicht möglich, die Gleichgewichtseinstellung von der anderen Seite her zu bewirken, ohne daß irreversible Zustandsänderungen der Micellen vor sich gehen; die bei höherer Temp. entstandenen Hydrolysenprodd. enthalten auch nach dem Weteraltern bei tiefer Temp. weniger Cl als die bei tieferer Temp. entstandenen. Eigenleitfähigkeit u. Cl-Geh. der kolloiden Hydrolysenprodd. werden im Verlaufe der Rk. kleiner. Hieraus wird gefolgert, daß Eigenleitfähigkeit u. Cl-Geh. der in frischen $FeCl_3$-Lsgg. vorliegenden Hydrolysenprodd. bedeutend sein müssen. Die bei niedriger Temp. entstandenen Hydrolysenprodd. enthalten mehr Cl als die bei hoher Temp. (80°) entstandenen; auch sind sie grober dispers als jene. — Die neueren Theorien von Wagner (C. **1914**. I. 1730) u. Tian (C. **1921**. III. 1491) werden diskutiert. Die Ergebnisse des Vfs. werden zu einer Theorie des Mechanismus der langsamen Hydrolyse verarbeitet, welche zum Teil auf die alten Anschauungen von Malfitano zurückgreift. Es wird angenommen, daß sich unmittelbar nach dem Auflösen ein Hydrolysengleichgewicht einstellt. Das Hydrolysenprod. ist ein ziemlich chlorreiches Oxychlorid. Dieses verändert sich mit der Zeit (bei den verschiedenen Tempp. in verschiedener Weise) unter Bldg. von chlorärmeren, grober dispersen Hydrolysenprodd., wodurch eine Verschiebung des prim. Gleichgewichts im Sinne einer fortschreitenden Hydrolyse bewirkt wird.

Auf Grund der bei $FeCl_3$ erhaltenen Erkenntnisse werden ältere Beststs. des Hydrolysengrades ähnlicher Salze (*$AlCl_3$*) diskutiert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**. 18—41. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) Bloch.

Alfons Krause, *Über Eisenacetate.* (Roczniki Chemji **7** (1927). 402—35. — C. **1928**. I. 1637.) Wajzer.

A. Aubry, *Die Adsorption.* (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **6**. 47—51. 159—65. — C. **1927**. II. 1498.) Süvern.

Bhupendra Nath Ghosh, *Die Adsorption von Wasserstoffionen und ihr Einfluß auf die Quellung und elektrische Ladung von Gelatine.* Mit steigender [$H^{\cdot}$] nimmt die elektr. Ladung von gereinigter *Gelatine* u. die Adsorption von $H^{\cdot}$-Ionen in Lsgg. von *HCl*, *HNO_3*, *H_2SO_4* bzw. *Trichloressigsäure* dauernd zu, während die Quellung durch ein Maximum geht (bei $p_H = \sim 2{,}6$). Bei H_2SO_4 sind Quellung u. elektr. Ladung geringer als bei den anderen Säuren (bei niedriger $H^{\cdot}$-Ionenkonz. ist die elektr. Ladung dieselbe). Zwischen Quellung u. elektr. Ladung von Gelatine besteht danach keine Beziehung. Dagegen ist außer bei hohen H_2SO_4-Konzz. die Oberflächendichte der elektr. Ladung der adsorbierten Menge von $H^{\cdot}$-Ionen proportional. Letztere läßt sich nach der Langmuirschen Adsorptionsgleichung berechnen. Unter der Annahme einer Adsorption von $H^{\cdot}$-Ionen durch die Gelatine wird eine der Gleichung von Wilson u. Wilson (Journ. Amer. chem. Soc. **40**. 886 [1918]) ähnliche Gleichung für die Quellung abgeleitet. Die Zurückdrängung der Quellung durch A. u. ähnliche Substanzen beruht wahrscheinlich auf der Abnahme der DE. des Mediums. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 711—19. London, Univ.) Krüger.

B. Anorganische Chemie.

Marcel Delépine, *Reform der Nomenklatur der anorganischen Chemie.* Vf. teilt die Beschlüsse des französ. Komités u. des internationalen Arbeitskomités auf den Jahresversammlungen (1921—27) der interalliierten Internationalen Vereinigung für reine u. angewandte Chemie bzgl. der Beseitigung von Zweideutigkeiten u. Inkonsequenzen in der Bezeichnung der Salze, der Sauerstoffsäuren, der Hydrate, der Komplexverbb. etc. mit. (Bull. Soc. chim. France [4] **43**. 289—300.) Krüger.

Giovanni Canneri, *Fortschritte in der anorganischen Chemie.* (Vgl. C. **1928**. I. 2585.) Beendigung der Besprechung des neuesten Schrifttums. (Giorn. Chim. ind. appl. **10**. 135—40.) Grimme.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux und **Charles Beresford Cox**, *Selenoxyfluorid.* (Vgl. C. **1927**. II. 402.) *$SeOF_2$* wird nach folgendem Verf. erhalten: 9—10 g $SeOCl_2$ u. die 3-fache Gewichtsmenge AgF werden in einer Pt-Flasche gut gemischt, bis zum Beginn der heftigen Rk. erhitzt, die Rk. durch Kühlen gemäßigt u. zwischen 140 u. 200° in eine Pt-Vorlage destilliert. D. (Mittel) 2,67; Kp. ~124°; F. 4,6°. Glas wird schnell angegriffen. Mit SiO_2 entsteht fast quantitativ SiF_4 nach der Gleichung $2\,SeOF_2 + SiO_2 = 2\,SeO_2 + SiF_4$. Si wird in der Kälte etwas, beim Erwärmen leicht angegriffen unter Bldg. von SiF_4, SeO_2 u. Se. Roher P entzündet sich in wenigen Sekunden; S-Pulver wird in der Kälte nicht angegriffen; beim Erwärmen scheidet sich unter Gasentw. Se ab. Mit A. leicht mischbar, nicht mit CCl_4. — Lsgg. von SeO_2 in HF ähneln der Verb. $SeOF_2$ in verschiedener Beziehung. Das Gemisch $SeO_2 + 2\,HF$ reagiert mit P noch heftiger als $SeOF_2$; die Heftigkeit der Rk. nimmt mit dem SeO_2-Geh. der Mischung zu. Die Umsetzung findet wahrscheinlich hauptsächlich nach den Gleichungen: $6\,(SeO_2 + 2\,HF) + 4\,P = 4\,POF_3 + 5\,Se + H_2SeO_3 + 5\,H_2O$ u. $6\,(SeO_2 + 2\,HF) + 4\,P = 4\,PF_3 + 3\,Se + 3\,H_2SeO_3 + 3\,H_2O$ statt. Si wird unter Gasentw. angegriffen, S gibt beim Erwärmen, manchmal unter Entflammung, rotes Se. Monelmetall wird mit der Zeit etwas angegriffen, wobei eine rote Lsg., wahrscheinlich kolloides Se, entsteht. Die Vol.-Kontraktion bei den beiden Rkk.:

$$SeO_2 + H_2F_2 \longrightarrow (SeO_2 + 2\,HF) \text{ u. } SeOF_2 + H_2O \longrightarrow (SeO_2 + 2\,HF)$$

ist sehr ähnlich. — Die von Prideaux u. Millott (C. **1926**. I. 2311) angegebene Methode zur Analyse von HF-SeO_2-Gemischen wurde verbessert: Titration der gemischten Lsg. mit $^1/_{10}$-n. Alkali bis zum p-Nitrophenolendpunkt, der kurz vor den Na_2F_2 u. $NaHSeO_3$ entsprechenden Punkt fällt (*V* ccm), Zusatz von etwas mehr als $^2/_3$ V ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. u. Alkali bis zum Wiedererscheinen der Gelbfärbung, Abfiltrieren des Ag_2SeO_3 u. Titration des Filtrats mit $^1/_{10}$-n. Alkali in Ggw. von Phenolphthalein. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 739—45. Nottingham, Univ.) Krüger.

A. Boutaric, *Die Edelgase der Atmosphäre.* Zusammenfassende Abhandlung über Vork., Atomstruktur u. techn. Verwendbarkeit der *Edelgase.* (La Nature **1928.** I. 410—15. Dijon.) Leszynski.

C. J. van Nieuwenburg und **H. J. Zylstra**, *Untersuchungen über das Einstoffsystem SiO_2.* I. Mitt. *Dilatometrische Messungen an Tridymit und Cristobalit.* Bekanntlich existieren wenigstens 7 verschiedene krystallisierte Modifikationen von festem SiO_2: α- u. *β-Quarz*, α- u. *β-Cristobalit* u. α-, *β*- u. *γ-Tridymit.* α-Quarz ist stabil von den tiefsten Tempp. bis 575°, *β*-Quarz von 575—870°, *γ*-Tridymit von 870—1470° u. *β*-Cristobalit von 1470° bis zum F. von SiO_2 (1710°). Ferner liegt ein Umwandlungspunkt α ⟶ *β*-Cristobalit in dem unterkühlten metastabilen Cristobalitfeld bei 200—275° u. noch zwei Umwandlungspunkte α ⟶ *β*-Tridymit bei 117° u. *β* ⟶ *γ*-Tridymit bei 163° in dem metastabilen Feld von Tridymit. Gegen diese Trennung der Stabilitätsfelder des Quarzes, Tridymites u. Cristobalites ist schon von verschiedenen Seiten Einspruch erhoben worden. Bei der Unters. des Systems kommt es hauptsächlich darauf an, die einzelnen Komponenten sicher voneinander unterscheiden zu können. Für den Quarz bietet dies keine Schwierigkeiten; die scharfe Unterscheidung von Tridymit u. Cristobalit ist bis jetzt noch sehr unsicher. Es werden anschließend die einzelnen Methoden zur Unterscheidung der beiden Substanzen krit. besprochen. Die Vff. kommen zu dem Resultat, daß keine der bis jetzt benutzten Methoden über die nötige Genauigkeit verfüge. — Nach Ansicht der Vff. bietet nur die Best. der Vol.-Änderungen bei den Umwandlungsänderungen mittels dilatometr. Methoden die Möglichkeit sicherer Resultate. Verss., bei fein gepulvertem Material Fl.-Dilatometer zu benutzen, erwiesen sich bei Tridymit als nicht möglich, da dessen Dichteänderungen bei seinen Umwandlungspunkten zu klein waren ($< 0{,}2\%$). Es wurde dann ein Ofen konstruiert (s. Original), in dem die bei der Erhitzung der Substanzen eintretende Volumänderung auf einen Quarzstab übertragen wird u. dessen Bewegungen genau beobachtet werden können. Mit diesem App. bestimmten Vff. die einzelnen Umwandlungspunkte mit Sicherheit zu α ⟶ *β*-Cristobalit bei 220° ± 5°, α ⟶ *β*-Tridymit bei 100° ± 7°, *β* ⟶ *γ*-Tridymit bei 141° ± 7°. Es ist auch möglich, halbquantitativ in Mischungen den Geh. an Cristobalit u. Tridymit abzuschätzen durch Vergleich der für die Gemische gefundenen Werte für die Bewegung des Quarzstabes mit der von den reinen Komponenten verursachten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47.** 1—12.) Gottfried.

L. Berg, *Das Lithiumchlorat und seine Hydrate.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **59** [1927]. 1093—1103. — C. **1927.** II. 1591.) Roll.

W. Kuczyński, *Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums.* Vorläufige Mitt. über die Auflösung des *Al* in 1,5-n. HCl in Ggw. von KNO_3 u. $KClO_3$. Der Salzzusatz vermindert die Lösungsgeschwindigkeit. Elektrolyt. mit $K_2Cr_2O_7$ oxydierte Al-Platten zeigten bei Einw. der HCl eine örtliche Korrosion. (Roczniki Chemji **7** [1927]. 397—401. Posen, Univ.) Wajzer.

L. Wasilewski, *Untersuchungen über die Zersetzung der Aluminiumerden.* Bei der Zers. von *Ton* u. *Kaolin* durch $(NH_4)_2SO_4$ entsteht bis 357° $NH_4 \cdot HSO_4$ u. $AlNH_4(SO_4)_2$. Zwischen 420—450° wird NH_3 bzw. $(NH_4)_2SO_4$ aus dem Alaun verjagt, so daß bis 360° ca. 0,5% NH_3 oxydiert werden u. aus den Zers.-Prodd. Alaun gewonnen werden kann, während bei 450° ca. 9% NH_3 oxydiert werden u. nur $Al_2(SO_4)_3$ erhalten wird. Die Zers. variiert nach der Beschaffenheit des Tons, wobei stärker Fe_2O_3-haltige leichter u. schneller NH_3 in Freiheit setzen. (Przemysl Chemiczny **12.** 40—48.) Wajzer.

L. Wasilewski und **S. Mantel**, *Beitrag zur elektrolytischen Enteisenung der Aluminiumsalze.* Verss. zur elektrolyt. Abscheidung von *Eisen* aus Aluminiumammonalaun auf *Eisen-* oder *Kupfer*elektroden waren erfolglos. Mit *Quecksilber*kathoden konnten Lsgg., die bis 3 mg Fe_2O_3 auf 100 g Al_2O_3 enthielten, von Eisen gereinigt werden, wobei das Eisen in Hg gelöst wurde. Die Stromausbeute ist vom Eisengeh. des Quecksilbers (bis 1% Fe) unabhängig. Das Quecksilber löst das elektrolyt. abgeschiedene Eisen auch dann, wenn in der Lsg. nur Fe-Kationen vorhanden sind. Es wird angenommen, daß das Eisen in Quecksilber eine kolloidale Lsg. bildet. (Przemysl Chemiczny **12.** 48—52. Warschau, Chem. Forschungsinst.) Wajzer.

L. Rolla und **L. Fernandes**, *Über die Fraktionierung von Gemischen von Neodym und Samarium.* Vollständig *Sm*-freies *Nd* läßt sich durch fraktionierte Krystallisation der festen Lsgg. der *Mg-* u. *Mn-Doppelnitrate* der seltenen Erden gewinnen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7.** 370—72.) Krüger.

G. Agde und **F. Schimmel**, *Beiträge zur Kenntnis der Vitriolherstellung.* III. *Untersuchungen über das System Zinkvitriol-Schwefelsäure-Wasser.* (II. vgl. Agde u. Barkholt, C. **1927.** I. 2967.) In gleicher Weise wie beim Kupfervitriol wurde nun beim *Zinkvitriol* das Existenzgebiet in saurer Lsg. in Abhängigkeit von der jeweiligen Salz- u. Säurekonz. einerseits u. der Temp. andererseits erforscht. Die Löslichkeitsisothermen wurden bei —10°, 0°, +10°, +20°, +30°, +39° festgestellt, die Werte sind in Tabellen u. Schaubildern niedergelegt. Auch die Umwandlungspunkte von $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in $ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$ sind angegeben, die Möglichkeit einer Ausbeuteerhöhung durch Ausnutzung der Löslichkeitserniedrigung bei hohen Säuregehalten ist graph. dargestellt. Die Ausbeute beträgt bei einem Temp.-Gefälle von 30° 50,5 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ gegenüber 12,5 g bei Abkühlungskrystallisation einer neutralen Lsg. (Ztschr. angew. Chem. **41.** 340—41. Darmstadt, Techn. Hochsch.) Bloch.

Tadeusz Oryng, *Über die Reaktionen zwischen Arseniten und Permanganat in saurer Lösung.* (Roczniki Chemji **7** [1927]. 334—44. — C. **1927.** II. 1114.) Wajzer.

F. M. Jaeger und **P. Koets**, *Über Komplexsalze des Kobalts mit neunwertigen Ionen.* Wenn man auf *Praseo-*, bzw. *Violeodiäthylendiamindichlorokobaltichlorid* oder auf *Diäthylendiaminchloroaquokobaltisulfat* eine dreiwertige Pseudobase B mit drei gleichwertigen NH_2-Gruppen einwirken läßt, so besteht die Möglichkeit, daß drei der Co-haltigen Komplexe durch 2 Moll. der Pseudobase B in solcher Weise gebunden werden, daß dabei Salze eines neuen Typus von komplexen Ionen gebildet werden, welche der Formel I. oder auch II. entsprechen. In diesem Falle sind die komplexen Kationen voraussichtlich neunwertig. — Salze des erwähnten Typus, worin die Base koordinativ dreiwertig wirkt, wurden in der Tat gewonnen bei Einw. einer Lsg. des *Triaminotriäthylamins*, $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$ [abgekürzt Triam], auf die genannten Praseo- (Violeo-) oder Chloroaquosalze. Diese Salze sind von Interesse wegen der sehr hohen Ladung ihrer Kationen u. vor allem wegen des Umstandes, daß eine ungerade Zahl der Co-haltigen Komplexe zu ihrer Bldg. gekuppelt werden muß. Stets wurde nur ein einzelnes Salz erhalten, welches unter keinen Umständen in Spiegelbildformen gespalten werden konnte. Wahrscheinlich kommt daher dem neunwertigen Ion (III.) die zweite Formel zu, es muß als Deriv. der trans-Konfiguration des benutzten Diäthylendiaminkobaltisalzes aufgefaßt werden.

I. $\left\{(En)_2Co:B\cdot Co\overset{(En)}{(En)} = B:Co(En)_2\right\}^{IX}$ II. $\left\{\begin{matrix}B\\|\\[Co(En)_2]_3\\|\\B\end{matrix}\right\}^{IX}$ III. $\left\{Co_3\begin{matrix}(En)_6\\(Triam)_2\end{matrix}\right\}^{IX}$

IV. $\left\{Co_3\begin{matrix}(En)_6\\(Triam)_2\end{matrix}\right\}X_9$ V. $\left\{Co\begin{matrix}(En)_2\\Cl\\H_2O\end{matrix}\right\}Cl_2$ VI. $\left\{Co_3\begin{matrix}(En)_6\\(Triam)_2\end{matrix}\right\}_2(SO_4)_9 + 8\,H_2O$;

VII. $\{Co(En)_3\}_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$ IX. $\left\{Co_3\begin{matrix}(En)_6\\(Triam)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl_{12}\\(SO_4)_3\end{matrix} + 10\,H_2O$

VIII. $\{Co(Triam)_2\}(SO_4)_3 + 2\,H_2O$

X. $\{Co(En)_3\}_2\begin{matrix}Cl_4\\(SO_4)\end{matrix} + 5\,H_2O$ XI. $\left\{Co_3\begin{matrix}(En)_6\\(Triam)_2\end{matrix}\right\}(NO_3)_9 + 4\,H_2O$

XII. $\left\{Co_3\begin{matrix}(En)_6\\(Triam)_2\end{matrix}\right\}(ClO_4)_9 + 6\,H_2O$ XIII. $\left\{Co_3\begin{matrix}(En)_6\\(Triam)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}J_3\\d\text{-}(C_4O_6H_4)_3\end{matrix} + 3\,H_2O$

Triaminotriäthylamin; *β*-Bromäthylphthalimid wird durch Erhitzen mit NH_3 bei nicht über 150° in *Triphthalyltriaminotriäthylamin*, $[C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3N$, F. 187°, übergeführt u. dieses mit starker HCl auf 150° erhitzt; Kp.$_{15}$ 114°. — $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_3$, hexagonal-bipyramidal. — Salze des Typus IV. Chlorid, aus V. u. wss. Triaminotriäthylaminlsg. auf dem Wasserbad; glänzende Krystalle u. blutrote, rhomb.-bisphenoid. Nadeln oder Säulen; von der Farbe der gewöhnlichen Luteosalze; enthält 6 H_2O; daraus mit NaJ das orangefarbige Jodid, ist wasserfrei. (Nebenprod.: *Triäthylendiaminkobaltijodid* + H_2O; rhomb.-bipyramidal.) — *Hexaäthylendiamindiaminotriäthylamintrikobaltisulfat* (VI.); aus Diäthylendiaminchloroaquokobaltisulfat, Triaminotriäthylamin u. Ag_2SO_4; braunrote, glasglänzende Krystalle von oktaedr. Habitus, rhomb.-bipyramidal. Daneben entstehen Mischkrystalle von *Triäthylendiaminkobaltisulfat* (VII.) mit etwas Ditriaminotriäthylaminkobaltisulfat (VIII.). — Wird eine ungenügende Menge Ag_2SO_4 angewendet, so bilden sich auch oft Krystalle von hellerer Farbe, welche noch ionogenes Chlor enthalten, wie das *Chlorosulfat* IX., glänzend steile Rhomboeder, ditrigonal-skalenoedr. — Beim Behandeln von Tri-

äthylendiaminkobaltisulfat mit der berechneten Menge Ag_2SO_4 erhält man ein mit obiger Verb. isomorphes *Chlorosulfat* der Zus. X., ebenfalls ditrigonal-skalenoedr. Krystalle. — Durch doppelte Umsetzung des Sulfats der Triaminotriäthylamin-En-Base mit Ba-Salzen wurden noch gewonnen das *Nitrat* XI., rotbraune, monoklinprismat. Krystalle, das *Perchlorat* XII., langprismat. oder tetraedr. entwickelte, rhomb.-bipyramidale Krystalle, das *Dithionat* mit 18 H_2O, gelbbraune, triklin-pinakoidale, spröde Krystalle; ferner das Rhodanid, mkr. braunrote, wl. Blättchen, das Chlorat, dünne, ll. Nadeln, u. Jodat, letzteres als harzartige M. Das Jodid u. Silber-d-tartrat lieferten ein *Jodotartrat* XIII., braunrote, monoklin-sphenoid. Krystalle. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 347—69. Groningen, Reichsuniv.) Bloch.

F. M. Jaeger, *Über racemische und optisch-aktive α-Phenanthrolindiäthylendiaminkobaltisalze.* (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**. 370—86. — C. **1926**. II. 1001.) Bloch.

G. Scagliarini und **E. Brasi**, *Additionsverbindungen zwischen Halogeniden zweiwertiger Metalle und organischen Basen.* V. (Vgl. Scagliarini u. Tartari, C. **1927**. I. 977.) $HgCl_2$, $HgBr_2$ u. HgJ_2 bilden mit *Hexamethylentetramin* in Acetonlsg. je nach der Konz. folgende Additionsverbb.: $2\,HgCl_2 \cdot C_6H_{12}N_4$; $3\,HgCl_2 \cdot 2\,C_6H_{12}N_4$; $HgBr_2 \cdot 2\,C_6H_{12}N_4$; $HgBr_2 \cdot C_6H_{12}N_4$; $HgJ_2 \cdot C_6H_{12}N_4$; $3\,HgJ_2 \cdot 2\,C_6H_{12}N_4$.

Versuche. Bei Zusatz einer k. gesätt. Lsg. von Urotropin in Aceton zu einer k. gesätt. Lsg. von $HgCl_2$ in Aceton scheiden sich zuerst kleine weiße Krystalle von $3\,HgCl_2 \cdot 2\,C_6H_{12}N_4$, darauf bei Überschuß von Urotropin seidig glänzende Nadeln von $2\,HgCl_2 \cdot C_6H_{12}N_4$ ab. — $HgBr_2 \cdot 2\,C_6H_{12}N_4$: Eine k. gesätt. Lsg. von 2 Moll. Urotropin in Aceton wird mit einer k. gesätt. Lsg. von 1 Mol. $HgBr_2$ in Aceton versetzt; dünne seidig glänzende Tafeln. $HgBr_2 \cdot C_6H_{12}N_4$: ebenso mit äquimolaren Mengen; kleine Nadeln. — $HgJ_2 \cdot C_6H_{12}N_4$: Mischen der k. gesätt. Lsgg. von Urotropin bzw. HgJ_2 in Aceton; weiße Nadeln. $3\,HgJ_2 \cdot 2\,C_6H_{12}N_4$: Feingepulvertes HgJ_2 wird mit einer zum Verbrauch des HgJ_2 ausreichenden Menge einer k. gesätt. Lsg. von Urotropin in Aceton geschüttelt; sehr kleine, strohgelbe Krystalle. (Att. R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 411—13. Bologna u. Ferrara, Univ.) Krüger.

N. Parravano und **G. Malquori**, *Die Reduktion von Silbersulfid mittels Kohlenstoff.* Vff. bestimmen die S-Spannung von Ag_2S nach der früher beschriebenen Methode (C. **1928**. I. 2071) u. finden bei 1015° 4 mm Hg, bei 1050° 7,5 mm Hg. Für das Verhältnis p_{S_2}/p_{CS_2} ergibt sich nach einer dynam. Methode (Zers. eines Ag_2S-*Graphit*-Gemisches im N_2-Strom) bei 1015° 0,113, bei 1050° 0,188 u. daraus $p_{CS_2} = 35{,}6$ bzw. 39,6 mm Hg. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 367—69. Rom, Univ.) Krü.

Duboin, *Über die Synthese des krystallisierten Tenorits, des Roteisensteins und des Kobaltooxyds.* Der *Tenorit*, CuO, wird dargestellt durch Eintragen von CuO in geschmolzenes KF oder durch Eintragen von $CuCl_2$ in ein Gemisch von geschmolzenem KF u. KCl u. 3—4-std. Erhitzen auf Rotglut. Nach dem Auslaugen erhält man schöne Krystalle von CuO. $D._0$ 6,3. Trikline, pseudomonokline Prismen. Das *CoO* ist in geschmolzenem KF wl. Man erhält es auf analoge Weise wie das CuO entweder aus CoO oder aus $KF \cdot CoF_2$ in schönen Octaedern oder Würfeloctaedern. $D._0$ 6,05. Fe_2O_3 erhält man durch Eintragen eines bereits geschmolzenen Gemenges von KF, KHF_2 u. $FeCl_2$ in eine Schmelze von KF u. langsamen Zusatz von KCl. $D._0$ 5,16. Rote Lamellen. Mit dieser Methode erhält man die Oxyde in bemerkenswert schönen Krystallen. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1133—35.) Enszlin.

G. Fowles, *Die Einwirkung von Kupfer auf Schwefelsäure.* (Vgl. Druce, C. **1928**. I. 1842.) Vf. wendet sich gegen die Ansicht, daß aus Cu u. H_2SO_4 primär H freigemacht werden soll, da er nie in den Rk.-Prodd. gefunden wird. Auch ist die Bldg. von H_2 nicht mit dem Vorhandensein von Cu_2S in Einklang zu bringen, da in einem H entwickelnden System in Ggw. von Cu_2S sofort große Mengen H_2S entweichen. Bei der Einw. von Cu auf H_2SO_4 treten folgende Gleichungen in Kraft. $Cu + H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + CuO$, $4\,Cu + SO_2 = Cu_2S + 2\,CuO$ u. $Cu + CuSO_4 = Cu_2SO_4$. Die SO_2 wird durch das Cu_2S weiter reduziert: $Cu_2S + H_2SO_4 = Cu_2SO_4 + H_2S$, $H_2S + H_2SO_4 = 2\,H_2O + SO_2 + S$ u. $S + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + 3\,SO_2$. Auch das Cu_2SO_4 reduziert noch Säure: $Cu_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$. (Chem. News **136**. 257—59.) Enszlin.

G. Malquori, *Thermische Dissoziation des Cadmiumnitrats.* Messungen des Vf. ergaben, daß sich $Cd(NO_3)_2$ bei 325° zers. entgegen den Angaben von Wassiljew (Journ. Russ. Ges. **42** [1910]. 562), der den Zersetzungspunkt bei 360° gefunden hat. Tensionsmessungen führen zu dem vollkommenen reversiblen Gleichgewicht:

$$2\,Cd(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2\,CdO + 4\,NO_2 + O_2\,.$$

Aus den Dampfdruckwerten erhält man durch Extrapolation eine Zers.-Temp. von 318°, die in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert steht, der aus der Erhitzungskurve gefunden war. Irgendwelche bas. Salze bilden sich bei dem therm. Zerfall nicht. Nach der bekannten NERNSTschen Formel wurde die Zersetzungswärme zu $Q = 55881$ cal berechnet. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 249 bis 250.) GOTTFRIED.

Fr. Fichter und **Samuel Herszbein**, *Über Stannidichloriddiacetat und verwandte Salze.* Das von FICHTER u. REICHART (C. **1925**. I. 589) kurz erwähnte *Stannidichloriddiacetat*, $SnCl_2(CH_3 \cdot CO_2)_2$ (I), wurde nochmals untersucht, besonders im Hinblick auf die von GIUA u. MONATH (C. **1927**. II. 2658) beschriebenen u. als Komplexsalze aufgefaßten Ti-Verbb. Zur Darst. läßt man 40 g $SnCl_4$ zum Gemisch von 40 g Eg. u. 5 g Acetanhydrid tropfen u. dest. einen Teil ab, alles unter Feuchtigkeitsabschluß. Stängelige Kryställchen. Ausbeute 10 g. Analyt. Unters. wird beschrieben. Mol.-Gew.-Best. kryoskop. in Eg. — Während I in trockener Atmosphäre beständig ist, zerfließt es an der Zimmerluft unter Nebelbldg. u. Abspaltung von Essigsäure zu einem Sirup. Nach einigen Tagen Gewichtskonstanz, Zunahme ca. 10%. Stimmt jetzt etwa auf $SnCl_2(CH_3 \cdot CO_2)(OH) + 4\,H_2O$, doch ist die Formel ganz hypothet. — Leitet man HCl über I, so zerfließt es, u. bei 65° unter 50 mm verflüchtigt sich alles in Form von $SnCl_4$ u. Eg. — In Pyridin löst sich I unter Erwärmung vorübergehend, dann fällt — vollständig beim Erwärmen — das bekannte *Stannichloridpyridin*, $SnCl_4$, 2 Py, als amorphes Pulver aus, vermischt mit etwas Zinnsäure. — Bldg. u. Umsetzungen von I entsprechen folgenden Gleichungen:

$$SnCl_4 + 2\,CH_3 \cdot CO_2H \rightleftharpoons SnCl_2(CH_3 \cdot CO_2)_2 + 2\,HCl,$$
$$SnCl_2(CH_3 \cdot CO_2)_2 + H_2O = SnCl_2(CH_3 \cdot CO_2)(OH) + CH_3 \cdot CO_2H,$$
$$2\,SnCl_2(CH_3 \cdot CO_2)_2 + 2\,Py = SnCl_4, 2\,Py + Sn(CH_3 \cdot CO_2)_4 \longrightarrow Sn(OH)_4 + 4\,CH_3 \cdot CO_2H.$$

I ist monomolekular. Anhaltspunkte für die Auffassung als Komplexverb. fehlen. Die Verdrängung von HCl durch $CH_3 \cdot CO_2H$ ist durch W.-Ausschluß, Eg.-Überschuß, Flüchtigkeit des HCl u. große Löslichkeit desselben in Eg. hinreichend erklärt. Analoge Fälle sind bekannt. Ferner schließt sich I ungezwungen den von ELÖD u. KOLBACH (C. **1927**. II. 1556) beschriebenen Verbb. $SnO(CH_3 \cdot CO_2)_2$ u. $SnCl_2(O_2C \cdot CO_2NH_4)_2 + H_2O$ an. — Ameisen- u. Chloressigsäure gaben mit $SnCl_4$ keine krystallisierten Prodd. Dagegen liefert Propionsäure wie oben ein krystallisiertes, hygroskop. *Stannidichloriddipropionat*, $SnCl_2(C_3H_5O_2)_2$. Ferner wurde durch Eintropfen von $SnCl_4$ in frisch dest. Buttersäure u. teilweises Abdest. wenig krystallisiertes *Stannidichloriddibutyrat*, $SnCl_2(C_4H_7O_2)_2$, erhalten. Verss. mit Isovaleriansäure u. aromat. Säuren waren erfolglos. (Helv. chim. Acta **11**. 562—67. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

F. Krauss, *Zur Chemie des Rutheniums.* Besprochen werden das Verh. des *Ruthenium(VIII)oxyds* gegenüber *Halogenwasserstoffsäuren* (*Salzsäure*), die Halogeno-(chloro)verbb. des Ru u. die Red. der Verbb. des dreiwertigen Ru u. deren Lsgg. Nach dem heutigen Stand der Kenntnisse nimmt der Vf. folgendes an: 1. Bei der Behandlung des Ruthenium(VIII)oxyds mit konz. HCl geht das Ru allgemein in die dritte Wertigkeitsstufe über. Die zunächst entstehende Lsg. enthält jedoch von der Rk. noch Chlor u. vielleicht auch $RuCl_6''$, so daß aus ihr Salze des vierwertigen Ru gewonnen werden können. — 2. Wird die Lsg. einige Male mit HCl abgeraucht oder reduziert u. dann mit HCl aufgenommen, so enthält die Lsg. das Ru vollständig oder zum mindesten weit überwiegend in der dritten Wertigkeitsstufe, so daß aus ihr Pentahalogenosalze oder andere Verbb. des Ru^{III} erhalten werden. Oxydiert man die Lsg., so gewinnt man wieder Salze des vierwertigen Metalls. — 3. Eine Lsg. des nach KRAUSS u. KÜKENTHAL (C. **1924**. I. 1347) hergestellten Rutheniumhydroxyds enthält einen geringen Teil Chlor bzw. $RuCl_6''$ infolge der leichten Oxydierbarkeit dieses Stoffes. Raucht man einige Male mit HCl ab u. nimmt mit dieser wieder auf, so wird eine Lsg. gewonnen, die mit der nach 2. hergestellten ident. ist. — 4. In der wasserhellen oder hellgelbbraunen Lsg. ist das Ru zweiwertig, u. 5. in der blauen einwertig. — 6. Die Frage, ob in der durch Behandeln des Ruthenium(VIII)oxyds mit konz. HCl entstehenden Lsg. $RuCl_6''$ neben Chlor vorhanden sind oder nicht, ist noch nicht geklärt. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 413—18. Braunschweig.) BLOCH.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

René van Aubel, *Die Radioaktivität und das Alter der Erde.* Zusammenfassende, allgemein verständliche Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Altersbest.

der Erde. Nach einer kurzen Einleitung wird zuerst die Heliummethode besprochen, dann die sog. Bleimethode u. schließlich die Altersbest. mittels der hauptsächlich im Turmalin, Glimmer u. Flußspat auftretenden pleochroit. Höfe. (Rev. gén. Sciences pures appl. **39**. 206—13.) GOTTFRIED.

M. Seebach, *Über Facettierung von Edelsteinen auf chemischem Wege.* Die techn. Anwendbarkeit der Ätzung von natürlichen u. künstlichen Edelsteinen mit einem geeigneten Lösungsm. wird besprochen. Dadurch entsteht ein Lösungskörper mit gesetzmäßig begrenzten Flächen, dessen Gestalt von der Natur des Krystalls, des Lösungsm., von der Einw.-Temp. u. von der Dauer der Einw. abhängt. Mit Edelsteinen erhält man Körper mit glatten Oberflächen, die infolge der Innenreflexe, die an den gekrümmten Flächen entstehen, eigenartige opt. Wrkgg. zeigen. Die Vorzüge sind bequeme u. rasche Herst., genaue krystallograph. Orientierung des bearbeiteten Steins, was für die opt. Wirksamkeit, besonders bei Farbsteinen, von größter Bedeutung ist. Die Lösungskörper von Korund in $KHSO_4$ besitzen Rhomboederform mit gekrümmten Flächen. (Deutsche Goldschmiede-Ztg. **28** [1925]. 159—63; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 73—74. Ref. A. RÖSCH.) ENSZLIN.

G. K. Feldmann, *Über einige Sphärolithbildungen von Kieselsäuremodifikationen von Grube „Gelber Fluß" (früher von Fermier).* Kleine Sphärolithbldgg. von Quarzin u. Quarz wurden in Biotit u. Cummingtonitschiefer in der Grube „Gelber Fluß" gefunden. Andere bilden krustenförmige Ausscheidungen auf dem Schiefer. Sie sind radialstrahlig u. konzentr. zonar gebaut. Vf. glaubt, eine neue Modifikation von SiO_2 vor sich zu haben. (Bull. des Geolog.-Mineralog. Vereins beim Berginst. zu Ekaterinoslav **2** [1926]. 4—8; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., **1928**. I. 96—97. Ref. P. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

Mieczysław Dominikiewicz, *Über die Struktur der Feldspate und Glimmer.* Vf. sieht als fundamentalen Bestandteil der *Feldspate* u. *Glimmer* den *Kaolinkern* an. Die Kieselsäure der Feldspate ist an die Aluminatseite des Kerns gebunden, entsprechend das K-Silicat im *Orthoklas.* Die Entstehung der sauren Glimmer aus alkal. Feldspaten wird durch stufenweise Substitution der Alkalisilicatgruppen durch H-Atome erklärt. Ferner werden durch Substitution der SiO-Gruppen in Natrolithradikalen durch MgO u. Mg-Silicat die *Biotite* abgeleitet. (Roczniki Chemji **7** [1927]. 345—56.) WAJZER.

Ch. Mauguin, *Untersuchung der nicht fluorhaltigen Glimmer mittels Röntgenstrahlen.* In einer früheren Arbeit (C. **1927**. II. 2146) hatte der Vf. durch Röntgenunterss. festgestellt, daß man sich die *Glimmer* aufgebaut denken kann aus elementaren Schichten von der Dicke $d_{001} \sim 10$ Å. Eine solche Schicht entsteht durch unbestimmte Wiederholung einer Gruppe von Atomen, „dem krystallinen Motiv", auf Grund von Translationen eines ebenen rhomb. Netzes, dessen Diagonalen gleich a u. b sind, wobei $a:b = 1:\sqrt{3}$ ist. Die aufeinanderfolgenden Schichten sind im allgemeinen ident.; jede geht aus der vorhergehenden durch die Translation $\vec{c}$ hervor (c ist $\perp b$, bildet mit a einen Winkel von etwa 100°). Ausnahmen machen *Muskovit, Margarit* u. *Biotit.* Bei den ersten beiden sind die Schichten nur zu je zweien ident.; um die Koinzidenz der Atome einer Schicht mit denen der darunterliegenden Schicht zu verwirklichen, muß man die Translation $\vec{c}$ mit einer Spiegelebene entlang (0 1 0) kombinieren. Beim Biotit ist der Parameter von [0 1 0] nicht gleich b, sondern $b/3$. Aus den Dimensionen der Elementarzelle, der D. u. der prozent. Zus. des Minerals kann man die Anzahl der Atome berechnen, die das Gitter aufbauen. Bei sämtlichen nicht fluorhaltigen Glimmern wurde nun, abgesehen von der sonstigen chem. Zus., jedesmal 12 Atome Sauerstoff gefunden. Während die Zahlen für die anderen Atome schwankten, blieb diese für den Sauerstoff in allen Fällen konstant. Es scheint daher so, daß die Sauerstoffatome in der Glimmergruppe gewissermaßen das Grundgitter bilden; die elektropositiven Atome lagern sich in die verbleibenden Zwischenräume ein u. zwar auf eine Art, die nicht immer die gleiche ist, wie neuere Unterss. zweifellos ergeben haben. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 879—81.) GOTTFRIED.

L. Tokody, *Über die Krystallstruktur des Chromits von Tiszafa (Tiszovicza, Komitat Krassó-Szörény, Ungarn).* DEBYE-SCHERRER-Aufnahme eines *Chromites* von Tiszafa ergab kub. Struktur mit $a = 8{,}05$ Å. Raumgruppe O_h^7 mit wahrscheinlich 8 Moll. in der Basis. Eine nähere Diskussion ergab, daß die Intensitätsverhältnisse der Diagramme sich mit der Magnetitstruktur erklären lassen. Es wurde bei den Berechnungen

angenommen, daß sich die O-Atome wie bei dem Magnetit in den Speziallagen $^7/_8$ $^7/_8$ $^7/_8$ befinden. Analyse des anscheinend noch mit Serpentinresten verunreinigten Materials ergab folgende Werte: FeO 25,94, Cr_2O_3 54,22, MgO 9,77, Al_2O_3 2,29, MnO 0,94, TiO_2 0,68, SiO_2 6,16, H_2O 0,09%. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **67**. 338—39.) GOTTFR.

B. Goßner und **F. Mußgnug**, *Vergleichende röntgenographische Untersuchung von Kalknatronsilicaten.* Untersucht wurden *Gehlenit, Melilith* u. *Sarkolith* nach dem Drehkrystallverf.; von Melilith wurde außerdem eine LAUE-Aufnahme zur Nachprüfung der Klassenzugehörigkeit angefertigt. Drehrichtungen für Gehlenit [100], [110], [001], [101]. Die Dimensionen des tetragonalen Elementarkörpers sind: $a = 11{,}11$, $c = 5{,}06$ Å. $a:c = 1:0{,}455$. Die Nichtübereinstimmung dieses Achsenverhältnisses mit dem von DES CLOIZEAUX ($a:c = 1:0{,}643$) erklärt sich aus verschiedener Wahl der Grundfläche. Die Fläche (110) von DES CLOIZEAUX wird von den Vff. als (100) angesehen. — Die Basis ist zentriert mit 4 Moll. in der Elementarzelle. Die Vff. fassen den Gehlenit als $SiO_4Ca \cdot Al_2O_3$ mit isomorpher Vertretung $SiMgAl_2$ auf; die Grenze der Mischbarkeit ist erreicht, wenn etwa $^1/_3$ Al_2O_3 durch SiO_3Mg ersetzt ist. Mögliche Raumgruppen: $D_{4h}^1 - D_{4h}^7$, $D_{4h}^9 - D_{4h}^{10}$, D_{4h}^{12}. D_{4h}^{14} u. D_{4h}^{15}. — Elementarkörperdimensionen des Melilith: $a = 11{,}12$ $c = 5{,}09$ Å, $a:c = 1:0{,}458$. Eine Analyse von Melilith aus Vesbith am Vesuv ergibt folgende Zus.: $CaO \cdot (0{,}527\ SiO_3Ca \cdot SiO_3Mg + 0{,}069\ SiO_3Ca \cdot SiO_3Fe + 0{,}164\ SiO_3Ca \cdot Al_2O_3 + 0{,}238\ Si_2O_6AlNa)$. In dem Elementarkörper sind ungefähr 4 Moll. dieser Zus. enthalten. Dieselben Raumgruppen wie Gehlenit. — Elementarkörperdimensionen des ebenfalls tetragonalen Sarkoliths: $a = 17{,}6$, $c = 15{,}6$ Å, $a:c = 1:0{,}886$. Zur Berechnung wird eine Analyse von A. PAULY (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A. **1906**. 266) zugrunde gelegt. Hiernach sind in dem innenzentrierten Elementarkörper des Sarkoliths 6 Moll. von der Zus. $3\,CaO \cdot (0{,}825\ Si_3O_8AlNa \cdot 1{,}080\ Si_2O_6Al_2Ca \cdot 0{,}057\ Si_2O_8Al_2Na_2)$ enthalten mit einer kleinen Störung in der Plagioklaskomponente. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A. **1928**. 129—38.) GOTTFRIED.

F. Zambonini und **A. Ferrari**, *Untersuchungen über das Phosphat und das Chlorophosphat des Bleies* (*Pyromorphit*). Zur Nachprüfung der von ABEGG u. BODLÄNDER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **20** [1899]. 480) u. von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 4441) für den *Apatit* bzw. *Chlorapatit* u. den *Pyromorphit* angegebenen Konstitutionsformeln, werden von den Vff. Drehkrystallaufnahmen u. Pulveraufnahmen von $Pb_3P_2O_8$ u. von $3\,Pb_3P_2O_8 \cdot PbCl_2$ angefertigt. Die Elementarkörperdimensionen der beiden hexagonalen Substanzen wurden gefunden zu $a = 9{,}66$ bzw. 10,03 Å; Achsenverhältnis beider Substanzen $a:c = 1:0{,}736$. In der Basis sind je 3 Moll. enthalten. Der dritte Teil des Elementarkörpervolumens beträgt für das Phosphat 578 Å³, für das Chlorophosphat 638 Å³, die Differenz demnach 60 Å³, um die das Volumen durch den Eintritt eines Mol. $PbCl_2$ zugenommen hat. Das Mol.-Volumen berechnet aus der Summe der einzelnen Ionenvolumina ergibt 58,93 Å³. Da nun die Pulverdiagramme der beiden Substanzen weitgehend übereinstimmen, kann man annehmen, daß sich das $PbCl_2$ nur in die Strukturzwischenräume des Bleiphosphats einlagert, ohne daß das alte Gitter sehr verändert wird. Das stöchiometr. Verhältnis 3 Phosphat: 1 $PbCl_2$ entspricht einem Maximalwert der Einlagerung u. schließt die Möglichkeit der Existenz von Pyromorphit mit einem niedrigeren Gehalt von $PbCl_2$ nicht aus, der in der Tat auch öfters beobachtet wurde. Außer der Konstitutionsformel von WERNER, der diese Klasse von Mineralien als Halogenide eines komplexen Ions betrachtet, wird noch die folgende Formel angegeben: $(PO_4)_3Pb_4(PbCl)$, die aber beide nicht für Pyromorphit Geltung haben können, in dem das Verhältnis Phosphat: $PbCl_2 < 3:1$ ist, was aber des öfteren beobachtet wurde. Demgegenüber steht ferner die fast vollkommene Übereinstimmung der Strukturen des Bleiphosphats u. des Pyromorphits. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 283—91.) GOTTFRIED.

H. Buttgenbach, *Mineralogische Notizen.* Der *Heterobrochantit* von Chili ist rhomb. pyramidal; Härte 2,5. D. 3,757. Zus. $CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$. *Neptunit* von Narsasuk, Grönland, hat das Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}3164:1:0{,}8075$, $\beta = 64^0\ 22'$. Die Unterscheidung von *Steinsalz* von Kaliumsalzen kann durch Ritzen geschehen. Beim Ritzen einer Spaltfläche von NaCl mit dem Messer gewahrt man einen eigenartigen leichten Widerstand u. der Ritz ist immer zackig, während er bei Sylvin, Sylvinit, Carnallit, Kainit, Polyhalit usw. immer glatt ist. Angabe der opt. Konstanten von *Syngenit*. (Ann. Soc. Geol. Belgique **49** [1926]. 164—80; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 119—20. Ref. P. TERPSTRA.) ENSZLIN.

Harry von Eckermann, *Der Alkalispinell vom Mansjö-Gebirge.* Der Spinell

hat einen Geh. an Alkalien, außerdem einen erheblichen Überschuß an MgO. Zus. 0,91 SiO_2, 57,80 Al_2O_3, 3,04 Fe_2O_3, 9,62 FeO, 24,76 MgO, 0,84 CaO, 1,38 Na_2O u. 1,31 K_2O. D. 3,683. Lichtbrechung $n_{Na} = 1,720$. (Geol. For. i Stockholm Förh. **1922**. Nov./Dez.; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 98—99. Ref. R. BRAUNS.) ENSZLIN.

G. Bilibine, *Alumohydrocalcit — eine neue Spezies.* Das Mineral wurde im Khakassy-Distrikt neben anderen gefunden. Es ist kreideartig, meist weiß oder blaßbläulich, selten violett, grau oder lichtgelb. Härte 2,5. Spröde. D. 2,231. Zus. 0,67 SiO_2, 28,60 Al_2O_3, 0,45 Fe_2O_3, 0,35 FeO, 15,46 CaO, Spuren MgO, K_2O u. Na_2O, 0,74 P_2O_5, 25,20 CO_2, 26,40 H_2O, 2,48 hygroskop. H_2O. In Säuren ll., in KOH angegriffen unter Ausscheidung von $CaCO_3$. U. Mkr. kleine radialstrahlige Sphärolithe. Monoklin mit der Lichtbrechung $\alpha = 1,485$, $\beta = 1,553$ u. $\gamma = 1,570$. Die Entwässerungskurve zeigt nach **Tschernykh** bei 180—190° einen Haltepunkt, dann bei 350° u. vielleicht bei 740—800°, von denen der erstere auf Hydrargyllitmol. hinweist. Daraus ergibt sich die mögliche Strukturformel $CaH_2(CO_3)_2 \cdot 2\,Al(OH)_3 \cdot H_2O$. Es entsteht durch Umwandlung des Allophans durch carbonathaltige Wässer. Selten kann sich der Alumohydrocalcit auf Kosten des Calcits bilden. (Mémoires de la Soc. Russe de Minéralogie **55**. 243—58; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 101—02. Ref. P. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

R. Jirkovský, *Analyse von zwei wasserhaltigen Aluminiumsulfaten aus den Kiesschiefern von Valachov.* Das eine der Al-Sulfate hat die $D._{20,8}$ 1,718 u. entspricht seinen opt. u. chem. Eigg. nach dem *Alunogen* ($Al_2[SO_4]_3 \cdot 16\,H_2O$). Zus. 16,08 Al_2O_3, 0,33 Fe_2O_3, 38,2550$_3$ u. 45,66 H_2O. Die Entwässerung des Minerals liefert zwei niedrigere Hydrate — eins bei 40° mit 14 H_2O u. das andere bei 100° mit 4 H_2O. Das zweite Mineral ist *Pickeringit*. D. 1,84. Es hat die normale Zus. $Mg(Al, Fe)_2 \cdot (SO_4)_4 \cdot 22\,H_2O$. (Věstník Stát. geol. ústavu Československé **2** [1926]. 209—14; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 106—07. Ref. F. ULRICH.) ENSZLIN.

Smetana Vojtěch, *Über chemische Zusammensetzung einiger Baryte Zentral-Mährens.* (Časopis pro mineralogii a geologii **1** [1923]. 5—7; Neues Jahrb., Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 102—03. Ref. FR. ULRICH.) ENSZLIN.

M. Fenoglio, *Über einige Mineralien von Viù im Val di Lanzo.* Beschreibung der Eigg. von *Brucit, Brugnatellit, Hydromagnesit* u. *Artinit* von Viù. (Boll. Soc. Geol. Ital. **46** [1927]. 13—23; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 116—17. Ref. MILLOSEVICH.) ENSZLIN.

Stanisław Jaskólski, *Über einige Chloritschiefer aus der Westtatra.* Die tatrischen Amphibolite u. Amphibolitschiefer bilden das Ausgangsmaterial für gewisse Chloritschiefer, in die sie allmählich übergehen. Zwei Chlorite aus den untersuchten Chloritschiefern gehören zu der Gruppe der Seladonite. Angabe von Analysen u. deren Projektionen, sowie von Abb. von Dünnschliffen. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A. **1927**. 703—17. Krakau, Bergakademie.) ENSZLIN.

A. Labunzow, *Ilmenit aus Chibinsky Tundren.* Analysen der *Ilmenite* u. tabellar. Übersicht der Lagerstätte u. der paragenet. Verhältnisse. (Travaux du Musée Mineralog. près l'Acad. des Sc. de l'URSS. **1** [1926]. 35—42; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 97. Ref. P. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

A. Schoep, *Beschreibung von Krystallen einiger Mineralien aus Belgisch Kongo.* Beschreibung von *Kobaltkies, Rutil, Zinnstein, Uraninit* u. *Buttgenbachit. Uraninit* bildet Würfel u. Rhombendodecaeder. D. 9,08. Das sehr reine Mineral hat die Zus. 92,86 U_3O_3, NiO + Fe_2O_3 usw. 0,67, Te 0,13, SiO_2 0,28 u. PbO 7,93. Spektrophotometr. wurde kein La gefunden. *Buttgenbachit* zeigte hexagonale Symmetrie. (Ann. de la Soc. géolog. de Belg. **50** [1927]; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 118—19. Ref. P. TERPSTRA.) ENSZLIN.

Fr. Slavik, *Bemerkung über den Lacroixit.* An 2 Krystallen wurde das Achsenverhältnis bestimmt. Es beträgt $a : b : c = 0,796 : 1 : 1,568$. Die chem. Unters. von ŠTĚRBA-BÖHM ergab die Verschiedenheit vom Herderit. Al ist die wichtigste Base des neuen Minerals, die von Ca, Na u. Li begleitet wird. Mn scheint in frischen, durchsichtigen Proben zu fehlen. (Rozpravy. Čes. Akad. **24** [1915]. Kl. II. Nr. 27. 3 Seiten; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 109. Ref. F. ULRICH.) ENSZLIN.

E. Onorato, *Über den Pelagosit von der Insel Trementi im Adriatischen Meer.* Der Pelagosit bildet einen schwärzlichen porzellanartigen Überzug auf Nummulitenkalk u. verwittertem Markasit, der im Dünnschliff fasrigstrahlige u. konzentr. Struktur zeigt. Lichtbrechung in der Längsrichtung $n_{Na} = 1,529$. D. 2,834. Härte 4. Zus.

79,47 $CaCO_3$, 3,13 $MgCO_3$, 2,27 $SrCO_3$, 3,94 $CaSO_4$, 0,23 Fe_2O_3, 0,57 Al_2O_3, 3,66 NaCl, 1,63 KCl, 0,47 SiO_2, 2,44 H_2O u. 2,10 organ. Substanz. Vf. nimmt an, daß die Bldg. unter dem Einfluß biochem. Vorgänge vor sich geht. (Boll. Soc. Geol. Ital. **44** [1926]. 17; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 100—01. Ref. MILLOSEVICH.) ENSZ.

Fr. Ulrich und **V. Vesely**, *Bemerkung über den Sphalerit von Mantov bei Choleŝov.* Die Angaben von SOKOL über den Sphalerit, der 1,14% Fluor enthalten soll, wurden berichtigt, da die Nachprüfung auf F negativ verlief. Die neue Analyse liefert die ungefähre Formel 9 ZnS·FeS. $D._{18}$ 4,03. (Věstník statního geolog. ústavu Československi republiky **3** [1927]. 5 Seiten; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 92. Ref. F. ULRICH.) ENSZLIN.

Jan Nowak, *Geologische Anmerkungen über die Phosphate von Niezwiska.* Die Phosphate von Niezwiska (Podolien) werden im Cenoman, z. T. auch im Albien gefunden. Ihre Umgebung besteht in der Hauptsache aus Sandstein. (Przemysl Chemiczny **11** [1927]. 709—21.) WAJZER.

Syrokowsky, *Vanadin in den Ural-Titanmagnetiten.* Ein Erzstück von Jubreschkin-Kamm, nördl. Ural, enthielt im Mittel 1,25% V_2O_5. (Mineral. Resources and their Technology, Moskau 1926. **5**. 416; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 98. Ref. P. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

W. Wetzel, *Die Salzbildungen der chilenischen Wüste.* Beschreibung der Eigg. der Mineralien der Salpeterlagerstätten. Besonders bemerkenswert davon sind das Vork. von *Darapskit, Blödit, Chile Löweit*, welcher große Ähnlichkeit mit dem *Löweit* besitzt. Er ist trigonal mit $\varepsilon = 1,434$ u. $\omega = 1,470$ (Löweit 1,471 u. 1,490), u. dem Achsenverhältnis von ungefähr 1 : 1,19. Die Analyse stimmt mit der Zus. des Löweit nicht überein. K_2O 10,83, Na_2O 20,51, MgO 7,15, SO_3 43,43, N_2O_5 8,73, H_2O (—115°) 0,23, (+115°) 9,05. Ein trigonales Cr-haltiges Sulfat konnte nicht näher untersucht werden. Daneben trifft man seltener ein Mineral, welches wahrscheinlich Leonit ist, u. häufiger $KClO_4$. Besprechung der Geologie der Toccowüste u. ihrer Salzbldgg., welche gleichsam nach Zonen geordnet sind. Die stärkste Konz. u. der Endpunkt der Wanderwege großer Salzmengen liegt auf der Ostflanke des großen Längstals. (Chemie d. Erde **3**. 375—456.) ENSZLIN.

Hans Klähn, *Süßwasserkalkmagnesiagesteine und Kalkmagnesiasüßwässer.* Aus dem fließenden Streitberger Kalkmagnesiawasser scheidet sich bei 9—18° unter ständiger CO_2-Abnahme nur $CaCO_3$ neben sehr geringen Mengen $MgCO_3$ aus. Dolomitbldg. unterbleibt, weil Temp. u. Mg-Konz. zu gering sind, u. außerdem SiO_2 fast fehlt. Sind Temp., Mg- u. SiO_2-Gehalt höher u. ist außerdem Na_2CO_3 in Lsg., so scheiden sich größere Mengen $MgCO_3$ neben $CaCO_3$ aus. Die Bldg. von Dolomit ist an die Lieferung $CaCO_3$ u. $MgCO_3$-haltigen W. durch Thermen gebunden. Während der Thermalzeiten bildete sich im Steinheimer Becken viel, in Athermalzeiten wenig Dolomit. Aus dem Vork. von Planorben u. Limnaeen wird geschlossen, daß keine Ausfällung von Chloriden u. Sulfaten durch Alkalicarbonate in Frage kommt, sondern nur Ausscheidungen aus gemischter Bicarbonatlsg. Die Bldg. der thermalen Dolomite kommt dadurch zustande, daß zuerst $CaCO_3$ als Aragonit ausgeschieden wird u. später wasserhaltiges $MgCO_3$. Erst im Sediment geht während des Bituminierungszustandes der Dolomitbildungsprozeß vor sich. Erklärung der gleichzeitigen Entstehung von Sprudelkalk u. Sprudeldolomit zur Teniuszeit. Quellen innerhalb von Dolomitgebieten können nur dann Dolomitverhältnis der gel. Carbonate aufweisen, wenn die sie speisenden WW. bei Ggw. von CO_2 ausschließlich mit Dolomiten in Berührung stehen. Fehlt CO_2, so wird das Carbonatverhältnis zugunsten von $CaCO_3$ verschoben. Geht beim Rieseln einer Dolomitlsg. ein Teil des CO_2 verloren, so scheidet sich eventuell $CaCO_3$ aus, u. das Carbonatverhältnis muß sich zugunsten des $MgCO_3$ verschieben. Kommt Kalkmagnesiawasser mit Kalken in Berührung, so nimmt es $CaCO_3$ auf. Scheinbar anomale Dolomitwässer sind solche, die das Dolomitverhältnis zeigen, trotzdem sie durch Kalke gehen. (Chemie d. Erde **3**. 453—587. Rostock.) ENSZLIN.

E. Blanck und **A. Rieser**, *Die wissenschaftlichen Ergebnisse einer bodenkundlichen Forschungsreise nach Spitzbergen im Sommer 1926. Experimentelle Untersuchungen.* Die Verwitterung des Bodens in den arkt. Gegenden ist keine rein physikal., sondern auch eine chem., wobei die hydrolyt. Wrkg. des W. allerdings infolge der durchweg sehr niedrigen Tempp. stark zurücktritt, u. nur der einfach lösende Einfluß zusammen mit der Wrkg. der CO_2 u. des O_2 der Luft eine wesentliche Rolle spielt. Es herrscht demnach in diesen Gebieten, ebenso wie im Wüstengebiet, wo ein Mangel an W. vor-

handen ist, in der Hauptsache die physikal. Verwitterung vor. Angaben von Analysen u. p_H-Beststs. der Böden u. Gesteine. (Chemie d. Erde **3**. 638—98. Göttingen.) ENSZLIN.

G. Linck und **W. Noll**, *Über Tutenmergel.* Beschreibung der Vorkk., Struktur, Zus. der Tutenmergel mit Angabe einer Erklärung für das Zustandekommen der Tutenbldg. Die Tutenstruktur verdankt einem sekundären Krystallisationsvorgang ihre Entstehung. Das Ausgangsmaterial beim Tutencölestin ist Fasergips. Die Sr bringenden Lsgg. mußten also die Tonnähte auf capillaren Spalten durchdringen u. so den Ton mitreißen, soweit sie ihn nicht mitbrachten. Bei der Krystallisation des $SrSO_4$ wurden die Kolloide vor dem Krystall hergeschoben oder vor dem Krystall abgeschieden oder zur Seite gedrückt. Von den Wachstumszentren an der Oberfläche verbreitet sich die Krystallisation in radialer Richtung u. geht von jedem einzelnen erreichten Punkt in die Tiefe. Hat die Lage der vor den Krystallen hergeschobenen Kolloide eine gewisse Dicke erreicht, so endet der Krystall mit Flächen, wodurch die sägenartige Begrenzung der Längsschnitte entsteht. (Chemie d. Erde **3**. 699—721. Jena, Mineralog. u. Geolog. Inst.) ENSZLIN.

E. Blanck und **A. Rieser**, *Vergleichende Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter abweichenden klimatischen Verhältnissen.* Buntsandstein u. Muschelkalk wurden der Verwitterung während 5 Jahren einmal auf dem Brocken u. dann in Göttingen ausgesetzt, wobei kein Unterschied in der Stärke u. der Art der Verwitterung beobachtet werden konnte, trotzdem das Klima an beiden Orten, wie die meteorolog. Daten zeigen, sehr verschieden ist. (Chemie d. Erde **3**. 437—52.) ENSZLIN.

László Zechmeister, *Zur Kenntnis des Ajkaits, eines fossilen Harzes aus Ungarn.* (Vgl. C. **1926**. II. 946.) Nachzutragen ist: Das Harz, der *Ajkait*, hat die Härte 2,5, die D. 1,05—1,06 u. die Lichtbrechung $n_{Na} = 1,5412$. In A. u. Ä. kaum l., zu 4% in Chlf. Zus. der hellgelben u. der dunkelbraunen Modifikation — letztere Werte in Klammern — 80,38 (79,01) C, 11,00 (9,89) H, 7,20 (9,61) O, 1,42 (1,99) S. Beim Erhitzen entweicht H_2S u. nachher ein O-haltiges, S-armes Öl mit scharfem Geruch, aber keine Bernsteinsäure. Beim Kochen des Harzes in HNO_3 wurden 6,5% N aufgenommen. SZ. 0, VZ. ca. 160. (Mathemat, és természettnd. Ertesítö **43** [1926]. 332—41; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 113—14. Ref. K. ZIMÁNYI.) ENSZLIN.

A. F. von Stahl, *Die geologischen Beziehungen der Erdölvorkommen des Emba-Uralgebietes zu denjenigen des Kaukasus.* Enthält rein geolog. Betrachtungen über die Vorgänge früherer Erdepochen in den bezeichneten Gebieten. (Petroleum **24**. 135—37. Uusikirkks, W. L. [Finnland].) BÖRNSTEIN.

E. Picard, *Das Algonkium von Rotstein bei Liebenwerda im Vergleich mit demjenigen im Sarkatal bei Prag und über Kambrium bei Dobrilugk.* Bei Kirchhain (Lausitz) wurde in einer Tiefe von 60 m unter dem Diluvium eine 0,80 m mächtige Schicht von *Anthracit* mit schiefriger Struktur angebohrt, unter welcher grauschwarzer Schieferton ohne u. mit FeS_2 u. anthracit. Einlagerungen festgestellt wurde. Unter dem Diluvium trat bei einer zweiten Bohrung direkt unteres Obercarbon u. darunter Mittelkambrium auf. In dem Carbon wurden 2 Steinkohlenflöze, 127,0—130,0 m u. 236,37—236,74 m, angebohrt. Nach dem Durchbrechen des letzten Flözes wurde als Schaum auf dem Spülwasser dauernd *Erdöl* beobachtet. Nach den Unterss. von **Böhm** hat es eine verhältnismäßig hohe D., ist asphaltarm u. hat einen recht hohen Gehalt an S. Sein Paraffingehalt ist nicht sehr hoch. Es soll zur Herst. von Schmierölen geeignet sein. (Ztschr. Dtsch. geol. Ges. **80**. Abt. B. 20—32. Berlin.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

Alfred Rieche, *Über Dimethylperoxyd.* Mitbearbeitet von **Wilhelm Brumshagen**. Die Darst. des einfachsten Vertreters organ. Peroxyde, des *Dimethylperoxyds*, gelingt aus Dimethylsulfat u. 10%ig. H_2O_2 in mit Stickstoff gefüllter Apparatur. Bei langsamem Stickstoffstrom läßt man unter Turbinieren u. Kühlen mit W. von ca. 15° eine KOH-Lsg. eintropfen (Apparatur hinter dicker Glasscheibe, Schutzbrille). Das gebildete Gas wird durch den Stickstoffstrom in ein Kondensationsgefäß übergetrieben. *Dimethylperoxyd*, $C_2H_6O_2 = CH_3 \cdot O \cdot O \cdot CH_3$, ist bei Zimmertemp. gasförmig. Die Dämpfe verursachen Stechen in den Atmungsorganen, der Geruch erinnert an nitrose Gase mit süßlich äth. Charakter. Durch Kühlen läßt sich das Gas zu einer leicht beweglichen farblosen Fl. kondensieren. $Kp._{740}$ 13,5°, wird bei —90° noch nicht fest. Im Gegensatz zum in fl. Zustande harmlosen Diäthylperoxyd ist das Dimethylperoxyd

äußerst explosiv. Ohne erheblichen Anlaß zerfällt es, besonders in Dampfform, plötzlich unter starker Detonation. Mit Luft oder einem indifferenten Gas gemischt erhitzt, erfolgt Explosion etwa von der Stärke einer Chlor-Knallgas-Explosion. Besonders empfindlich ist es gegen Stoß. Bei der Explosion wird eine gelbe Feuererscheinung beobachtet, wobei die Entstehung von *Formaldehyd* bemerkt wird. — Der Körper hat auffallend schwache Oxydationswrkg. Durch Einleiten in eine Zinnchlorürlsg. wird Dimethylperoxyd zu *Methylalkohol* reduziert, nachgewiesen durch Behandeln des Destillats mit Benzoylchlorid als Benzoesäuremethylester (Kp. 199°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 951—56. Erlangen, Univ.) Fiedler.

H. Shipley Fry und **Earl Otto**, *Das Freiwerden von Wasserstoff aus Kohlenstoffverbindungen.* III. *Die Wechselwirkung von einwertigen Alkoholen und Estern mit geschmolzenen kaustischen Alkalien.* (II. vgl. C. **1926**. I. 3459; vgl. auch C. **1927**. I. 2721.) Die früheren Unterss. wurden auf das Verh. von *Methyl-* u. *Äthylalkohol, n-Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-* u. *tert. Butylalkohol* sowie einfache Ester, wie *Ameisensäuremethylester* u. *Essigsäuremethylester* ausgedehnt. Beim Methylalkohol konnten durch Doppelreihen von Verss., die über den Temp.-Bereich 250—450° durchgeführt wurden, weitere Beweise dafür erbracht werden, daß gewisse Zwischenrkk. entsprechend folgendem Rk.-Verlauf auftreten:

$$RH_n + n\,MOH \longrightarrow R(OM)_n + n\,H_2 \quad (M = Na \text{ oder } K).$$

Bei jedem Vers. wurden 7,89 g absol. Methylalkohol u. ein entekt. Gemisch vom F. 185° (51,1 g KOH u. 55,3 g NaOH) verwendet. Die Menge des H u. Carbonats wurden bestimmt. Die Menge des unangegriffenen Methylalkohols, der im Rk.-Rückstand als Methylat des Na u. K vorlag, wurde durch alkal. $KMnO_4$-Titration ermittelt. Formaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Dies war auch zu erwarten, da bei einem Vers. mit *Formaldehyd* bei 250° prakt. vollkommene Oxydation zu Carbonat mit nur Spuren von *Alkaliformiat* gefunden wurde. Bei den anderen Alkoholen u. einfachen Estern wurden zwischen 450 u. 550° Daten erhalten, welche innerhalb der Vers.-Fehler das Auftreten der Rkk. beweisen, welche in Übereinstimmung mit folgenden Gleichungen vorausgesagt wurden:

$$RH_n + n\,MOH \longrightarrow R(OM)_n + n\,H_2,$$
$$R(CH_3)_n + n\,MOH \longrightarrow R(OM)_n + n\,CH_4.$$

In jedem Falle ergibt die Oxydation der C-Verb. durch geschmolzenes Alkali Carbonat, Wasserstoff u. *Methan.*

$$CH_3OH + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + 3\,H_2,$$
$$CH_3CH_2OH + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + 2\,H_2 + CH_4,$$
$$CH_3CH_2CH_2OH + 6\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + Na_4CO_4 + 5\,H_2 + CH_4,$$
$$(CH_3)_2CHOH + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2 + 2\,CH_4,$$
$$(CH_3)_3COH + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + 3\,CH_4,$$
$$HCOOCH_3 + 4\,NaOH \longrightarrow 2\,Na_2CO_3 + 4\,H_2,$$
$$CH_3COOCH_3 + 4\,NaOH \longrightarrow 2\,Na_2CO_3 + 3\,H_2 + CH_4.$$

Beim Isobutylalkohol hinderte weitgehende Verkohlung die Best. der stöchiometr. Verhältnisse. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1122—31. Cincinnati, Ohio, Univ.) Kind.

H. Shipley Fry und **Else L. Schulze**, *Das Freiwerden von Wasserstoff aus Kohlenstoffverbindungen.* IV. *Die Wechselwirkung von Glykol und Glycerin mit geschmolzenen kaustischen Alkalien.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung des typ. Rk.-Mechanismus auf Glykol- u. Glycerinmoll. führte zur Entw. von Gleichungen für die Rkk., die über die Zwischen- u. Endprodd. Rechenschaft ablegen, die von früheren Autoren erhalten wurden. Die offensichtlich widersprechenden Ergebnisse von Buisine (Compt. rend. Acad. Sciences **136** [1903]. 1082. 1204) u. Nef (Liebigs Ann. **335** [1904]. 310) konnten dadurch erklärt werden, daß die verschiedenen, erhaltenen Oxydationsprodd. von der Menge des benutzten Alkalis, von den angewendeten Tempp., der Dauer des Erhitzens u. der Homogenität des Rk.-Gemisches abhängen. Wird die Temp. gesteigert, so tritt bei Ggw. großer Mengen geschmolzenen Alkalis weitergehende Oxydation ein u. es werden weniger Zwischenprodd. erhalten; bei genügend hoher Temp. tritt vollständige Oxydation zu Carbonat u. unter Freiwerden von H_2 ein. Bei Verwendung eines geeigneten Unters.-Verf. für die oxydierende Wrkg. von geschmolzenem NaOH u. KOH auf Glykol u. Glycerin, welche den langsamen Zusatz zu einem homogenen Rk.-Gemisch mit konst. Temp.-Kontrolle gestattete, wurden quantitative Ergebnisse erhalten, welche das Auftreten folgender Rkk. anzeigen: Vollständige Oxydation des Glykols bei 350° zu Carbonat unter Entw. von Wasserstoff; teilweise Oxydation des Glycerins bei 350° zu Carbonat unter Entw. von

Wasserstoff u. Methan, während vollständige Oxydation zu Carbonat unter Freiwerden von Wasserstoff durch Steigerung der Temp. auf 450° gefördert wird. Bei 450° wurden ca. 20% nach Rk. A u. 78% nach Rk. B oxydiert:

$$C_2H_4(OH)_2 + 4\,NaOH \longrightarrow 2\,Na_2CO_3 + 5\,H_2,$$
$$C_3H_5(OH)_3 + 6\,NaOH \longrightarrow 3\,Na_2CO_3 + 7\,H_2\ (A),$$
$$C_3H_5(OH)_3 + 4\,NaOH \longrightarrow 2\,Na_2CO_3 + 3\,H_2 + CH_4 + H_2O\ (B).$$

(Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1130—38. Cincinnati, Ohio, Univ.) Kindscher.

H. Shipley Fry und **Earl Otto**, *Über das Freiwerden von Wasserstoff aus Kohlenstoffverbindungen. V. Die Wechselwirkung von Dextrose, Lävulose, Sucrose und Cellulose mit geschmolzenen kaustischen Alkalien.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Unter Anwendung derselben Methoden konnte innerhalb der Fehlergrenzen des Verf. nachgewiesen werden, daß *Dextrose* u. *Lävulose* zu 90—95% der angewendeten Menge zu Carbonat unter Entw. von *Methan* u. *Wasserstoff* oxydiert werden. 90% oder mehr der reagierenden Mengen werden nach folgender Gleichung oxydiert:

$$C_6H_{12}O_6 + 8\,NaOH \longrightarrow 4\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O + 2\,CH_4 + 4\,H_2,$$

während der Rest nach folgender Gleichung reagiert:

$$C_6H_{12}O_6 + 12\,NaOH \longrightarrow 6\,Na_2CO_3 + 12\,H_2.$$

Unter gleichen Bedingungen erleidet *Saccharose* so weitgehende Verkohlung, daß die quantitative Unters. des Rk.-Mechanismus ausgeschlossen war. *Cellulose* wurde zu ca. 95% der reagierenden Menge vollständig oxydiert:

$$C_6H_{10}O_5 + 14\,NaOH \longrightarrow 5\,Na_2CO_3 + Na_4CO_4 + 12\,H_2,$$

während die verbleibenden 5% nach der Gleichung reagierten:

$$C_6H_{10}O_5 + 8\,NaOH \longrightarrow 4\,Na_2CO_3 + H_2O + 2\,CH_4 + 4\,H_2.$$

(Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1138—44. Cincinnati, Ohio, Univ.) Kindscher.

Anna Chrząszczewska und **Waclaw Sobierański**, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von Phosphorpenta- und -trichlorid auf Acetoncyanhydrin.* Durch Einw. von PCl_5 auf Acetoncyanhydrin in Bzl.-Lsg. unter Kühlung bei 25—30°, Zentrifugieren u. fraktionierte Dest. der Bzl.-Schicht wurde das *Nitril* der *α-Chlorisobuttersäure*, $C_4H_6NCl = (CH_3)_2C\cdot Cl\cdot CN$, erhalten, Kp.$_6$ 51,5—52,5°, D.$^{13,8}_4$ = 1,0641, farblose, angenehm riechende Fl., wl. in W., ll. in organ. Lösungsmm. — Cyanhydrin u. PCl_3 wurden in Bzl.-Lsg. 2 Stdn. auf dem Ölbad beim Sieden erhalten, nach Aufhören der HCl-Entw. das Bzl. abdest. u. der Rückstand bei vermindertem Druck dest. Es entstand der *Tri-α-cyanisopropylester* der *Metaphosphorsäure*, $C_{12}H_{18}O_3N_3P = P[O\cdot C\cdot CN(CH_3)_2]_3$, farblose, ölige Fl., Kp.$_4$ 153—154°, D.$^{12}_4$ 1,082, swl. in W., ll. in organ. Lösungsmm. (Roczniki Chemji **7** [1927]. 470—76. Warschau, Militär-Gasinstitut.) Wajzer.

H. J. Backer und **C. H. K. Mulder**, *Optisch aktive α-Arsoncarbonsäuren.* Durch Umsetzung von α-Bromcarbonsäuren mit K-Arsenit wird *α-Arsonbuttersäure*, $AsO_3H_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COOH$, aus W. in wasserfreien Prismen oder Plättchen, F. 127°, u. *α-Arsonvaleriansäure*, $AsO_3H_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot COOH$, aus W. in Prismen oder Plättchen, F. 114°, dargestellt. Sie geben *Dichininsalze* mit 5 bzw. 4 Moll. W., die — ebenso wie das Dichininsalz der *α-Arsonpropionsäure* (mit 6 Moll. W. krystallisierend) — durch mehrfache Krystallisation aus A. in opt.-akt. Komponenten zerlegbar sind; daraus die akt. *Ba-Salze* u. *freien Säuren.* Die Rotationen dieser Säuren, sowie ihrer sek. Ba-Salze werden bei verschiedenen Wellenlängen gemessen u. die erhaltenen Werte tabellar. angegeben. — Während opt.-akt. Sulfocarbonsäuren in alkal. Lsg. weniger beständig sind als in saurer, ist bei den Arsoncarbonsäuren das Gegenteil der Fall — Die Racemisation wird kinet. untersucht. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **37**. 289—91. Groningen, Univ.) W. Wolff.

K. H. Bauer und **E. Rohrbach**, *Das Hexabromid der Eläostearinsäure.* Gibt man zur Lsg. der Eläostearinsäure in PAc. unter guter Kühlung u. gleichzeitiger Belichtung mit der *Hg-Dampflampe* vorsichtig die für ein Hexabromid nötige Menge Br, so scheidet sich nach lebhafter Entw. von HBr ein fester u. ein oliger, roter Stoff ab. Die feste, aus Ligroin weiß krystallisierende Masse hatte F. 139—141°; war ll. in Bzl., Aceton, Chlf. u. Ä., l. in A., wl. in Ligroin u. Essigester. Mit Zn-Staub entbromt, ergibt sich fast quantitativ reine *β-Eläostearinsäure*, so daß in der Tat das *Hexabromid* vorliegt. — Das rote Öl dürfte ein *Di-* oder *Tribromid* bzgl. ein Gemisch beider Stoffe sein. (Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze **35**. 53—54. Leipzig, Univ.) Heller.

W. Ipatjew und **G. Rasuwajew**, *Die Kondensation von Oxysäuren durch gleichzeitige Einwirkung mehrerer Katalysatoren unter hohem Wasserstoffdruck; α-Oxy-n-buttersäure und α-Oxy-isovaleriansäure.* (Vgl. C. **1927**. II. 2504.) Bei 4-tägigem Erwärmen

der wss. Natriumsalzlsg. von *α-Oxy-n-buttersäure* bei 70 at H-Druck auf 280—290° in Ggw. von Nickeloxyd u. Tonerde entstehen 25% *n-Buttersäure*, 10% *α-Methyl-α'-äthylbernsteinsäure* neben höheren einbas. Säuren. Das gebildete Gasgemisch bestand zu 35% aus CH_4 u. zu 65% aus H. $C_7H_{12}O_4$, Krystalle aus W., F. 175—176°. Die n-Buttersäure wurde von den höheren Säuren durch fraktionierte Dest. getrennt; $C_4H_8O_2$, Kp. 160—165°, $D.^{25}_{0}$ 0,9573, $n_D^{25} = 1,3947$. Das Gemisch der gebildeten höheren Säuren, Kp. 165—195° wurde nicht näher untersucht. — *α-Oxy-isovaleriansäure* kondensiert sich unter denselben Bedingungen nicht. Es erfolgt Abspaltung von Carboxyl unter Bldg. von ca. 40% Carbonat, *Ameisensäure* u. *Isobutylalkohol*. Nach 2-tägigem Erhitzen der wss. Lsg. des Natriumsalzes der α-Oxy-isovaleriansäure auf 285—295° bei 80 at H-Druck ergab die Gasanalyse 1,2% CO_2, 45,2% CH_4, 54,2% H. Kp. des erhaltenen Isobutylalkohols $C_4H_{10}O$, 108—110°, *Phenylurethan*, F. 79—81°. Die in den Reaktionsprodd. befindliche *Propionsäure* wurde als bas. Bleisalz abgeschieden, dagegen gelang es nicht, Isovaleriansäure in reinem Zustande zu gewinnen; Bldg. von Buttersäure war nicht nachweisbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 634 bis 637.) HILLGER.

G. Rasuwajew, *Kondensationen von Oxy- und Oxosäuren, β- und γ-Oxy- bzw. Oxosäuren und Säuren mit tertiärer Hydroxylgruppe.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Nickeloxyd u. Tonerde als Katalysatoren auf die Lsgg. der Natriumsalze von *β-Oxy-n-buttersäure*, *γ-Oxo-n-valeriansäure* (*Lävulinsäure*) u. *α-Oxy-isobuttersäure* wurde keine Kondensation zu zweibas. Säuren beobachtet. Bei 2-tägigem Erhitzen der wss. Lsg. von β-oxy-n-buttersaurem Natrium auf 245—250° im Hochdruckapp. bei 56 at H-Druck in Ggw. des gemischten Katalysators befanden sich in den Reaktionsprodd. 16,6% CH_4. Aus der Salzlsg. wurde durch Zerlegen mit H_2SO_4 u. Extraktion mit Ä. *n-Buttersäure*, $C_4H_8O_4$, Kp. 159—162°, isoliert; Ausbeute 35% d. Th. Beobachtet wurde ferner die Bldg. von *Essigsäure*, *Ameisensäure* u. bis zu 12% Kohlensäure; Propionsäure war nicht entstanden. — Beim Erhitzen des lävulinsauren Natriums im Hochdruckapp. während zweier Tage auf 225—230° unter 63 at H-Druck fanden sich in den Gasen 13% CH_4 u. 1,5% CO_2. Nach der Zers. der Salzlsg. mit H_2SO_4 u. Extraktion mit Ä. wurden die Säuren durch fraktionierte Dest. zerlegt: I $Kp._{21}$ 98—102°, II 102—148°, III 148—156°, IV 156—165°. Fraktion I enthält *n-Valeriansäure*, $C_5H_{10}O_2$, Kp. 184—186°, Ausbeute ca. 18%; sie entsteht durch Red. der Lävulinsäure über γ-Oxy-n-valeriansäure. Aus den Fraktionen III u. IV wurde *γ-Valerolacton*, $C_5H_8O_2$, vom Kp. 200—205° isoliert. Daneben fanden sich 2% Ameisensäure. — Bei dem Vers. mit *α-Oxy-isobuttersäure* zeigte sich, daß die Einführung der zweiten Methylgruppe die Red. der Hydroxylgruppe sehr erleichtert hat, es entstand *Isobuttersäure* mit einer Ausbeute von 60%. Die wss. Lsg. des α-oxy-isobuttersauren Natriums wurde während dreier Tage bei 80 at H-Druck auf 280° erhitzt. Die Gasanalyse ergab 38,5% CH_4 u. 63,2% CO_2. Die Lsg. wurde mit H_2SO_4 zers. u. die Isobuttersäure mit Ä. extrahiert; $C_4H_8O_2$, Kp. 149—155°. Außerdem wurde die Bldg. von Essigsäure u. Ameisensäure nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 637—40. Leningrad, Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss.) HILLGER.

Elias Hollo, *Untersuchungen über den Einfluß des Ring-Sauerstoffatoms auf die Reaktionsgeschwindigkeit gewisser Lactone.* Es werden die Hydrolysen- u. Lactonisierungsgeschwindigkeiten von 6-Ringverbb., in denen neben C zwei O-Atome als Ringglieder in Stellung 1,4 vorhanden sind, d. h. von Lactonen vom Typus I. untersucht. Um die Spezialwrkgg. des Ringsauerstoffatoms festzustellen, wurden außerdem zum Vergleich die entsprechenden Geschwindigkeiten zweier δ-Lactone vom Typus II. bestimmt.

$$\text{I. } O<\begin{matrix}CH_2 - - CH_2\\ C(R_1R_1)\cdot CO\end{matrix}>O \qquad \text{II. } CH_2<\begin{matrix}CH_2 - - CH_2\\ C(R_1R_1)\cdot CO\end{matrix}>O$$

Die Messungen wurden in saurer W.-Acetonlsg. bei 25° ausgeführt u. folgendes wurde festgestellt: 1. die in α-Stellung befindlichen Alkylgruppen verlangsamen die Reaktionsgeschwindigkeiten, u. zwar die Hydrolysengeschwindigkeit mehr als die Lactonisierungsgeschwindigkeit. Die Größenordnung der Einw. stellt sich wie folgt dar: $CH_3 < CH_2 \cdot CH_3 < (CH_3)_2$. 2. Bei den untersuchten Ätherlactonen vermindert der an der Ringbldg. beteiligte Sauerstoff die Hydrolysengeschwindigkeit auf etwa 56—57% u. die Lactonisierungsgeschwindigkeit auf etwa 39—41%, wenn die Geschwindigkeiten der entsprechenden gewöhnlichen δ-Lactone mit 100 bezeichnet worden. — *Glykolsäureäthylenester* (I, R u. R_1 = H). Bldg. Chloressigsäure wird mit Mononatriumäthylenglykol auf dem Wasserbad erwärmt, das Natriumsalz der hierbei erhaltenen *Glykoloxyessigsäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit HCl zerlegt u. die freie Glykoloxyessigsäure destilliert. Ausbeute 70

bis 80%. Krystalle, F. 31°, Kp.$_{747,6}$ 213—214°, D.$^{35}_{4}$ 1,2521; D.$^{40}_{4}$ 1,2471; D.$^{50}_{4}$ 1,2365. Existiert außer in dieser monomeren Form auch in einer polymeren Form, die bei Dest. unter gewöhnlichem Druck in die monomere Form übergeht, u. in einer polymeren Form, die hierbei nicht in die monomere Form zurückgeht. — *α-Oxypropionsäureäthylenester.*

	K	$\frac{k_1 + k_2}{c}$	$\frac{k_1}{c}$	$\frac{k_2}{c}$	Beim Gleichgewichtszustand in Oxy-säure verwandelte Lacton-Menge in %
Glykolsäure-äthylenester . . .	4,286	0,980	0,795	0,185	81,1
α-Oxy-propionsäure-äthylenester.	2,393	0,519	0,366	0,153	70,5
α-Oxy-n-buttersäure-äthylenester.	1,261	0,283	0,158	0,125	55,8
α-Oxy-isobuttersäure-äthylenester	0,671	0,101	0,041	0,061	40,2
δ-Valerolacton	2,942	1,871	1,396	0,475	74,6
α-Methyl-δ-valerolacton	1,742	1,021	0,649	0,372	63,5

(c = Normalität der katalysierenden Säuren)

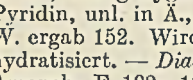
Bldg. aus Mononatriumäthylenglykol u. α-Brompropionsäure; Ausbeute 60%. Farblose Fl., Kp.$_{17}$ 100—101°. — *α-Oxy-n-buttersäureäthylenester.* Bldg. aus Mononatriumäthylenglykol u. α-Brom-n-buttersäure. Ausbeute 62%. Farblose dicke Fl., Kp.$_{20}$ 104,5—105°. — *α-Oxyisobuttersäureäthylenester.* Bldg. aus Mononatriumäthylenglykol u. α-Bromisobuttersäure. Ausbeute 35%. Dicke Fl. Kp.$_{20}$ 120—128°. — *δ-Valerolacton.* Bldg. Bei der trockenen Dest. des Natriumsalzes der *δ-Jodvaleriansäure* im Vakuum. Ausbeute 60—70%. Fl. Kp.$_{25}$ 116—118°. Wandelt sich langsam in eine weiße polymere Form um. — *α-Methyl-δ-valerolacton.* Bldg. Analog aus dem Natriumsalz der *α-Methyl-δ-jodvaleriansäure.* Ausbeute 53%. Dicke Fl. Kp.$_{10}$ 116—117°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 895—906. Univ. Turku, Finnland.) LANGER.

Len Okabe, *Untersuchungen über die Löslichkeit des Cystins unter verschiedenen Bedingungen und über eine neue Methode der Cystindarstellung.* Die Löslichkeit von *Cystin* wird durch die Anwesenheit von Neutralsalzen u. durch die [H$^{\cdot}$] beeinflußt. Bei seinem isoelektr. Punkt besitzt das Cystin die geringste Löslichkeit. Die Löslichkeit des Cystins variiert je nach der Art u. der Konz. des vorhandenen Neutralsalzes. NaCl, $(NH_4)_2SO_4$ u. Na_2SO_4 bedingen eine Zunahme der Löslichkeit, während NH_4Cl u. NH_4-Acetat keinen Einfluß haben. Zusatz von A. verhindert die Löslichkeit. Unterhalb 20° ist die Temp. ohne merklichen Einfluß. Die Löslichkeit des Cystins im Haarhydrolysat unterscheidet sich merklich von derjenigen eines reinen Cystins. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen empfiehlt Vf. folgendes Verf. zur Isolierung von Cystin aus Haarhydrolysat: Hydrolyse von Pferdehaar mit 20%ig. HCl, Entfärbung mit Tierkohle, Konz. im Vakuum zu Sirup, Neutralisation mit wss. NH_3 auf p_H 4,8, Krystallisation bei 0°. Durch Zusatz von 30% A. wird die Abscheidung des Cystins vervollständigt. Die NH_4Cl-Konz. in der Lsg. während der Abscheidung des Cystins betrug 1,5 Mol. Ausbeute aus 100 g Pferdehaar 6,4 g Cystin = ca. 60% des nach OKUDAS Titrationsmethode (C. **1926**. I. 1462) nachweisbaren Cystins. (Journ. Biochemistry **8**. 441—57. Tokyo, Kitasato Inst.) GUGGENHEIM.

Amé Pictet und **Hans Vogel**, *Synthese der Saccharose.* (Vgl. C. **1928**. I. 1391.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. **1928**. I. 2247. Nachzutragen ist: Zur Isolierung des *γ-Fructosetetraacetats* wird das Rk.-Gemisch in W. gegossen, mit $NaHCO_3$ neutralisiert, mit Chlf. geschüttelt, Chlf.-Lsg. eingeengt, Krystalle des n. Acetats vom Sirup getrennt, aus letzterem der Rest des n. Acetats mit absol. Ä. herausgel. γ-Acetat zeigt $[\alpha]_D$ = —2,30° in Chlf., —3,27° in A., n. Acetat —83,93° in Chlf., —82,04° in A. γ-Acetat ist swl. in k., ll. in h. W., swl. in Ä., leichter in A., Chlf., unl. in PAe., schmeckt sehr bitter, entfärbt schwach w. $KMnO_4$. — Nach HELDERMANN (C. **1928**. I. 184) tritt Saccharose in 2 Modifikationen auf, die eine durch Krystallisieren aus W. oder A., die andere aus CH_3OH. Vff. haben für die erste F. 184—185°, für die zweite F. 170—171° festgestellt u. dieselbe Erscheinung bei ihrer synthet. Saccharose wiedergefunden. Handelszucker (F. 160°) ist wahrscheinlich ein Gemisch beider Formen. — Vff. haben ferner Saccharoseoctaacetat durch konz. HCl zum Gemisch der Tetraacetate der beiden Monosen hydrolysiert, das Gemisch sodann mittels P_2O_5 wieder

kondensiert u. das Prod. verseift. Sie erhielten jedoch nicht Saccharose, sondern ein neues Isomeres von F. 127°. (Helv. chim. Acta **11**. 436—42.) LINDENBAUM.

Hans Vogel, *Über ein Rhamnosan.* Wasserfreie Rhamnose wurde nach dem Verf. von PICTET unter 15—16 mm 4 Stdn. auf 150—155° erhitzt, wobei 9,5% W. entwichen. Das entstandene *Rhamnosan*, $C_6H_{10}O_4$, bildet aus A. + Ä. ein mikrokrystallin. Pulver, F. 90°, wenig hygroskop., bitter schmeckend, sll. in W., CH_3OH, A., zl. in Aceton, Pyridin, unl. in Ä., Bzl., Chlf. $[\alpha]_D^{20} = +2,50°$ in W. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in W. ergab 152. Wird durch sd. W. in 2, durch sd. verd. H_2SO_4 in 1 Stde. zu Rhamnose hydratisiert. — *Diacetat*, $C_{10}H_{14}O_6$. Mit Acetanhydrid in Pyridin (Raumtemp., 2 Stdn.). Amorph, F. 102—105°, geschmacklos, luftbeständig, unl. in k., wl. in h. W., ll. in CH_3OH, A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = +30,47°$ in Chlf. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. ergab 252. — Da Rhamnosan in seinem Verh. gegen sd. W. dem α-Glykosan gleicht, so dürfte es ebenfalls einen Äthylenoxydring enthalten, entsprechend nebenst. Formel. Das von v. LIPPMANN (C. **1925**. I. 1749) aus Wasserrosenblüten gewonnene Prod. ist offenbar das Polymere eines anderen Rhamnosans. (Helv. chim. Acta **11**. 442—44. Genf, Univ.) LINDENBAUM.



Ichiro Sakurada, *Verseifungsmechanismus der Celluloseester höherer Fettsäuren.* Es wird die Geschwindigkeit der heterogenen Verseifung der Celluloseester höherer Fettsäuren mit alkoh. Kalilauge untersucht. Außer den Monoestern wurden die Di- u. Triester, die aus Baumwollpapier mit Fettsäurechlorid in Ggw. von Pyridin dargestellt werden, u. die niedrigeren Ester, aus Alkalicellulose u. Fettsäurechlorid hergestellt, benutzt. — Die Verseifung verläuft als bimolekulare Rk. Vf. nimmt an, daß die Rk. stufenweise verläuft, es werden nicht alle Acetylgruppen auf einmal verseift: Triester ⟶ Diester ⟶ Monoester ⟶ regenerierte Cellulose. — Durch 150-maliges Schütteln in der Minute wurde die Verseifung ungefähr 1,5-mal beschleunigt. Durch Verdünnung der alkoh. Kalilauge mit W. wird die Verseifungsgeschwindigkeit stark, durch neutrales Salz schwächer verringert. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **8**. 21—41 [in Esperanto]. Lab. G. KITA.) MICHEEL.

Ichiro Sakurada, *Verseifung von Celluloseacetat durch Alkali.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Resultate der Verss. über die Verseifung der Acetylcellulose angegeben. Die Verseifung mit wss. Alkalilauge ohne Schütteln folgt bis zu 50% der Gleichung einer monomolekularen Rk.; danach verringert sich die Geschwindigkeit plötzlich. — Schüttelt man bei der Verseifung mit wss. Lauge, so wird der Ester bis zu 90% nach derselben Gleichung verseift. — Das Verseifen mit alkoh. Kalilauge ohne Schütteln (Konz.: 95%, $^3/_4 \cdot 95$, $^1/_2 \cdot 95$, $^1/_4 \cdot 95$%) erfolgt zuerst sehr schnell u. verlangsamt sich dann bedeutend. — Unter Schütteln folgt die Verseifung mit Lauge von hohem A.-Geh. wieder der Gleichung einer bimolekularen Rk. — Vf. schlägt eine Prüfung der Acetylcellulosequalität durch den Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit vor, da Acetylcellulose von verschiedenem Ursprung unter denselben Bedingungen eine verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit ergibt. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **8**. 42—53 [in Esperanto].) MICHEEL.

Ichiro Sakurada, *Über die Verseifung von Celluloseacetat durch Hydratisierung.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Herst. acetonl. Acetylcellulose durch Hydratisieren der acetonl. primären Triacetylcellulose mit Essigsäure, W. u. H_2SO_4 tritt Verseifung ein. Sie verläuft nach demselben Mechanismus wie diejenige der vorigen Mitt. mit Alkali. Die Verseifungsgeschwindigkeit läßt sich durch die Gleichung einer monomolekularen Rk. ausdrücken, wenn man annimmt, daß die Wassermenge bei der Verseifung unverändert bleibt. Danach konnte die Verseifung während der Reifung bei verschiedener Temp. berechnet werden. Das Resultat stimmte gut mit den früher vom Vf. prakt. ausgeführten Unterss. überein. Die auf Grund dieser theoret. Betrachtung u. nach der Annahme, daß Monoester u. regenerierte Cellulose acetonunl. sind, berechneten Werte stimmen mit denen anderer Forscher bei der Herst. des acetonl. Esters durch Verseifung des Triacetylesters prakt. erhaltenen Werten überein. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **8**. 54—61 [in Esperanto].) MICHEEL.

L. Ruzicka, W. Brugger, C. F. Seidel und **H. Schinz**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. X. Über die monocyclischen Diketone des 16-, 18- und 30-gliedrigen Kohlenstoffringes.* (IX. vgl. C. **1927**. II. 2452.) In vorliegender Arbeit wird geprüft, ob sich unter den Zers.-Prodd. der polymethylendicarbonsauren Th-Salze (2. Mitt.) auch solche

befinden, welche sich von 2 oder mehr Moll. Dicarbonsäure ableiten. In erster Linie kommen cycl. Diketone vom Typus I. in Betracht. Ferner sind aliphat. Ketone vom Typus II. u. analoge aus 3 usw. Moll. Dicarbonsäure denkbar. In der Tat ließen sich solche Verbb. isolieren. So wurden aus den Zers.-Prodd. des azelainsauren Th (3. Mitt.) außer ca. 25% Cyclooctanon mittels der Semicarbazone weniger als 1% *Cyclohexadecandion-(1,9)* (I., x = 7) u. Spuren eines *aliphat. Diketons* der wahrscheinlichen Formel III. isoliert. Die Konst. des ersteren Ketons ließ sich einwandfrei beweisen. Esterns liefert es bei der Red. nach Clemmensen Cyclohexadecan u. Cyclohexadecanon. Zweitens wurde das Benzylidenderiv. (IV., x = 7) durch Ozon u. CrO_3 zur Säure V. (x = 7) aufgespalten u. diese zu VI. (x = 14) reduziert. Schließlich wurde auch die gegenseitige Stellung der beiden CO durch direkte Synthese des Diketons aus dem Th-Salz der Säure VII. bewiesen, welche ihrerseits aus Azelainestersäure dargestellt wurde. — Aus den Zers.-Prodd. des sebacinsauren Th (4. Mitt.) wurde analog *Cyclooctadecandion-(1,10)* (I., x = 8) isoliert. Dieses lieferte bei der Red. Cyclooctadecan u. Cyclooctadecanon. — Schließlich wurden aus den hochsd. Anteilen von der Zers. des tetradecan-1,14-dicarbonsauren Th (2. Mitt.) *Ditetradecylketon* (II., x = 14) u. *Cyclotriakontandion-(1,16)* (I., x = 14) isoliert. Konst.-Beweis für letzteres durch oxydative Aufspaltung des Benzylidenderiv. (IV., x = 14) zur Säure V. (x = 14) u. Red. dieser zu VI. (x = 28). Durch Red. des Diketons selbst wurden *Cyclotriakontan* u. *Cyclotriakontanon* erhalten. — Der Abbau durch Ozon u. CrO_3 wurde am *Benzylidencyclopentadecanon* erprobt. Das Verf. ist der direkten CrO_3-Oxydation überlegen, da es reinere Prodd. liefert u. Diketone nur an einem CO aufzuspalten gestattet.

I. $[CH_2]_x$(—CO—)$[CH_2]_x$ (—CO—)

II. $CH_3\cdot[CH_2]_{x-1}\cdot CO\cdot[CH_2]_{x-1}\cdot CH_3$

III. $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$

$[CH_2]_x$(—CO—C:CH·C_6H_5)$\cdot[CH_2]_{x-1}$—CO— IV.

$[CH_2]_x$(—CO_2H)$\cdot CO\cdot[CH_2]_{x-1}\cdot CO_2H$ V.

$[CH_2]_x$(—CO_2H)—CO_2H VI.

$[CH_2]_7$(—CO—)$[CH_2]_7$ VII. CO_2H CO_2H

Versuche. Das wie früher erhaltene Zers.-Prod. des azelainsauren Th (aus 5 kg Azelainsäure) wurde fraktioniert dest. Die gewünschten Prodd. befinden sich in den Fraktionen 150—180° u. 180—200° (2 mm). Letztere lieferte mit Semicarbazidacetat in CH_3OH ein Semicarbazon von F. 128—130° (aus CH_3OH) u. dieses, mit Oxalsäure zerlegt, ein Keton von F. 75—76° (aus CH_3OH). Die Analysen stimmen annähernd auf ein *Diketon* $C_{23}H_{44}O_2$ (III.) u. sein *Disemicarbazon*, $C_{25}H_{50}O_2N_6$. — Obige Fraktion 150—180° lieferte in gleicher Weise ein Semicarbazon, welches nach Auskochen mit A., in dem es fast unl. ist, F. ca. 240° (Zers.) zeigt u. noch nicht ganz reines *Cyclohexadecandion-(1,9)-disemicarbazon*, $C_{18}H_{34}O_2N_6$, darstellt. Daraus mit h. konz. Oxalsäurelsg. *Cyclohexadecandion-(1,9)*, $C_{16}H_{28}O_2$ (I., x = 7), Kp.$_2$ 180°, aus CH_3OH krystallin., F. 83—84°. *Dioxim*, $C_{16}H_{30}O_2N_2$, aus A., F. 185—186°. — Red. dieses Diketons mit amalgamiertem Zn u. HCl (2 Tage kochen) ergab 2 Fraktionen: 140—180° u. 180—190° (12 mm). Erstere lieferte aus CH_3OH *Cyclohexadecan*, $C_{16}H_{32}$, Nädelchen, F. 61°. Letztere, sowie die methylalkoh. Mutterlauge gaben mit Semicarbazid nach Trennung vom $C_{16}H_{32}$ mittels PAe. *Cyclohexadecanonsemicarbazon*, $C_{17}H_{33}ON_3$, aus CH_3OH, F. 185° (vgl. 2. Mitt.). — Zur Aufspaltung wurde das cycl. Diketon mit Benzaldehyd in $NaOC_2H_5$-Lsg. zu IV. (x = 7) kondensiert (mehrere Tage), nach Entfernung des Benzaldehyds das Prod. zur völligen W.-Abspaltung mit $KHSO_4$ 1 Stde. auf 200—210° erhitzt, darauf in Eg. erst ozonisiert, dann in der Kälte mit 20%ig. wss. CrO_3-Lsg. behandelt, nach Entfernung des Eg. mit sd. 20%ig. methylalkoh. H_2SO_4 verestert u. mit Dampf dest., wobei Benzoesäureester übergeht. Zurück bleibt *7-Oxotetradecan-1,14-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{18}H_{32}O_5$, Kp.$_{0,3}$ 180—190°, Krystallpulver aus PAe., F. 45°. Daraus mit alkoh. KOH die *freie Säure*, $C_{16}H_{28}O_5$ (V., x = 7), aus Ä., F. 109—110°. Diese lieferte, nach Clemmensen reduziert (24 Stdn. unter Durchleiten von HCl), *Tetradecan-1,14-dicarbonsäure* (VI., x = 14), aus Essigester, F. 121°. — *8-Oxopentadecan-1,15-dicarbonsäure*, $C_{17}H_{30}O_5$ (VII.). Azelainestersäure mit reduziertem Fe unter Rühren 3 Stdn. auf 283—290° erhitzen, mit 20%ig. HCl kochen, mit Chlf. ausziehen, ganzes Prod. mit sd. 20%ig. methylalkoh. H_2SO_4 verestern, Ester fraktionieren. Fraktion 200—230° (1 mm) liefert aus PAe. den *Dimethylester* von VII., $C_{19}H_{34}O_5$, Blättchen, F. 57—59°. Daraus mit sd. methylalkoh. KOH die freie Säure, aus Bzl., F. 115—116° (vgl. 9. Mitt.). — Zur Herst. des Th-Salzes von VII. wird dieses in sd. A. gel., in die berechnete Menge h. 20%ig. NaOH gegossen, Lsg. in $Th(NO_3)_4$-

Lsg. eingetragen. Zers. des Th-Salzes wie üblich. Niedere Fraktion des Zers.-Prod. lieferte reichlich Azelaonsemicarbazon (F. 166°). Aus Fraktion 145—200° (1,5 mm) wurde das Disemicarbazon von I. (x = 7) erhalten.

Cyclooctadecandion-(1,10), $C_{18}H_{32}O_2$ (I., x = 8). Wurde hauptsächlich aus der Fraktion 160—180° (2 mm) von der Zers. des sebacinsauren Th als rohes Semicarbazon abgeschieden, welches mit Oxalsäure zerlegt wird. Kp.$_2$ 190—200°, Blättchen aus A., F. 96—97°. *Dioxim*, $C_{18}H_{34}O_2N_2$, aus A., F. 166—168°. *Disemicarbazon*, F. oberhalb 230° (Zers.), fast unl. — Red. des vorigen nach CLEMMENSEN ergab ein Prod. von Kp.$_2$ 165—175°. Trennung mit Semicarbazid in: 1. *Cyclooctadecan*, $C_{18}H_{36}$, Nadeln aus CH_3OH, F. 72°. Darst. eines Vergleichspräparats durch Red. von Cyclooctadecanon (2. Mitt.). 2. *Cyclooctadecanonsemicarbazon*, aus A., F. 184° (2. Mitt.). — *Benzylidencyclopentadecanon*, $C_{22}H_{32}O$. Aus dem Keton u. Benzaldehyd in $NaOCH_3$-Lsg. Nach 2 Tagen erstarrtes Gemisch, mit W. u. PAe. verarbeiten, in letzterem l. Anteil mit Dampf dest., Rückstand unter 1 mm fraktionieren, Fraktion 180—220° mit $KHSO_4$ 1 Stde. auf 200° erhitzen. Kp.$_1$ ca. 190°. Ozonisierung in Eg. (Eiskühlung), weitere Oxydation mit CrO_3 u. Veresterung ergab Benzoesäureester (mit Dampf entfernt) u. *Tridecan-1,13-dicarbonsäuredimethylester*, Kp.$_{0,5}$ 170—172°, aus CH_3OH, F. 43°. — Die hochsd. Prodd. von der Zers. des tetradecan-1,14-dicarbonsauren Th wurden unter 2 mm in die Fraktionen 175—230, 230—270 u. 270—300° zerlegt. Erste Fraktion lieferte aus Aceton *Ditetradecylketon*, $C_{29}H_{58}O$, Blättchen, F. 65—66°, Kp.$_2$ 225—230°, D.$^{70}_4$ 0,8100. Bildet kein Semicarbazon. *Oxim*, $C_{29}H_{59}ON$, Nädelchen aus CH_3OH, F. 41—42°. Daraus durch Aufkochen mit H_2SO_4 (5 : 1), Neutralisieren u. Ausziehen mit Chlf. das *Isoxim*, $C_{29}H_{59}ON$, Kp.$_2$ oberhalb 250°, aus A., F. 84°. — Aus den beiden anderen Fraktionen wurde das *Cyclotriakontandion-(1,16)-disemicarbazon* abgeschieden, nach Auskochen mit Bzl. u. Extrahieren mit sd. absol. A. F. 218—219°. Daraus mit h. 20%ig. HCl *Cyclotriakontandion-(1,16)*, $C_{30}H_{56}O_2$ (I., x = 14), Krystalle aus CH_3OH, F. 74—75°. *Dioxim*, $C_{30}H_{58}O_2N_2$, aus CH_3OH, F. 130—131°. — Der oxydative Abbau des Benzylidencyclotriakontandions-(1,16) (IV., x = 14) mit Ozon u. CrO_3 (event. auch ohne letzteres) erfolgte mit geringen Abänderungen wie oben. Erhalten: *14-Oxooctakosan-1,28-dicarbonsäure*, $C_{30}H_{56}O_5$ (V., x = 14), aus Essigester, F. 101—103°. Daraus durch Red. nach CLEMMENSEN *Octakosan-1,28-dicarbonsäure*, $C_{30}H_{58}O_4$ (VI., x = 28), aus Essigester, F. 108°, ident. mit der durch Elektrolyse der Tetradecan-1,14-dicarbonestersäure synthetisierten Säure (spätere Mitt.). Aus der Mutterlauge wurde eine Säure von F. 101—102° gewonnen, stimmend auf $C_{29}H_{56}O_4$ (?). — Red. von I. (x = 14) nach CLEMMENSEN ergab ein Prod. von Kp.$_2$ 230—270°. Trennung mit Semicarbazid in: 1. *Cyclotriakontan*, $C_{30}H_{60}$, Blättchen aus Essigester, F. 53—54°. Wird durch HJ (D. 1,96) u. P (250°, 8 Stdn.) nicht angegriffen. 2. *Cyclotriakontanonsemicarbazon*, $C_{31}H_{61}ON_3$, aus A., F. 149—150°. (Helv. chim. Acta **11**. 496—512. Genf, Lab. der Firma M. NAEF & Co., u. Utrecht, Univ.) LINDENBAUM.

Oscar L. Brady, James N. E. Day und **P. S. Allam**, *Einige Dinitroäthylbenzole.* Die Verss. sind Vorarbeiten für eine Unters. der Nitrierung von p-Äthyltoluol. — *2,6-Dinitro-4-aminoäthylbenzol.* Aus 2,4,6-Trinitroäthylbenzol mit $(NH_4)_2S$ in sd. A. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 175°. (SCHULZ u. SANDER [Ber. Dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 2634] geben 110° an.) — *2,6-Dinitroäthylbenzol*, $C_8H_8O_4N_2$. 2,6-Dinitro-4-aminoäthylbenzol wird in einem Gemisch von A. u. rauchender H_2SO_4 (20% SO_3) gel. u. mit festem $NaNO_2$ diazotiert, das Gemisch 15 Min. erhitzt, mit W. verd. u. mit Dampf dest. Tafeln aus A., F. 57,5°. Oxydation mit rauchender HNO_3 liefert 2,6-Dinitrobenzoesäure. — *2-Nitro-4-acetaminoäthylbenzol.* Äthylbenzol wird mit Salpeterschwefelsäure erst bei 50—60°, dann auf dem Wasserbad nitriert, das Dinitroprod. mit $(NH_4)_2S$ in sd. A. red., das Red.-Prod. mit Acetanhydrid gekocht. F. 111° (aus PAe.). Gibt bei Nitrierung mit Salpetersehwefelsäure *2,3-Dinitro-4-acetaminoäthylbenzol*, $C_{10}H_{11}O_5N_3$ (Nadeln aus Eg., F. 143°), neben der 2,5-Dinitroverb., bei deren Verseifung mit 45%ig. H_2SO_4 *2,5-Dinitro-4-aminoäthylbenzol*, $C_8H_9O_4N_3$, erhalten wird (rote Prismen aus A., F. 125°). — *2,3-Dinitro-4-aminoäthylbenzol*, $C_8H_9O_4N_3$. Goldgelbe Nadeln aus verd. A., F. 121,6°. Durch Diazotieren (s. o.) u. Dampfdest. der stark sauren Diazolsg. entsteht *2,3-Dinitroäthylbenzol*, $C_8H_8O_4N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 58,5°. Chromschwefelsäure oxydiert dieses zu *2,3-Dinitrobenzoesäure* (*Methylester*, $C_8H_6O_6N_2$, Tafeln aus Methanol, F. 134°). — *2,5-Dinitroäthylbenzol*, $C_8H_8O_4N_2$. Aus 2,5-Dinitro-4-aminoäthylbenzol. Gelblichweiße Krystalle aus verd. A., F. 59,5°. Oxydation liefert 2,5-Dinitrobenzoesäure. — *3,5-Dinitro-4-aminoäthylbenzol*, Darst. nach PAUCKSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 769 [1884]), liefert durch Diazotieren u. Kochen mit A. *3,5-Dinitroäthylbenzol*,

$C_8H_8O_4N_2$, gelbe Tafeln aus PAe., F. 41°. Oxydation gibt 3,5-Dinitrobenzoesäure. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 978—82. London, Ralph Forster Lab.) OSTERTAG.

George H. Coleman und **C. R. Hauser**, *Die Bildung primärer Amine aus Grignardreagenzien und Monochloramin.* Bei der Einw. von Monochloramin auf Grignardreagenzien entstehen prim. Amine u. NH_3. Die Ausbeute hängt davon ab, ob Chloride, Bromide oder Jodide verwendet werden. Bei RMgX ist die Ausbeute an Amin bei gleichem R am größten, wenn X = Cl ist, am kleinsten dagegen, wenn X = J ist. Ist X = Br, so liegt die Ausbeute zwischen Cl u. J. Der Gehalt an NH_3 wächst mit sinkender Aminausbeute an. Die Grignardreagenzien wurden in gewöhnlicher Weise in Ä. hergestellt. Auch das Monochloramin (NH_2Cl) wurde in Ä. unter Modifizierung der Methode von MARCKWALD u. WILLE (C. **1923**. III. 288) dargestellt. Die Rk. zwischen dem Grignardreagens u. NH_2Cl geht selbst bei 0° schnell vor sich. Angenommen wird folgender Rk.-Verlauf:

$$RMgX + NH_2Cl = RNH_2 + MgXCl \quad (1),$$
$$RMgX + NH_2Cl = RCl + MgXNH_2 \quad (2).$$

Bei Grignardreagenzien der niederen Alkylhalide wurden die entsprechenden KW-stoffgase entwickelt; entsprechend der sek. Rk. des Überschusses an Grignardreagens mit den Prodd. Mit *Benzyl-MgCl* wurden die größten Ausbeuten an Amin erhalten u. mit *Phenyl-MgJ* die kleinsten. Wird NH_3 nach Rk. 2 gebildet, so sollte das entsprechende Chlorid auftreten. Mit Phenyl-MgJ, bei dem am meisten NH_3 gebildet wird, wäre eine äquivalente Menge *Chlorbenzol* zu erwarten. Chlorbenzol konnte tatsächlich isoliert werden. Sek. u. tert. Amine wurden nicht aufgefunden.

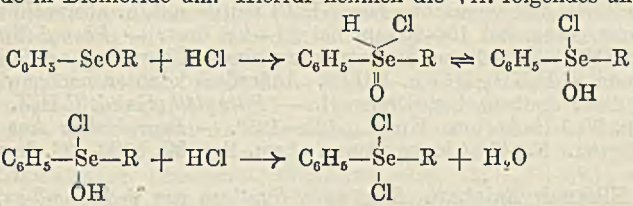
Versuche. *Monochloramin*, NaOCl, aus 2-n. NaOH u. der berechneten Menge Cl_2, wurde mit NH_4OH gemischt. Das NH_2Cl wurde mit Ä. ausgeschüttelt oder zur Erzielung konz. Lsgg. bei 15—25 mm bei 30—40° dest. — *Phenyl-MgJ* u. *NH_2Cl*. 120 mg Mol. NH_2Cl in 300 ccm Ä. wurden zu einem Überschuß an Grignardreagens gegeben. Prodd. $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ u. NH_4Cl. Außerdem konnten nachgewiesen werden: Chlorbenzol, Bzl., Jodbenzol u. Diphenyl. — *Phenyläthyljodid*, C_8H_9J. Aus *Phenyläthylchlorid* u. NaJ in Aceton. $Kp._{18-20}$ 125—128°. — *Benzyljodid*. Aus *Benzylchlorid* u. NaJ in Aceton. F. 24°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1193—96. Iowa City, Iowa Univ.) KINDSCHER.

Isidore Elkanah Balaban, *Eine neue Synthese von 4-Amino-3-oxyphenylarsinsäure.* Darst. erfolgt leicht vom m-Chloracetanilid aus über 4- u. 6-Nitro-3-chloracetanilid, 3-Chlor-4-nitroanilin, 3-Chlor-4-nitrophenylarsinsäure, u. 4-Nitro-3-oxyphenylarsinsäure. — *3-Chlor-6-nitrophenylarsinsäure* geht mit Alkali in p-Nitrophenol über. — Verss. aus *2,3-Dinitro-4-aminophenol*, *2,4-Dinitro-3-aminophenol* u. *4-Aminobrenzcatechin* nach BART-SCHMIDT Arsinsäuren darzustellen, waren erfolglos.

3-Chlor-4-nitrophenylarsinsäure, $C_6H_5O_5NClAs$. Aus diazotiertem 3-Chlor-4-nitroanilin mit Kupferarsenitlsg. Schwach gelbe Prismen aus Eg. Zers. bei 200°. Wl. in k. W., l. in A., Ba-Salz, prismat. Stäbchen. — *4-Nitro-3-oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_6O_6NAs$. Aus 3-Chlor-4-nitrophenylarsinsäure mit sd. 4-n. NaOH. Schwach gelbe Nadeln aus Eg. Wl. in W., ll. in A. Mg-Salz, mikrokrystallin, Ba-Salz, Stäbchen. Red. mit Glucose liefert *4-Amino-3-oxyphenylarsinsäure*, Prismen aus 2-n. Eg. Nach Verss. an mit Trypanosoma equiperdum infizierten Mäusen ist die letale Dosis *T* 2,0 mg/g (intravenös u. subcutan) bzw. 6,0 mg/g (oral); der chemotherapeut. Quotient *c/T* 1 : 3 bzw. 1 : 15. — *4-Acetamino-3-oxyphenylarsinsäure.* Fast farblose Tafeln. Fast unl. in h. W., A., swl. in 50%ig., ll. in k. 80%ig. Ameisensäure. Na-Salz, Nadeln aus A. *T*: 1,0 mg/g (intravenös u. oral) bzw. 0,5 mg/g (subcutan); *c/T*: 1 : 2 bis 1 : 2,5 bzw. 1 : 1. — Darst. der folgenden Arsenobenzole nach BERTHEIM (Chem.-Ztg. **38**. 756 [1914]). — *4-Amino-4'-acetamino-3,3'-dioxyarsenobenzol*, $C_{14}H_{14}O_3N_2As_2$. Gibt ein ll. Hydrochlorid. *T* = 4,0 mg/g (oral), *c/T* = 1 : 80. — *3,4'-Diamino-4,3'-dioxyarsenobenzol*, $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$. Gibt ein ll. Hydrochlorid. *T* = 2,0 mg, *c/T* = 1 : 20. — *4,4'-Diacetamino-3,3'-dioxyarsenobenzol*, $C_{16}H_{16}O_4N_2As_2$. *T* = 8,0 mg/g, *c/T* = 1 : 80. — *3,4'-Diacetamino-4,3'-dioxyarsenobenzol*, $C_{16}H_{16}O_4N_2As$. *T* = 10,0 mg/g, *c/T* = 1 : 50. — *2-Nitro-4-acetamino-3-oxyphenylarsinsäure.* Rote Prismen aus sd. W. Wl. in Eg. Ca-Salz, Nadeln. — *2-Nitro-4-amino-3-oxyphenylarsinsäure.* Rote Tafeln aus W.; geht bei 100° in ein braunes *Monohydrat*, $C_6H_7O_6N_2As + H_2O$ über; dieses gibt bei 110° das W. nicht ab. Ll. in A., zll. in Eg. — *2-Amino-4-acetamino-3-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_{11}O_5N_2As$. Aus 2-Nitro-4-acetamino-3-oxyphenylarsinsäure mit $FeSO_4$ bei 30°. Prismen aus W. L. in 22 Tln. sd. W., ll. in k. 80%ig. Ameisensäure, zll. in Eg., fast unl. in A., l. in überschüssiger 2-n. HCl. Ca-Salz, mikrokrystallin. Gibt mit HNO_2 ein unl. *Diazooxyd* (gelbe, vier-

seitige Tafeln, kuppelt nicht mit β-Naphthol). — *2,4-Diacetamino-3-oxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{13}O_6N_2As$. Nadeln aus 2-n. Eg. — *3-Chlor-6-nitrophenylarsinsäure*, $C_6H_5O_5NClAs$. Aus 3-Chlor-6-nitroanilin nach BART-SCHMIDT. Stäbchen aus W. Sintert bei 240°, F. 250°. Swl. in Eg., l. in h. A. Gibt mit $FeSO_4$ *3-Chlor-6-aminophenylarsinsäure*, Prismen aus W. Zll. in W., ll. in 80%ig. Ameisensäure, wl. in A., Eg. L. in konz. HCl. Diazotierbar. Ca-Salz, Nadeln. — *3-Chlor-6-acetaminophenylarsinsäure*, $C_8H_9O_4NClAs$. Prismen aus W. L. in 15 Tln. W., zll. in Eg., fast unl. in A. Mg-Salz, mikrokrystallin. — *6-Glycinamid-3-chlorphenylarsinsäure*, $C_8H_{10}O_4N_2ClAs$. Aus 3-Chlor-6-aminophenylarsinsäure u. Chloracetamid. Nadeln aus W., F. 195° (Zers.). L. in 30 Tln. sd. W., zll. in Eg., ll. in A. Mg-Salz, mikrokrystallin., Ca-Salz, Tafeln. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 809—13. Wandsworth, Lab. von May & Baker Ltd.) OSTERTAG.

Duncan Graham Foster und **Stanley F. Brown**, *Organische Selenverbindungen. Einige Derivate der aromatischen Selenäther.* (Vgl. C. **1924**. II. 1685.) Der Unterschied zwischen den aromat. Selenoäthern u. den entsprechenden Schwefelverbb. besteht im stärker bas. Charakter des oxydierten Se, welcher sich durch die Neigung zur Bldg. lockerer Additionsprodd. u. der Tendenz der Substanzen zu erkennen gibt, im hexavalenten eher als im tetravalenten Zustand zu bestehen. Vff. studierten die Bldg. einer Reihe von Selenoxyden u. stellten die Hydronitrate einiger derselben her $\left(C_6H_5-\overset{H}{\underset{O}{S}}-\overset{NO_3}{\underset{R}{}}\right)$. Das Se ist in diesen Verbb. 6-wertig u. eine weitere Oxydation ist nicht möglich. Chlorwasserstoffsäure bildet keine Additionsprodd., sondern wandelt die Selenoxyde in Dichloride um. Hierfür nehmen die Vff. folgendes an:



Versuche. *Selenophenol*, C_6H_5SeH. Durch Behandeln von Phenyl-MgBr mit Se u. Zers. des Prod. mit k. HCl. Daneben entsteht *Diphenyldiselenid* u. *Diphenylselenid*. — *Phenylmethylselenoäther*, $C_6H_5SeCH_3$. Darst. nach POPE u. NEVILLE (Journ. chem. Soc., London **81** [1902]. 1553). Kp. 214—216°. — *Phenylisoamylselenoäther*. Aus Selenophenol in NaOH, A. u. *Isoamylbromid*. Kp.$_3$ 105°. — *Diphenylselenoäther*. Darst. analog vorst. Verb. in Butylalkohol. Kp. 303°. — *Diphenylselenoxyd*, $(C_6H_5)_2SeO$. Aus Diphenylselendichlorid u. NaOH nach KRAFFT u. VORSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26** [1893]. 2818) oder aus Diphenylselenoxydhydronitrat. F. 106—108°, aus Bzl. — *Phenylmethylselenoxydhydronitrat*. Aus dem Selenoäther u. rauchender HNO_3. Weiße Blättchen oder Nadeln. F. 97°. — *Phenyläthylselenoxydhydronitrat*. Darst. analog vorst. Verb. Farbloses Öl. — *Phenylisoamylselenoxydhydronitrat*. Farbloses Öl. Zersetzt sich ebenso wie die Methyl- u. Äthylverb. beim Erhitzen oberhalb 100° unter NO_2-Entw. u. Bldg. von Diphenyldiselenid (F. 63°). — *Diphenylselenoxydhydronitrat*. Weiße Nadeln. — Werden diese Hydronitrate in wss. Lsg. mit Na_2CO_3 behandelt, so wird 1 Mol. Carbonat aufgenommen, CO_2 wird entwickelt u. beim Verdampfen zur Trockne u. Extraktion mit A. oder Bzl. werden Öle erhalten, welche unzweifelhaft die Selenoxyde C_6H_5SeOR darstellen, die aber zu wenig l. sind u. sich zu leicht zers., als daß sie gereinigt werden könnten. Werden die Öle mit konz. HCl behandelt, so entstehen weiße, aus Bzl., A. oder Ä. krystallisierbare Dichloride. — *Phenylmethylselendichlorid*, F. 122° unter Zers. — *Phenyläthylselendichlorid*, F. 64—65°. — *Phenylisoamylselendichlorid*, F. 80°. — *Diphenylselendichlorid*, F. 142° unter Zers. Die Verb. wurde auch aus Diphenylselenid über das Diphenylselenoxydhydronitrat u. das Diphenylselenoxyd mit HCl erhalten. — Wurde Methylphenyl-, Äthylphenyl-, Isoamylphenyl- u. Diphenylselenid in Eg. bei Zimmertemp. mit $KMnO_4$ oxydiert, so konnte nur bei der Diphenylverb. ein Selenoxyd erhalten werden. Wurden die Rk.-Gemische in Eis gekühlt u. mit HCl gesätt., so entstanden die Dichloride. Dieselben Verbb. entstanden, wenn Methyl- u. Phenylselenoäther in Ä. mit Chlor behandelt wurden. Die Äthyl- u. Isoamylderivv. zers. sich aber bei Einw. von Chlor. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1182—88. Annandale-on-Hudson [N. Y.].) KINDSCHER.

A. E. Wood und **Ellis G. Travis**, *Darstellung aliphatischer und aromatischer Sulfone mit Natriumhypochlorit.* Vff. studierten die Wrkg. von Na-Hypochloritlsgg. auf *Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Heptyl-, Phenyl-* u. *Benzylsulfid*, u. zwar wurden Lsgg. verschiedener Alkalität verwendet. Es ergab sich, daß die oxydierende Wrkg. von der Alkalität der NaClO-Lsg. u. der Art u. dem Mol.-Gew. des organ. Sulfids abhängt. Mit Lsgg. niederer Alkalität (ca. 0,2% freies NaOH) wurden Äthyl- u. *n*-Propylsulfid leicht u. vollständig in die entsprechenden Sulfone übergeführt; Butyl-, Phenyl- u. Benzylsulfid wurden weniger leicht oxydiert u Heptylsulfid war am wenigsten reaktionsfähig u. wurde hauptsächlich in das Sulfoxyd verwandelt. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1226—28. Clinton, Mississippi, Coll.) Kindscher.

F. F. Blicke und **F. D. Smith**, *Die Darstellung von p-Jodanisol.* Vff. modifizierten die Methode von Brenans (Bull. Soc. chim. France [3] **25** [1901]. 819), indem sie *Anisol* mit Jod in Ggw. von Quecksilberoxyd reagieren ließen, als Lösungsm. aber CCl_4 verwendeten. Auch zeigte es sich, daß nur die Hälfte der von Brenans benutzten Jodmenge erforderlich ist u. erhöhte Temp. (50—60°) die Rk. günstig beeinflußt. Ausbeute 73%, F. 49—52°. Wurde die Rk. bei Zimmertemp. durchgeführt, so war die Ausbeute nur 57%. Jod wird in Ggw. von H_2O rasch durch Quecksilberoxyd entfärbt, mittels einer solchen Lsg. konnte aber kein Jodanisol erhalten werden. Daher ist die Entfernung des bei der Darst. des Jodanisols gebildeten H_2O wünschenswert. Wurde das W. nicht mittels eines Luftstroms entfernt, so wurde neben *Quecksilberjodid* auch *-jodat* gebildet, das der Zers. des unbeständigen Hg-Hypojodit entstammt. Anisol reagierte nicht mit Jod, wenn das Hg-Oxyd durch Pb- oder Ca-Oxyd ersetzt wurde. Jodmonochlorid reagiert kräftig mit Anisol, es scheint aber ein komplexes Gemisch von Jod- u. Chlorsubstitutionsprodd. des Anisols gebildet zu werden. Durch die Rk. von KJ mit diazotiertem *p-Anidin* können 75—80% reinen *p*-Jodanisols erhalten werden. Seine Darst. nach folgendem Schema ist nicht geeignet, da das Endprod. aus einem Gemisch von Anisol, *o-* u. *p*-Jodanisol u. *Dijodanisol* besteht:

$$CH_3OC_6H_5 + Hg(OCOCH_3)_2 = CH_3OC_6H_4 \cdot HgOCOCH_3 + CH_3COOH,$$
$$CH_3OC_6H_4 \cdot HgOCOCH_3 + NaCl = CH_3OC_6H_4HgCl + CH_3COONa,$$
$$CH_3OC_6H_4HgCl + J_2 = CH_3OC_6H_4J + HgJCl.$$

(Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1229—31. Michigan, Univ.) Kindscher.

Richard de Capeller, *Untersuchungen in der Gruppe der künstlichen Moschusse.* II. *Bemerkungen zur Eliminierung von Seitenketten bei der Nitrierung aromatischer Verbindungen.* (I. vgl. C. **1928**. I. 1392.) Barbier (C. **1928**. I. 1397) erhielt bei der Nitrierung des 2-tert.-Butyl-m-kresolmethyläthers als Nebenprod. einen *Dinitro-m-kresolmethyläther* von F. 101°, von dem er annimmt, daß er die Konst. $C_6H_2(CH_3)^1(OCH_3)^3(NO_2)_2^{2,6}$ besitzt. Derselben Verb. ist Vf. im Laufe seiner Unterss. begegnet, u. er konnte beweisen, daß sie die Konst. $C_6H_2(CH_3)^1(OCH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}$ besitzt, indem er durch Austausch des OCH_3 gegen NH_2 (mittels NH_4OH unter Druck bei 100°) das bekannte 4,6-Dinitro-3-aminotoluol (F. 193°) erhielt. Übrigens sind die beiden anderen möglichen Isomeren, 2,6- u. 2,4-Dinitro-m-kresolmethyläther, bekannt (vgl. Drew, C. **1921**. I. 616, u. Gornall u. Robinson, C. **1926**. II. 2712). Es ist bemerkenswert, daß hier das tert.-C_4H_9 o h n e Austausch gegen NO_2 eliminiert wird. Vf. führt einige andere Beispiele dieser Art an. (Helv. chim. Acta **11**. 426—27. Genf, Univ.) Lindenbaum.

K. W. Rosenmund und **H. Schindler**, *Über die katalytische Reduktion von Mandelsäuren.* Rosenmund u. Heise (vgl. C. **1921**. III. 1279) hatten gefunden, daß Ester des Benzylalkohols bei Behandlung mit H in Ggw. von Pd in Toluol u. die entsprechende Säure gespalten werden. Da bei Estern anderer Alkohole eine derartige Spaltung ausblieb, nehmen Vff. als Ursache für den Reaktionsverlauf beim Benzylalkohol die unmittelbare Nachbarschaft des negativen Phenylrestes zur Carbinolgruppe an. Bestätigt wurde diese Ansicht durch Verss. bei acylierten Mandelsäuren, die als Derivv. des Benzylalkohols aufgefaßt werden können. So gab *O-Acetyl-mandelsäure*, bzw. deren *p-Methoxy-*, *o-Chlor-* oder *o-Oxy*-Deriv. neben Essigsäure *Phenylessigsäure* bzw. die entsprechenden Derivv.

V e r s u c h e. *Phenylessigsäure*, aus O-Acetyl-mandelsäure in Xylol, Cumol oder Tetralin bei Siedetemp. des Lösungsm. in Ggw. von Palladium-bariumsulfat hydriert, F. 76°. Entsprechend wurden erhalten: *p-Methoxyphenylessigsäure* aus O-Acetyl-p-methoxymandelsäure, F. 85—86°; *o-Chlor-phenylessigsäure*, aus O-Acetyl-o-chlormandelsäure (F. 50°), F. 137°; *o-Oxy-phenylessigsäure* aus o-Acetoxy-O-acetyl-mandelsäure, F. 137°. Daneben entsteht Acetaldehyd. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**. 281—83.) Rakow.

Richard Willstätter, Franz Seitz und **Erwin Bumm**, *Zur Methode der Hydrierung mit Natriumamalgam.* I. Theorie der Amalgamwrkg. Bisher glaubte man, daß bei der Hydrierung durch Na-Amalgam dieses durch W. zers. werde u. der Wasserstoff in statu nascendi sich an reaktionsfähige Atomgruppen organ. Verbb. anlagere. Hiermit nicht vereinbar ist es aber, daß die verhältnismäßig gesätt. u. permanganatbeständigen Säuren der Benzolreihe durch Na-Amalgam leicht, die Dihydro- u. Tetrahydrosäuren dagegen mit ihrer olefin. Natur u. ihrer Unbeständigkeit gegen Permanganat entweder gar nicht, oder nur äußerst langsam hydriert werden. Gegenüber Wasserstoff, der durch Katalysatoren aktiviert ist, sind aber die Dihydro- u. Tetrahydroverbb. wirklich ungesätt. Quantitative Messungen, insbesondere die Best. des Ausnutzungskoeffizienten, d. h. des Verhältnisses zwischen dem addierten u. dem gesamten entbundenen Wasserstoff, zeigen, daß reines Na-Amalgam auf viele aromat. u. olefin. Verbb. sehr rasch u. mit sehr hoher Wasserstoffausnutzung wirkt, aber gar nicht merklich mit W. reagiert. Vff. nehmen daher zur Erklärung der Red. einer organ. Verb. durch Na-Amalgam an, daß zunächst Addition von Na an die Orte von Partialaffinität des Mol. u. dann Ersatz dieser Na-Atome durch Wasserstoff bei der Einw. von W. erfolgt (s. auch die Arbeiten von W. SCHLENK). Auch die Reaktionsfähigkeit des Amalgams gegen O u. CO_2 ist nicht als Wrkg. entbundenen Wasserstoffs zu verstehen, sondern beruht auf einer direkten Einw. des Na. Das entstehende Alkali oder im Falle der Neutralisation die zunehmende Salzkonz. können den Verlauf der Red. stören, ja sogar die H-Ausbeute bis zum Stehenbleiben der Rk. sinken lassen; Vff. messen daher die p_H-Abhängigkeit der Red.

Zur Kenntnis des Natriumamalgams. Der Ausnutzungskoeffizient wird durch Verunreinigungen des Amalgams herabgedrückt, weil diese die Zers. durch W. unter Entw. von H katalyt. beschleunigen, also eine Rk., die mit der Addition der Na-Atome an ungesätt. Atomgruppen konkurriert. Auf die Reinheit des Amalgams legen Vff. daher besonderen Wert u. bringen nach einem geschichtlichen Überblick über die verschiedenen Herst.-Methoden in einer Tabelle die Zers.-Geschwindigkeiten verschiedener Sorten 0,5%ig. Amalgams durch W.; es folgt eine genaue Vorschrift für die Darst. von reinem Amalgam durch Eintragen von chem. reinem Na in chem. reines Hg unter Vermeidung metallener Gefäße u. Messer u. unter Ausschluß von Luft. Durch Zumischung von fremden Metallen im Verhältnis 1 : 1000 erhalten sie Legierungen, die sämtlich auf die Wasserzers. beschleunigend einwirken (besonders Pb u. Sn). Auch ein Luftgeh. u. Verunreinigungen des W. wirken beschleunigend.

Quantitative Best. der Wasserstoffaufnahme bei Hydrierung mit Amalgam. Der gesamte entbundene Wasserstoff wird durch Titration der entstandenen NaOH, der nicht addierte Wasserstoff durch Verbrennung u. Wägung des W. bestimmt; der addierte Wasserstoff ergibt sich dann aus der Differenz. Die Hydrierung muß zur Erzielung genauer Ergebnisse unter Ausschluß von O_2 u. CO_2 in indifferenter Atmosphäre erfolgen. Eine andere Methode besteht darin, die Zahl der noch vorhandenen Doppelbindungen im Endprod. der Red. mit Na-Amalgam durch Perhydrierung mit Pt-Mohr u. H oder einfacher durch Br-Addition zu bestimmen. — Hydrierung von Δ^2- u. Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure mit reinem Amalgam bei annähernd konstantem p_H. Zur Hydrierung der Δ^2-Säure wurde 0,001 Mol. Natriumsalz mit 20 ccm sauerstofffreiem W. u. 10 ccm 0,5%ig. Amalgam reduziert; zu Beginn der Einw. erfolgte Hydrierung mit Ausnutzung von 78—88% des H; nach kurzer Zeit blieb die Hydrierung aber stehen u. die Ausnutzung sank daher. Durch Pufferung mit sekundärem Na-Phosphat u. Glykokoll-NaOH ließ sich die p_H-Konz. annähernd zwischen 10,5 u. 12,5 konstant halten; die H-Ausnutzung wird hierbei zwar ungünstiger, aber die Ausbeute an Hexahydrosäure steigt auf 39—53%. Die Δ^1-Säure ist unter den gleichen Bedingungen auch hydrierbar, aber nur mit viel geringerer Ausbeute. — Hydrierung von Terephthalsäure mit reinem Amalgam bei konstantem p_H. Bei Anwendung reinsten Amalgams wird *terephthalsaures Na* zu einem Gemisch von Δ^2-Tetrahydrosäure mit wenig $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure reduziert; zur Trennung des Säuregemisches wurde die $\Delta^{2,5}$-Säure durch Erwärmen ihrer wss. Lsg. in die wl. $\Delta^{1,5}$-Säure umgelagert, u. letztere u. die Δ^2-Tetrahydrosäure durch ihre Dimethylester identifiziert. Ganz anders verläuft die Red. bei Ggw. von Puffern; hierbei entsteht ein Gemisch von *p-Toluylsäure*, *Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure* u. *$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephthalsäure*; bei $p_H = 9$—9,8 erhält man die beste Ausbeute an p-Toluylsäure (50%). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 871 bis 886.) AMMERLAHN.

Mary M. Rising und **Tsoh-Wu Zee**, *Phenyläthylmalonsäuremethylester. Eine neue Methode der Synthese.* (Vgl. C. **1927**. I. 2191.) Vff. benutzten zur Synthese folgende Rkk.:

$(C_6H_5)CH_2CN + NH_2Na + C_2H_5J \longrightarrow (C_6H_5)(C_2H_5)CHCN + NaJ + NH_3$,
$(C_6H_5)(C_2H_5)CHCN + CH_3OH + HCl \longrightarrow (C_6H_5)(C_2H_5)CHC(=NH_2Cl)(OCH_3)$,
$(C_6H_5)(C_2H_5)CHC(=NH_2Cl)(OCH_3) + HOH \longrightarrow (C_6H_5)(C_2H_5)CH(CO_2CH_3) + NH_4Cl$,
$2\,(C_6H_5)(C_2H_5)CH(CO_2CH_3) + Na \longrightarrow 2\,(C_6H_5)(C_2H_5)C{=}C(OCH_3)(ONa) + H_2$,
$(C_6H_5)(C_2H_5)C{=}C(OCH_3)(ONa) \rightleftharpoons (C_6H_5)(C_2H_5)C(CO_2CH_3)Na$,
$(C_6H_5)(C_2H_5)C(CO_2CH_3)Na + ClCO_2CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)(C_2H_5)C(CO_2CH_3)_2 + NaCl$.

Die Ausbeute an Phenyläthylmalonsäuremethylester betrug auf Phenylacetonitril bezogen, 43,1%.

Versuche. *α-Phenylbutyronitril.* Aus reinstem *Phenylacetonitril* u. Na-Amid nach BODROUX u. TABOURY (Bull. Soc. chim. France [7] **4** [1910]. 666). Ausbeute 87,4%. Kp.$_{16}$ 114—115°. — *α-Phenylbuttersäuremethyliminoesterhydrochlorid*, $C_{11}H_{16}ONCl$. Aus vorst. Verb. u. absol. Methanol in absol. Ä. (+ HCl). F. 92°. Zersetzt sich beim Stehen. Ausbeute 76,9%. — *α-Phenylbuttersäuremethylester*, $C_{11}H_{14}O_2$. Durch Hydrolyse vorst. Verb. Weiße Nadeln, F. 77—78°. Liefert bei der Hydrolyse *α-Phenylbuttersäure* (F. 43°). Ausbeute 90,3%. — *α-Na-α-Phenylbuttersäuremethylester*, $C_{11}H_{13}O_2Na$. Aus vorst. Methylester u. Na in trockenem Ä. Ausbeute 86,9%. Liefert mit W. oder Säuren das Ausgangsmaterial zurück. — *Phenyläthylmalonsäuremethylester.* Aus vorst. Na-Verb. u. *Chlorameisensäureester* in Ä. Weiße Blättchen, F. 39—40°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1208—13. Chicago [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

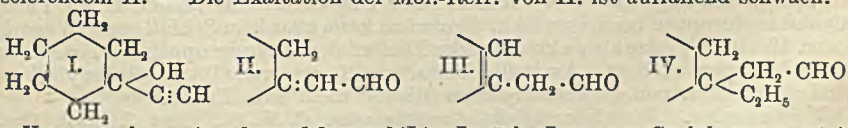
H. Rupe, W. Messner und **E. Kambli**, *Aldehyde aus Acetylencarbinolen. I. Cyclohexylidenacetaldehyd.* Die von RUPE u. KAMBLI (C. **1926**. II. 1024) kurz beschriebene Umlagerung von *Acetylencarbinolen* in ungesätt. Aldehyde ist eine allgemein gültige Rk., welche am besten mit cycl. Carbinolen gelingt, aber auch bei aliphat. Carbinolen gute Ausbeuten gibt. Der Rk.-Verlauf wird mit Anlagerung u. Wiederabspaltung von H_2O erklärt (R u. R′ = beliebige Radikale oder auch Ringglieder):

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}OH\\C{:}CH\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}OH\\CH{:}CH\cdot OH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C{:}C{:}CH\cdot OH \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C{:}CH\cdot CHO.$$

Da bei der Umlagerung von Carbinolen aus aliphat. u. fettaromat. Ketonen hauptsächlich *β,γ*-ungesätt. Aldehyde entstehen, kommt hier auch folgendes Schema in Betracht:

$$\begin{matrix}R\cdot CH_2\\R'\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}OH\\C{:}CH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}R\cdot CH\\R'\end{matrix}\!>\!C\cdot C{:}CH \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix}R\cdot CH\\R'\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_2\cdot CHO.$$

Bei cycl. Carbinolen ist ein solcher Verlauf, obwohl auch denkbar, noch nicht beobachtet worden. — Vorliegende Arbeit betrifft den durch Umlagerung des *Acetylencyclohexanols* (I.) (aus Cyclohexanon) gebildeten Aldehyd, für welchen außer Formel II. eines *Cyclohexylidenacetaldehyds* auch Formel III. in Frage kommen konnte. Es ist nicht gelungen, den Aldehyd mit Ag_2O, Ozon, $KMnO_4$, CrO_3 oder H_2O_2 zur zugehörigen (bekannten) Säure zu oxydieren, da sich immer nur Adipinsäure fassen ließ. Diese kann aus II. u. III. entstehen, da aus I. zuerst gebildetes Cyclohexanon unter gleichen Bedingungen ebenfalls Adipinsäure liefert. Da das Aldoxim nicht in das Nitril übergeführt werden konnte, gelang die Darst. der Säure auch auf diesem Wege nicht. Schließlich gab die Umsetzung des Aldehyds mit C_2H_5MgBr Aufschluß, indem dabei außer dem sek. Alkohol auch der Aldehyd IV. erhalten wurde, welcher nur aus II. durch 1,4-Addition, nicht aber aus III. entstanden sein kann. — Die Doppelbindung in II. ist ohne Angriff der Aldehydgruppe hydrierbar, sowohl katalyt. als auch mit nascierendem H. — Die Exaltation der Mol.-Refr. von II. ist auffallend schwach.



Versuche. *Acetylencyclohexanol* (I.). In äth. Lsg. von Cyclohexanonnatrium (mit NH_2Na hergestellt) unter Eiskühlung u. Schütteln C_2H_2 unter Druck einleiten bis zum Überdruck von ½ at, nach 12 Stdn. auf Eis gießen, Säure zugeben, Ä. entfernen, mit Bisulfit schütteln, nach weiterer Reinigung in Ä. mit Dampf dest. Kp.$_{12}$ 74 bis 76°, von starkem Pfefferminzgeruch, in der Kälte zu seidigen, leicht sublimierenden Nadeln erstarrend. Ausbeute 45—55%. — *Acetat*, $C_{10}H_{14}O_2$, Kp.$_{10}$ 87°, terpenartig riechend, leicht verseifbar, gut zur Reinigung von I. geeignet. — *γ-Glykol* $C_5H_{10}{>}C(OH)\cdot$

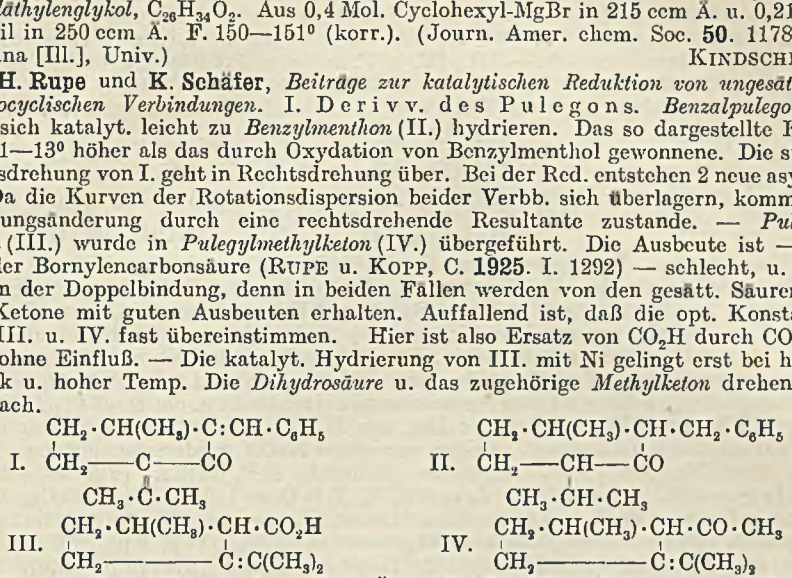
$C:C\cdot C(OH) > C_5H_{10}$. Bleibt bei der Dampfdest. von I. zurück. Nach Reinigung über das Diacetat Nadeln oder salmiakähnliche Krystalle, F. 109—110°. — *Diacetat*, $C_{18}H_{26}O_4$, gelbliche krümelige M. aus verd. A. (auf —15° abkühlen), F. 46—47°. — *Cyclohexylidenacetaldehyd*, $C_8H_{12}O$ (II.). I. mit 8—9 Teilen 86%ig. Ameisensäure $2^1/_2$ Stdn. kochen (bei 103° spontane Rk.), Säure unter 45—55 mm zu $^2/_3$ abdest. (wieder verwendbar), Rest nach Neutralisieren mit Dampf übertreiben. Nach Reinigung über das Semicarbazon u. nochmaliger Dampfdest. schwach gelbliches, etwas stechend nach Benzaldehyd riechendes Öl, Kp.$_{12}$ 84—85°, D.$^{20}_4$ 0,9694, n_D^{20} = 1,490 81, E Σ für D = +0,46, für $\beta-\alpha$ = +25,7%. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}ON_3$, salmiakähnliche Krystalle aus A., F. 214—215°. Durch fraktionierte Krystallisation wurde völlige Einheitlichkeit (folglich auch von II. selbst) festgestellt. — *Oxim*, $C_8H_{13}ON$, monokline Nadeln, F. 61—62°, ll. in verd. HCl. Liefert mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat kein Nitril, sondern das *Acetat*, $C_{10}H_{15}O_2N$, Kp.$_{12}$ 145—147°. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{18}N_2$, krümelige gelbe M. aus A., an der Luft bald in tiefrotes Öl übergehend. — *Cyclohexylacetaldehyd*, $C_8H_{14}O$. 1. Durch Hydrieren von II. in wss. A. + Ni-Katalysator. 2. Aus II. mit Zinkstaub in sd. 50%ig. Essigsäure. Nach Dampfdest. u. Reinigung über das Semicarbazon dünnes, cineolartig riechendes Öl, Kp.$_{12}$ 69°, D.$^{20}_4$ 0,9187, n_D^{20} = 1,452 73, E Σ für D = +0,11, für $\beta-\alpha$ = +0,7%. — *Semicarbazon*, $C_9H_{17}ON_3$, krystallin., F. 171—172°. — *Verb.* $C_6H_{10}O$, H_2O_2. Durch Versetzen von Cyclohexanon mit 30%ig. Perhydrol bis zur klaren Lsg. (etwas mehr als gleiches Vol.), nach Abkühlen impfen. Seidige Nädelchen. — *Äthylcyclohexylacetaldehyd*, $C_{10}H_{18}O$ (IV.). Aus II. u. C_2H_5MgBr unter Eiskühlung, nach 12 Stdn. noch kurz erwärmen usw. Rohprod. (Kp.$_{12}$ 85—105°) mit Semicarbazid behandeln, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}ON_3$, krystallin. aus verd. Aceton, F. 171 bis 172°, mit Oxalsäure im Dampfstrom zerlegen. Kp.$_{10}$ 84—85°, pfefferminzartig riechend. — *Cyclohexylidenmethyläthylcarbinol*, $C_5H_{10} > C:CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. Filtrat des vorigen Semicarbazons mit Dampf dest. Kp.$_{12}$ 96—97°, pfefferminzartig riechend. Das in Pyridin dargestellte *Benzoat* ist ein würzig riechendes, nicht unzers. sd. Öl. — *Cyclohexylidenbuten-(2)*, $C_5H_{10} > C:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (?). Aus vorigem mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat (1 Stde.), nach Neutralisieren mit Dampf dest. Dünnes, fast geruchloses Öl, Kp.$_{12}$ 77—78°, nicht völlig rein erhalten. (Helv. chim. Acta **11**. 449—62. Basel, Univ.) Lindenbaum.

Chester G. Gauerke und **C. S. Marvel**, *Die Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf Derivate der Oxalsäure.* Das Hauptprod. der Einw. von Cyclohexyl-MgBr auf *Oxalsäureäthylester* ist *Dicyclohexylglykolsäureäthylester*. Daneben wurden nur kleine Mengen *Tetracyclohexyläthylenglykol* erhalten, selbst wenn ein größerer Überschuß an Grignardreagens benutzt wurde. Wurde der als Lösungsm. dienende Ä. durch Bzl. ersetzt, so stieg die Ausbeute an Glykol leicht an, die Rk. verlief aber unbefriedigend. Wurde *Oxalsäuremethyl-* u. *-isopropylester* angewendet, so entstanden die entsprechenden Ester der Dicyclohexylglykolsäure. *Oxalylchlorid* gab Spuren des gewünschten Glykols u. das Hauptprod. war *Dicyclohexylketon*. Das Versagen der Glykolbldg. beim Cyclohexyl-MgBr im Gegensatz vom Phenylderiv. deutet auf ster. Hinderung des gesätt. Ringes hin. Wenn die Rk. beim Phenyl-MgBr in gleicher Weise vor sich geht, so müßte als Zwischenprod. ein Benzilsäureester $[(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H]$ auftreten. Weiter ergab sich, daß Dicyclohexylglykolsäureäthylester bei längerer Einw. von Cyclohexyl-MgBr, *Phenyl-MgBr* u. *Äthyl-MgBr* unverändert blieb. Andererseits reagiert *Benzilsäuremethylester* mit einem Überschuß an Cyclohexyl-MgBr unter Bldg. von $(C_6H_5)_2C(OH)CO\cdot C_6H_{11}$. Offensichtlich stoppt hier die Rk., da kein Glykol erhalten werden konnte. *Benzil* hingegen gibt mit Cyclohexyl-MgBr das Glykol $C_6H_5(C_6H_{11})C(OH)\cdot C(OH)\cdot C_6H_5(C_6H_{11})$. Es zeigt sich also ein deutlicher Unterschied im Verhalten der Phenyl- u. Cyclohexylgruppen bei diesen Rkk. Trotzdem kann aber kein Schluß gezogen werden, ob ster. Hinderung oder aber aktivierender Einfluß der Phenylgruppen auf benachbarte Carbonylgruppen vorliegt. Auch die Verss. zur Darst. von Tetracyclohexyläthylenglykol durch Red. von *Dicyclohexylketon* führten nicht zum Erfolg.

Versuche. *Dicyclohexylglykolsäureäthylester*, $C_{16}H_{28}O_3$. Aus 1,2 Mol. Cyclohexyl-MgBr in Ä. u. 0,22 Mol. Äthyloxalat in Bzl. Weiße Krystalle aus Aceton, F. 69° (korr.). Liefert bei der Hydrolyse mit 50%ig. KOH die *Dicyclohexylglykolsäure* vom F. 171—172°, die bei der Zers. mit konz. H_2SO_4 *Dicyclohexylketon* liefert (*Oxim*: F. 158 bis 160°). — *Tetracyclohexyläthylenglykol*, $C_{26}H_{46}O_2$. Entsteht in kleinen Mengen neben vorst. Verb. Weiße Krystalle aus Aceton, F. 151—152° (korr.). — *Dicyclohexylglykolsäuremethylester*, $C_{15}H_{26}O_3$. Aus 1 Mol. Cyclohexyl-MgBr u. 0,21 Mol. Methyloxalat in Ä. F. 48,5° (korr.), aus Aceton. — *Dicyclohexylglykolsäureisopropylester*, $C_{17}H_{30}O_3$.

Darst. analog vorst. Verb., F. 80° (korr.), aus Aceton. — *Oxyketon* $(C_6H_5)_2C(OH)COC_6H_{11}$. Aus 0,73 Mol. Cyclohexyl-MgBr in 300 ccm Di-n-butyläther u. 0,2 Mol. Benzilsäuremethylester in 200 ccm Ä. Krystalle aus Lg., F. 112,5° (korr.). Liefert bei Einw. von alkoh. KOH *Hexahydrobenzoesäure* u. *Diphenylcarbinol*. — *Symm. Diphenyldicyclohexyläthylenglykol*, $C_{26}H_{34}O_2$. Aus 0,4 Mol. Cyclohexyl-MgBr in 215 ccm Ä. u. 0,21 Mol. Benzil in 250 ccm Ä. F. 150—151° (korr.). (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1178—82. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

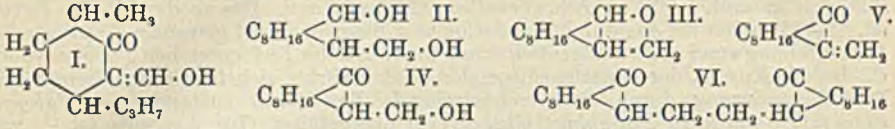
H. Rupe und **K. Schäfer**, *Beiträge zur katalytischen Reduktion von ungesättigten hydrocyclischen Verbindungen*. I. Derivv. des Pulegons. *Benzalpulegon* (I.) läßt sich katalyt. leicht zu *Benzylmenthon* (II.) hydrieren. Das so dargestellte Keton sd. 11—13° höher als das durch Oxydation von Benzylmenthol gewonnene. Die starke Linksdrehung von I. geht in Rechtsdrehung über. Bei der Red. entstehen 2 neue asymm. C. Da die Kurven der Rotationsdispersion beider Verbb. sich überlagern, kommt die Drehungsänderung durch eine rechtsdrehende Resultante zustande. — *Pulegensäure* (III.) wurde in *Pulegylmethylketon* (IV.) übergeführt. Die Ausbeute ist — wie bei der Bornylencarbonsäure (RUPE u. KOPP, C. **1925**. I. 1292) — schlecht, u. zwar wegen der Doppelbindung, denn in beiden Fällen werden von den gesätt. Säuren aus die Ketone mit guten Ausbeuten erhalten. Auffallend ist, daß die opt. Konstanten von III. u. IV. fast übereinstimmen. Hier ist also Ersatz von CO_2H durch $CO \cdot CH_3$ opt. ohne Einfluß. — Die katalyt. Hydrierung von III. mit Ni gelingt erst bei hohem Druck u. hoher Temp. Die *Dihydrosäure* u. das zugehörige *Methylketon* drehen sehr schwach.



Versuche. *Benzalpulegon* (I.). Über die Bisulfitverb. gereinigtes Pulegon (vgl. GRIGNARD u. SAVARD, C. **1926**. I. 2466) in wenig A. mit Benzaldehyd u. W. bis zur eben beginnenden Trübung versetzen, NaOH zutropfen, 6 Tage stehen lassen. Dickes, hellorangefarbiges Öl, Kp.$_{13}$ 205°, im Hochvakuum 117°, D.$^{20}_4$ 1,0245, $[\alpha]_D^{20}$ = —32,20° (Werte für andere Wellenlängen im Original, auch bei den folgenden Verbb.). — *Benzylmenthon*, $C_{17}H_{24}O$ (II.). Durch Hydrieren von I. in 82%ig. A. + Ni-Katalysator. Kp.$_{18}$ 206°, nach Schütteln mit CrO_3-Mischung bei 50° Kp.$_{13}$ 195°, im Hochvakuum 103°, D.$^{20}_4$ 0,9915, n_D^{20} = 1,522 79, $[\alpha]_D^{20}$ = +12,37°. — *Pulegensäure* (III.). Zu Pulegon in Eg. unter starker Kühlung Br tropfen, mit Eis u. Eiswasser, dann $NaHCO_3$ waschen, Dibromid langsam in sd. $NaOC_2H_5$-Lsg. (Kupferkolben) tropfen, nach 4-std. Erhitzen A. abblasen, ansäuern. Kp.$_{12}$ 144—150°, D.$^{20}_4$ 1,0050, $[\alpha]_D^{20}$ = +48,18°, λ_0^2 = 0,0597, λ_α = 630,5, P.R.D. = 154,1, $[\alpha]_F : [\alpha]_C$ = 2,10. — *Dihydropulegensäure*. II. mit KOH neutralisieren (Phenolphthalein), ungel. Säure mit A. entfernen, nach Zusatz von Ni unter 10 at bei 80° hydrieren, unter Kühlung ansäuern, wieder sodaalkal. machen, mit $KMnO_4$ bis zur Rötung versetzen. Ausbeute 47%. Bei 12-std. Hydrieren unter 19 at bei 100—130° Ausbeute 91%. Dickes, unangenehm nach Capronsäure riechendes Öl, Kp.$_{11}$ 138°, D.$^{20}_4$ 0,9642, $[\alpha]_D^{20}$ = —0,36°. — *Pulegylmethylketon*, $C_{11}H_{18}O$ (IV.). Aus III. durch Erwärmen mit PCl_3 dargestelltes Chlorid (Kp.$_{11,5}$ 97 bis 100°), in Bzl. gel., unter mäßiger Eiskühlung in Zinkmethyl tropfen, nach 2 Stdn. mit Eis u. verd. H_2SO_4 zers. usw. Unter 9 mm geht IV. bei 95—97°, ein Rückstand bei 184—187° über. Nach Reinigung über das Semicarbazon Kp.$_{13,5}$ 98°, aromat. riechend, D.$^{20}_4$ 0,9126, $[\alpha]_D^{20}$ = +40,48°, λ_0^2 = 0,0608, λ_α = 628,6, P.R.D. = 155,1, $[\alpha]_F : [\alpha]_C$ = 2,11. Bei der Darst. in Ä. ist die Ausbeute noch schlechter, da mehr hochsd. Prod. entsteht. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}ON_3$, Nadeln aus W., F. 144°. — *Oxim*, $C_{11}H_{19}ON$, zähes Öl, Kp.$_{10,5}$ 130°. — *Pulegyläthylketon*. Ebenso mit Zinkäthyl in Ä. Kp.$_{10}$ 107—112°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{23}ON_3$, krystallin., F. 136°. — *Dihydropulegylmethylketon*, $C_{11}H_{20}O$. Aus Dihydropulegensäurechlorid (Kp.$_{11}$ 89—90°) in Bzl. wie oben. Nach Reinigung über das Semicarbazon Kp.$_{10}$ 86°, D.$^{20}_4$ 0,8862, $[\alpha]_D^{20}$ = —3,56°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{23}ON_3$, salmiakähnliche Krystalle aus verd. A., F. 174°.

II. Katalyt. Red. des Oxymethylentetrahydrocarvons-(-carvomenthons). *Oxymethylentetrahydrocarvon* (I.) addiert, abweichend vom Oxymethylenmenthon (RUPE u. GUBLER, C. **1926**. II. 1024), 4 H, da auch das CO

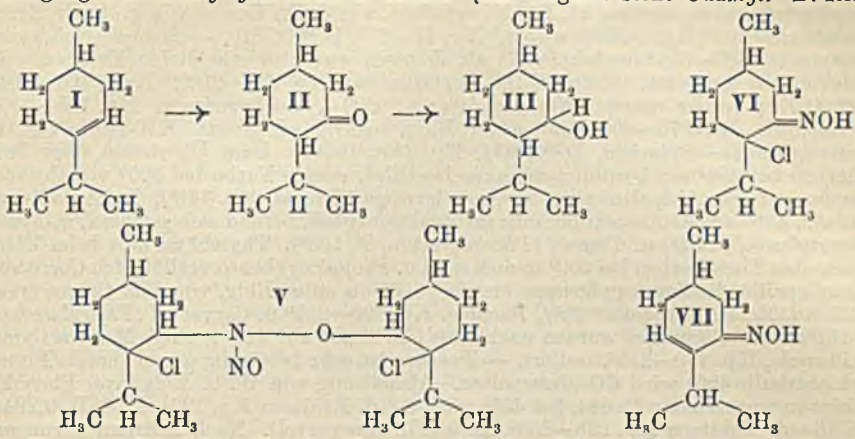
angegriffen wird. Die Red. verläuft kompliziert, indem 4 Prodd. isoliert werden konnten. Das zweifellos gebildete Glykol II. war nicht faßbar, da es sich zu leicht zum Oxyd III. anhydrisiert. Dieses zeigt auffallend starke Drehung. — Zweites Prod. ist der Alkohol IV., dessen Konst. aus seiner leichten Dehydratisierung zu V. folgt. V. wird infolgedessen auch (als drittes Prod.) unter den Hydrierungsprodd. von I. aufgefunden. Die starke Drehung von IV. geht bei der Überführung in V. wegen Verschwindens eines asymm. C stark zurück. — III., IV. u. V. zeigen n. Rotationsdispersion, zu deren Erkennung die Berechnung von λ_0^2 (vgl. C. **1928**. I. 1286) gute Dienste leistet. — Als viertes Prod. wurde wenig einer Verb. von der wahrscheinlichen Formel VI. erhalten.



Versuche. *Tetrahydrocarvon.* Durch Hydrieren von Carvon + Ni bei ca. 50°. — *Oxymethylenderiv.* (I.). Zu Na unter Ä. allmählich unter Eiskühlung Gemisch des vorigen mit Amylformiat tropfen, nach 48 Stdn. auf Eis, ausäthern, ansäuern. Kp.$_{12}$ 118 bis 119°. — Hydrierung von I. in 75%ig. A. + Ni-Katalysator. Nach Aufnahme von etwas über 1 H_2 wurde unterbrochen, das Rohprod. wiederholt mit Kolonne unter 12 mm fraktioniert: 1. Fraktion 100—115°. Mit Semicarbazid behandelt, öliges Prod. mit Dampf dest., wobei ein festes Semicarbazon zurückbleibt u. das *Oxyd* $C_{11}H_{20}O$ (III.) übergeht. Dieses liefert mit frischer Lsg. von H_4FeCy_6 ein weißes Additionsprod. u. wird daraus durch Dampfdest. in Ggw. von etwas NaOH wieder abgeschieden. Nach Dest. über Na Kp.$_{11}$ 109°, angenehm riechend, D.$^{20}_4$ 0,9232, $[\alpha]_D^{20} = +31,72°$, $[\alpha]_F : [\alpha]_C = 2,02$, $\lambda_0^2 = 0,0465$, $\lambda_\alpha = 650,76$, P.R.D. = 140,6. Mit H_3FeCy_6 liefert III. ein gelbgrünes Prod. — Obiges Semicarbazon (F. unscharf 176—180°) liefert durch Dampfdest. mit Oxalsäure *Methylentetrahydrocarvon*, $C_{11}H_{18}O$ (V.), Kp.$_{11}$ 102°, aromat., etwas stechend riechend, D.$^{20}_4$ 0,9152, $[\alpha]_D^{20} = -5,81°$, $[\alpha]_F : [\alpha]_C = 2,87$, $\lambda_0^2 = 0,1326$, $\lambda_\alpha = 540,34$, P.R.D. = 198,3. Färbt sich allmählich gelb. Gibt mit HBr in Eg. dickfl., dunkles, zersetzliches Hydrobromid. Addiert 1 Br_2 in Chlf. am Sonnenlicht. — 2. Fraktion 140—145°. Liefert nach mehrfacher Dest., wobei stets etwas W. abgespalten wird, reines *Tetrahydrocarvylcarbinol* oder *Carvomenthylcarbinol*, $C_{11}H_{20}O_2$ (IV.). [Wohl unrichtige Bezeichnung. D. Ref.] Dickliche, erfrischend nach Tetrahydrocarvon riechende Fl., Kp.$_{11}$ 142°, D.$^{20}_4$ 0,9947, $[\alpha]_D^{20} = -40,16°$, $[\alpha]_F : [\alpha]_C = 2,68$, $\lambda^2_0 = 0,1211$, $\lambda_\alpha = 552,54$, P.R.D. = 193,0. *Benzoat*, F. 105°, nicht ganz rein erhalten. — IV. liefert mit 75%ig. H_2SO_4 (W.-Bad) V., Kp.$_{12}$ 104°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}ON_3$, amorph, F. 177°. — 3. *Ditetrahydrocarvyläthan*, $C_{22}H_{38}O_2$ (VI.), analog dem Dimenthyläthan (RUPE u. GUBLER). Dickes, gelbes Öl, Kp.$_{11}$ 219—220°, im Hochvakuum 100°. — Bei der Oxydation von V. mit CrO_3-Eg. wurde — ähnlich wie aus Methylenmenthon (l. c.) — wenig eines stark gelben Öls von Kp.$_{12}$ 105—117° erhalten. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_2N_3$ (?), schwach rotgelbe hexagonale Prismen aus A., F. 182°. (Helv. chim. Acta **11**. 463—77. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

A. Kötz und **G. Busch**, *Über die Bildung von p-Menthon-3 und p-Menthol-3 aus Δ^3-p-Menthen.* Ausgehend vom *Δ^3-p-Menthen* (I) versuchen Vff. direkt oder über *p-Menthon-3* (II) zum *p-Menthenol-3* (III) zu gelangen. I wird aus *p-Menthanol-8* durch Abspaltung von W. mittels Kaliumbisulfat unter gleichzeitiger Umlagerung des entstandenen *$\Delta^{4,8}$*-p-Menthens erhalten. Anlagerung von W. an I führt nicht zu III, sondern zu *p-Menthanol-4*. Ebenso hatte ein Vers., an I HCl anzulagern, um durch Hydrolyse der entstehenden Chlormenthane zu III zu gelangen, insofern keinen Erfolg, als I nicht mit HCl reagiert. Da auf direktem Wege I nicht in II überzuführen war, stellten Vff. zunächst *Δ^3-p-Menthenoxyd* (IV) nach der von STECHE (Dissert. Göttingen 1922) variierten PRILESCHAJEWschen Benzopersäuremethode dar, das zu III reduziert werden sollte. Dahingehende Verss. lieferten entweder *p-Menthan* oder undefinierbare Prodd. Dagegen konnte IV leicht durch methylalkoh. HCl in II umgelagert werden, das sich nach BECKMANN (LIEBIGS Ann. **250** [1889]. 352) zu III reduzieren ließ. Einfacher läßt sich II über das Gemisch von Chlormentholen darstellen, das aus I u. HOCl entsteht u. das wie Veresterungs-, Oxydations- u. Red.-Verss. zeigten, überwiegend aus Chlormentholen mit tertiärer Hydroxylgruppe besteht. Durch Einw. von Acetylchlorid auf dieses Gemisch wird W. abgespalten u. das entstandene Chlormenthen durch KOH in II übergeführt. Oder das Chlormentholgemisch wird durch therm. Dissoziation in

IV u. HCl gespalten, das sich beim Erhitzen mit alkoh. HCl in II umlagert. In fast quantitativer Ausbeute wird II erhalten, wenn das Chlormentholgemisch mit p-Menthol-3 unter Druck bei 120° erhitzt wird, wobei die abgespaltene HCl gleich zur Umlagerung des primär entstehenden IV dient. Verss., durch katalyt. Red. der Chlormenthole zu II zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Dagegen gelang die Red. mit nascierendem Wasserstoff: mit Zn + Eg. wurde glatt II erhalten, während Na + A. nur zu IV führt, im Gegensatz zu 2-Chlor-cyclohexanol-1, das, wie ein Vers. zeigte, unter den gleichen Bedingungen *2-Äthoxy-cyclohexanol-1* bildet. (Im Original steht *Oxäthyl*. D. Ref.)



Versuche. *Δ³-p-Menthen* (I), aus p-Menthanol-8 u. Kaliumbisulfat, Kp. 167 bis 169°. *Bisnitrosochlorid* (V). Darst. nach Baeyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29** [1896]. 11), F. 143,5°. Geht in HCl-haltigem Ä. in das *cis-Menthenisonitrosochlorid* (VI), F. 113°, über, das sich durch Na-Methylat in *Menthenonoxim* (VII), F. 66—67°, umwandelt. — *p-Menthanol-4*, aus I u. Trichloressigsäure, Kp.$_{15}$ 92—96°. — *Δ³-p-Menthenoxyd* (IV), $C_{10}H_{18}O$, aus Chlormentholgemisch (vgl. später) durch Erhitzen (3 Stdn., 195°), oder aus I u. Benzopersäure, Kp.$_{15}$ 70—75°. Gibt bei Hydrierung in Eg. (+ Pt) *p-Menthan*, Kp. 168—170°. — *Chlormenthol* (Gemisch von Isomeren), $C_{10}H_{19}OCl$, aus I u. HOCl nach Wohl (Ber. Dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 94) oder Reformatzky (vgl. Richter, Dissertat. Göttingen 1925) Hauptfraktion Kp.$_3$ 50—80°. Gibt bei Einw. von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid u. Benzoylchlorid Chlormenthen, bei Hydrierung in A. oder Eg. mit u. ohne Pd-Tierkohle in geringer Menge *p-Menthol-3*, F. 40°, bei Red. mit Na + A. IV neben I, bei Oxydation mit Chromsäurelsg. kein definierbares Prod. — *p-Menthon-3* (II), Bldg. durch Erhitzen: a) von IV oder von Chlormenthol, das 3 Stdn. auf 180° erhitzt war, mit HCl in Methyl-, Propyl-, Butyl- oder Amylalkohol, b) von Chlormenthol mit Methyl- oder Propylalkohol oder p-Menthol-3 im Bombenrohr (90% Ausbeute), c) von Chlormenthen mit wss. 50%ig. KOH oder MgO in A., d) von Chlormenthol in Eg. + Zn, Kp.$_{12}$ 95—115°. *Semicarbazon*, F. 185—187°. — *2-Äthoxy-cyclohexanol-1*, $C_8H_{16}O_2$, aus 2-Chlor-cyclohexanol in A. + Na, Kp.$_{15}$ 82—90°. — *Chlormenthen*, $C_{10}H_{17}Cl$, aus Chlormenthol durch H_2O-Abspaltung oder aus I u. PCl_5, Kp.$_{13}$ 92 bis 98°. (Journ. prakt. Chem. [2] **119**. 1—42. Göttingen, Univ.) Rakow.

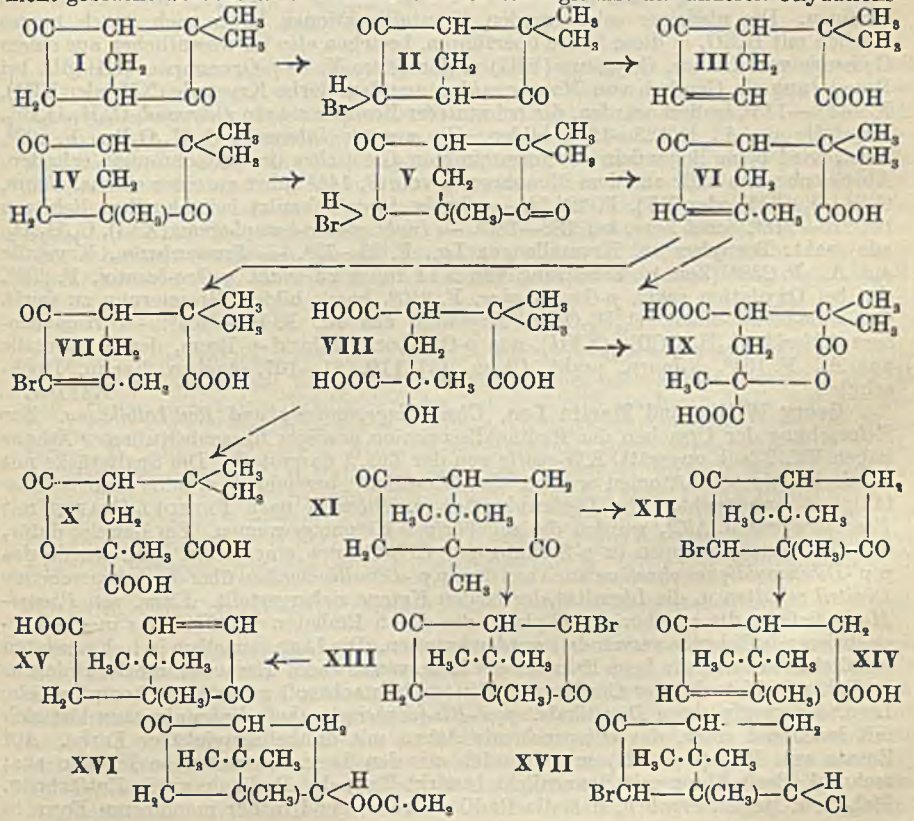
Wilhelm Treibs, *Zur Wärmebehandlung cyclischer Ketone.* (Vgl. C. **1927**. II. 2501.) Vf. hat die Einw. höherer Tempp. u. Drucke auf cycl. Ketone untersucht. Gearbeitet wurde im Hochdruckautoklaven, in dem die Ketone mit zerkleinerten Tonscherben (zur katalyt. Begünstigung einer event. H_2O-Abspaltung) erhitzt wurden. Es wurden folgende Veränderungen festgestellt: a) Polymerisation von 2 u. 3 Moll. unter Austritt von W. u. Bldg. ungesätt. höherer Ketone u. KW-stoffe, z. B.: $2\,C_{10}H_{16}O—H_2O = C_{20}H_{30}O$; b) Bldg. von Phenolen: $C_{10}H_{16}O—H_2 = C_{10}H_{14}O$; c) Bldg. von *Cymol*: $C_{10}H_{16}O—H_2O = C_{10}H_{14}$; d) Bldg. gesätt. KW-stoffe: $C_{10}H_{16}O—CO = C_9H_{16}$. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch in 3 Fraktionen zerlegt: 1. bis 120°, 2. von 120 bis 250°, 3. über 250°. Die Entfernung des unveränderten Ketons erfolgte entweder mit saurem Sulfit (*Cyclohexanon*) oder mit Semicarbazidlsg. (*Campher*), oder es wurde durch Red. in den Alkohol überführt u. als Borsäureester aus dem Gemisch abgetrennt (*Fenchon*). Die ungesätt. KW-stoffe wurden durch Oxydation mit k. $KMnO_4$-Lsg.

oder durch Ausschütteln mit konz. H_2SO_4 entfernt. Die Cymole wurden in *p*- bzw. *m*-α-*Oxyisopropylbenzoesäure* oder in das Anhydrid der letzteren überführt.

Versuche. *Cyclohexanon*: Bei 6-std. Erhitzen auf 300° entstanden höhere Polymerisationsprodd., deren Hauptanteil *Cyclohexylidencyclohexanon*, $C_{12}H_{18}O$, bildete; Kp. 274—278°, D.^{20} 0,9880. *Semicarbazon*, F. 178—180°. Aus den höheren Fraktionen krystallisierte *Triphenylendodekahydrid*, Nadeln, aus Bzl., F. 226°. *Cyclohexen* entstand nur in geringer Menge, Kp. 80—86°, D.^{20} 0,8114. Bei 3-std. Erhitzen auf 350° entstand in beträchtlicher Menge CO u. Cyclohexen. Bei 7-std. Erhitzen auf 350° wurden vorwiegend gesätt., niedrig sd. Prodd. erhalten, aus deren Gemisch in größerer Menge Cyclohexan(?), C_6H_{12}, isoliert wurde, Kp. 74—80°, D.^{20} 0,7810. — *Methylcyclohexanon* spaltete bei 300—350° noch kein CO ab, dagegen wurde in erheblicher Menge ein dimolekulares, ungesätt. Keton $C_{14}H_{22}O$ gewonnen, Kp. 290—293°, Kp.$_{20}$ 160—164°, D.^{20} 0,9771; ferner wurde *Methylcyclohexen*, C_7H_{12}, nachgewiesen, Kp. 105—110°, D.^{20} 0,8050. Bei 375—400° trat unter Bldg. niedrig sd. gesätt. KW-stoffe CO-Abspaltung ein. — *Piperiton*, D.^{20} 0,934, Kp. 236°, lieferte beim Überleiten über Tonscherben bei 450° ein kornblumenblaues Destillat, dessen Farbe bei 500° verschwand, daneben erfolgte Abspaltung der Isopropylgruppe (*Bromid*, Kp. 141°). Im Autoklaven trat von 400° ab CO-Abspaltung ein; im Reaktionsprod. befand sich *p-Cymol*, *m-Kresol* (*Benzoylverb.*, F. 54°) u. *Thymol* (*Phenylurethan*, F. 108°). Thymol zerfällt beim Überleiten über Tonscherben bei 500° in m-Kresol u. *Propylen*; ebenso verhält sich *Carvacrol*; *Cymol* spaltet die Isopropylgruppe erst bei 600° ab unter Bldg. von Bzl. *Carvon* ergab bei 6-std. Erhitzen auf 450° 25% Phenole, Kp. 190—235° u. Carvacrol (*Phenylurethan*, F. 132°). Aus *Citronellal* wurden nach 3-std. Erhitzen auf 420° geringe Mengen Cymol u. Phenole, Kp. 190—215°, isoliert. — *Fenchon* ist sehr beständig gegen therm. Einw.; erst oberhalb 400° wird CO abgespalten. Abspaltung von W. u. Bldg. von Phenolen erfolgt in wechselnder Menge, bei 450° nach 8-std. Erhitzen Kp. 190—220°, D. 0,9941; bei 16-std. Erhitzen Kp. 228—235°, D. 0,9870 (Carvacrol). Nach Abtrennen von unverändertem Fenchon wurde längere Zeit über Na erhitzt; als Hauptprodd. wurden 2 KW-stoffe isoliert: a) *m-Cymol*, $C_{10}H_{14}$, Kp. 175—180°, D. 0,8573. Die durch Oxydation erhaltene Säure $C_{10}H_{12}O_3$ schm. bei 120—124°; nach Wasserdampfdest. oder Erhitzen der Lsg. betrug der F. 98—100° (Anhydrid der m-α-Oxyisopropylbenzoesäure); b) ein KW-stoffgemisch vom Kp. 130—140°, D.^{20} 0,7964; der gesätt. Teil entsprach der Formel C_9H_{16}, D.^{20} 0,7857. Die höheren Polymerisationsprodd. vom Kp. 220—370° erwiesen sich als ungesätt., O-Geh. u. Drehung nehmen mit steigendem Kp. ab: Kp. 220 bis 230°, D. 0,9453, +12,2°; Kp. 250—260°, D. 0,9601, +0,6; Kp. 340—365°, D. 1,0016, ±0. — *Campher* erleidet erst beim Erhitzen auf 380° CO-Abspaltung unter Bldg. leicht flüchtiger, gesätt. KW-stoffe; 6-std. Erhitzen auf 420° liefert 8% an Phenolen (m-Kresol), Kp. 190—210°, D.^{20} 1,007; bei 14-std. Erhitzen steigt die Ausbeute auf 15% (Carvacrol), Kp. 230—240°, D.^{20} 0,981. Die zwecks Nachweis des Cymols durch mehrtägiges Erhitzen über Na entfernten KW-stoffe zeigten nach Regeneration Kp. 188—198°, D.^{20} 0,8797 u. waren gegen k. $KMnO_4$-Lsg. sehr beständig. Fraktion 175—180° bestand aus einem Gemisch von p- u. m-Cymol neben einem nach *Pinen* riechenden KW-stoff C_9H_{16}, Kp. 136—142°, D.^{20} 0,8104. Aus den von den Phenolen befreiten Anteilen des 10 Stdn. auf 420° erhitzten Camphers konnte ein Keton herausgearbeitet werden, dessen Eigg. auf Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, zutrafen. Der durch Red. im Gemisch mit *Borneol* gewonnene Alkohol zeigte den schimmelartigen Geruch des *Fenchylalkohols*, Kp. 201 bis 204°, D.^{20} 0,957; *Phenylurethan*, F. 82—85°; *Phthalestersäure*, aus Bzn., F. 136—141°. Bei der Oxydation mit HNO_3 entstand Fenchon zurück, Kp. 193—195°, D.^{18} 0,945; *Oxim*, F. 158—162°. Aus den beim Erhitzen des Camphers entstehenden ungesätt. Polymerisationsprodd. vom Kp. 230° konnten keine definierten Säuren oder ein Semicarbazon erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 683—87.) Hillger.

J. Bredt und **P. Pinten**, *Über die Oxydationsprodukte von Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und Camphenilanreihe mit Chromsäure.* IV. Mitt. (III. vgl. C. **1927**. I. 1296.) *p-Oxo-camphenilon* (I) wird durch Oxydation von Camphenilon mit Chromsäure dargestellt. Dabei zeigt es sich, daß im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, nach denen die Oxydationsprodd. von akt. u. racem. Formen den gleichen F. haben, die Oxydation von akt. u. racem. Camphenilon zu Diketonen von verschiedenen FF. führt, wobei in Übereinstimmung mit der Waldenschen Regel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29** [1896]. 1702) die höher schmelzende Form die schwerer l. ist. Bromierung von I führt zu *p-Oxo-brom-camphenilon* (II), das durch Einw. von Bicarbonat unter Ringspaltung *Oxo-camphenilolensäure* (III) neben anderen Prodd.

bildet. — Analog gibt *p-Oxofenchon* (IV) *Oxo-brom-fenchon* (V), das durch Alkali in *Oxo-fencholensäure* (VI) übergeht. Zugabe von Brom zu VI führt nach vorübergehender Br-Aufnahme unter HBr-Abspaltung zu *Oxo-brom-fencholensäure* (VII). Oxydation von VI mit $KMnO_4$ ergibt, neben geringen Mengen *Dimethyl-malonsäure*, eine *Trimethyl-oxy-tricarbonsäure* (VIII), die in Form einer *Lactonsäure* (IX oder X) isoliert wurde. — *p-Oxocampher* (XI) wird bei Oxydation mit Chromsäure vollständig abgebaut. Bromierung ergab zwei Monobromide, von denen nur das höher schmelzende rein erhalten werden konnte. Welche von den beiden möglichen Konstitutionsformeln (XII oder XIII) diesem zukommt, konnte nicht bewiesen werden. Bei weiterer Bromierung bildet es ein Dibromid. Ein zweites Dibromid entsteht bei der Einw. von Brom auf das ungereinigte Gemisch der isomeren Monobromide. Durch Alkalilauge entsteht aus dem höher schmelzenden Monobromid die entsprechende Campholensäure (XIV oder XV). — *Inakt. Bornylacetat* gibt bei Oxydation *inakt. p-Oxo-bornylacetat* (XVI). Verseifung führt zu *inakt. Oxo-borneol* u. dessen Oxydation zu *inakt. Oxo-campher*. Bromierung von *inakt. Oxo-bornylacetat* ergibt *Oxo-brom-bornylacetat*, von *Oxobornylchlorid Oxo-brom-bornylchlorid* (XVII). Aus letzterem läßt sich kein HBr abspalten, da sich mangels O in Metastellung zum Br eine ungesätt. Säure nicht bilden kann. — Die Konst. der Dioxoverbb. ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Für die Campherreihe ist Eintritt der zweiten Oxo-Gruppe nur in β'-Stellung möglich, da bei Eintritt in β-Stellung das bekannte Camphercinon entstanden wäre, während im Falle des Eintritts in α'-Stellung sich kein opt.-akt. Diketon bilden könnte. Damit ist auch die Stellung der Oxo-Gruppe im Oxo-bornyl-acetat festgelegt, da sich dieses in Dioxo-camphan überführen läßt. Für Oxo-Fenchon u. Oxo-camphenilon ist auf Grund der nahen Beziehungen dieser zum Campher u. aus ihrem sonstigen Verh. (Bromierung, HBr-Abspaltung) die β'-Stellung die wahrscheinlichste. Für Oxo-bornylchlorid konnte der direkte Beweis noch nicht gebracht werden. Doch nehmen Vff. aus Analogie mit den anderen Oxydations-

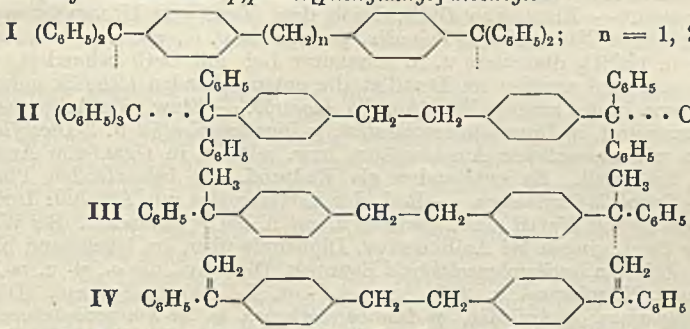


prodd. an, daß die Oxo-Gruppe sich in Parastellung zum Chlor befindet. Die Bldg. der ungesätt. Säuren aus den bromierten Diketonen erklären Vff. entsprechend der Bldg. von Campholensäure u. Fencholensäure aus Brom-campher u. Brom-fenchon, bei denen die zum Brom in Metastellung befindliche Carbonylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wird.

Versuche. (Mitbearbeitet von **H. Germar, Th. Lieser** und **H. de Greiff**,) Bldg. von p-Oxo-camphenilon (I) aus Camphenilon in Eg. durch Chromsäure, Dauer 4—5 Wochen, Ausbeute ca. 10%: a) *inakt. Oxo-camphenilon*, $C_9H_{12}O_2$, aus inakt. Camphenilon (aus Isoborneol), Blättchen aus Pentan, F. 56°, Kp.$_{13}$ 118°; b) *stark akt. Oxo-camphenilon*, aus akt. Camphenilon von $[\alpha]_D^{18} = -58,65$ (aus Pinen), Tafeln aus Pentan, F. 74°, $[\alpha]_D^{20} = -90,03°$; c) *schwach akt. Oxo-camphenilon*, aus entsprechendem Camphenilon ($[\alpha]_D^{10} = -13,61°$), Krystalle F. 64° neben der stark akt. u. inakt. Modifikation. — *Monosemicarbazon*, $C_{10}H_{15}O_2N_3$, F. 201—202° (Zers.). — *Oxo-brom-camphenilon*, $C_9H_{11}O_2Br$ (II), aus I u. Br in Chlf., Krystalle aus A., F. 84,5°, $[\alpha]_D^{23} = -353,64°$. — *Oxo-camphenilolensäure*, $C_9H_{12}O_3$ (III), aus II u. $NaHCO_3$, F. 156°. (Daneben Krystalle F. 218—219°, F. 232—235° u. F. 251°.) *Semicarbazon*, $C_{10}H_{15}O_3N_3$, F. 225° [Zers.].) — *p-Oxo-fenchon* (IV), Bldg. analog I aus Fenchon (vgl. C. **1924**. I. 906); gibt bei Bromierung in Chlf. *Oxo-brom-fenchon*, $C_{10}H_{13}O_2Br$ (V), Krystalle aus A., F. 132°, $[\alpha]_D^{25} = +324,05°$. — *Oxo-fencholensäure*, $C_{10}H_{14}O_3$ (VI), aus V u. KOH, F. 126—127°. — *Oxim*, Nadeln aus verd. Eg., F. 160° (Zers.). — *Semicarbazon*, Nadeln aus verd. A., F. 212—216° (Zers.). — *Brom-oxo-fencholensäure*, $C_{10}H_{13}O_3Br$ (VII), aus VI in Chlf. u. Br, Nadeln aus Bzl., F. 156—157°. Daneben Prismen, F. 136—137°, die leicht HBr abspalten. Wahrscheinlich das ursprüngliche Dibromid. Bei Oxydation von VI mit $KMnO_4$ bildet sich neben Essigsäure *Dimethyl-malonsäure* u. ein Krystallgemenge, das zwischen 156 u. 175° schmilzt. Die daraus durch fraktionierte Krystallisation erhaltenen Krystalle vom F. 175—176° ergeben Analysenwerte, die auf eine *Säure* $C_{10}H_{14}O_6$, wahrscheinlich X, stimmen. Die niedriger schmelzenden Krystallfraktionen lassen sich durch kurzes Kochen mit H_2SO_4 in diese Säure überführen, bestehen also im wesentlichen aus einem Gemenge von dreibas. Oxysäure (VIII) u. der Säure X. — *p-Oxocampher* (XI) gibt bei Bromierung ein Gemisch von *Monobromiden*, aus dem derbe Krystalle (XII oder XIII), F. 144,5—145°, isoliert wurden, die bei weiterer Bromierung ein *Dibromid*, $C_{10}H_{12}O_2Br_2$, Krystalle aus A., F. 128—129°, bilden. Ein zweites *Dibromid*, $C_{10}H_{12}O_2Br_2$, F. 190°, Zers., wird beim Behandeln des ungereinigten Gemisches der Monobromide erhalten. Abspaltung von HBr aus dem Monobromid vom F. 145° führt zu einer einbas. *Säure*, $C_{10}H_{14}O_3$ (XIV oder XV), F. 124,5°. — *Semicarbazon* schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 216—218°, sonst Zers. bei 188—189°. — *Inakt. p-Oxo-bornyl-acetat* (XVI), $C_{12}H_{18}O_3$, aus inakt. Bornylacetat, Krystalle aus Lg., F. 73—75°. — *Semicarbazon*, Krystalle aus A., F. 238° (Zers.). Verseifung von XVI führt zu *inakt. p-Oxo-borneol*, F. 236°, das bei Oxydation *inakt. p-Oxocampher*, F. 210°, korr., bildet, Bromierung zu *inakt. Oxo-brom-bornyl-acetat*, $C_{12}H_{17}O_3Br$, Krystalle aus A., F. 100—101°. — *Brom-oxo-bornylchlorid*, $C_{10}H_{14}OClBr$ (XVII), aus p-Oxo-bornylchlorid + Brom, derbe Krystalle aus A., F. 184°. (Journ. prakt. Chem. [2] **119**. 81—107. Aachen, Techn. Hochschule.) Rakow.

Georg Wittig und **Martin Leo**, *Über Ringspannung und Radikalbildung.* Zur Erforschung der Ursachen der Radikaldissoziation gewisser hexasubstituierter Äthane haben Vff. 2-fach ungesätt. KW-stoffe von der Zus. I dargestellt. Die Spaltstücke mit 2 „dreiwertigen" C-Atomen werden als „Diradikal" bezeichnet u. seine Assoziationsfähigkeit untersucht. Aus *Diphenylmethan* u. *Dibenzyl* nach Friedel-Crafts mit *Benzoylchlorid* u. $AlCl_3$ wurden die zugehörigen Ketone gewonnen. Zm Beweise dafür, daß die Benzoylgruppen in p-Stellung zur CH_2-Gruppe eingetreten sind, wurde das *p,p'-Dibenzoyldiphenylmethan* auch aus dem *p,p'-Dianilinomethan* über das entsprechende *Dinitril* erhalten u. die Identität der beiden Ketone sichergestellt. Einw. von *Phenyl-MgBr* lieferte die zugehörigen Glykole, die durch Einleiten von HCl-Gas in gut krystallisierende Chloride verwandelt werden konnten. Die Lsgg. derselben in h. Eg. zeigten grünliche Färbung, die beim Erkalten der Lsgg. verschwand. Herausnahme des Halogens in Bzl. mit Naturkupfer C oder mit Hg ergab prachtvoll gefärbte, luftempfindliche Lsgg. der gewünschten Diradikale. *p,p'-Bis-[diphenylmethyl]-diphenylmethan* löst sich mit leuchtend roter, das entsprechende Äthan mit dunkelblauvioletter Farbe. Auf Zusatz von PAe (unter N) schieden sich aus den Lsgg. schwachgelbe Flocken aus; mehrstd. Bestrahlung mit Sonnenlicht bewirkt Zers. der Radikale unter Entfärbung. Mol.-Gew.-Beststs. ergaben, daß die Radikale vorwiegend in der monomeren Form in

Bzl. gelöst sind u. ca. 20—30% der Dimeren vorliegen. Die größere Dissoziationstendenz der Diradikale im Vergleich zu dem fast völlig dimerisierten Tolyldiphenylmethyl u. dem Triphenylmethyl ist der mitwirkenden Ringspannung zuzuschreiben. Daß innerhalb des Diradikals eine Absättigung der beiden „dreiwertigen" C-Atome unmöglich ist, ergibt sich aus Modellbetrachtungen. Bei der Darst. von II aus *Triphenylmethylnatrium* u. *p,p'-Bis-[diphenylchlormethyl]-dibenzyl* zeigte sich die dunkelviolette Farbe des Diradikals, trotzdem dieser KW-stoff infolge freier Drehbarkeit der CH_2-CH_2-Achse nur eine mäßige Dissoziation in Lsg. zeigen sollte. — Die Methode von ZIEGLER (C. 1924. II. 328) wurde auf die Darst. des Diradikals III übertragen. Das aus *p,p'-Dibenzoyldibenzyl* mit CH_3MgJ erhaltene Glykol spaltet leicht W. ab unter Bldg. von IV. Der entsprechende Dimethyläther ist wl. in Ä. u. Bzl., daher wurde die Umsetzung mit Na-K-Legierung in einer Dioxanlsg. vorgenommen. Die braune Dikaliumverb. lieferte nach Entfernung des überschüssigen Metalls mit Hg das silberglänzend krystallisierende *p,p'-Bis[phenyläthyl]-dibenzyl.*



Versuche. *p,p'-Dibenzoyldiphenylmethan*, $C_{27}H_{20}O_2$, aus *Benzoylchlorid* mit $AlCl_3$ (ohne Lösungsm.) u. *Diphenylmethan* auf dem Wasserbad oder aus *p,p'-Diaminodiphenylmethan* über das entsprechende Dinitril durch Kochen mit C_6H_5MgBr-Lsg. in trockenem Bzl. Schwach gelbliche Blättchen, aus verd. Eg., F. 147,5—148,5°. — *p,p'-Bis-[diphenyloxymethyl]-diphenylmethan*, aus p,p'-Dibenzoyldiphenylmethan beim Erhitzen mit Brombenzol, Mg u. absol. Ä., zähes Harz. Beim Einleiten von HCl-Gas in die trockene äth. Lsg. des Glykols erhält man *p,p'-Bis[diphenylchlormethyl]-diphenylmethan*, farblose Parallelogramme, F. 157—160°. $3^1/_2$-tägiges Schütteln der benzol. oder äth. Lsg. des Dichlorids mit Naturkupfer C bei ca. 90° unter Lichtabschluß im SCHLENKschen App. lieferte die leuchtend ziegelroten Lsgg. des Radikals $(C_6H_5)_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2$. Aus der benzol Lsg. fiel mit PAe. ein hellflockiger Nd., der jedoch beim Aufbewahren im Exsiccator unter Aufnahme von O verschmierte. Einw. von Luft wie auf benzol. Lsg. verursacht Entfärbung, nach kurzer Zeit rötet sich die Lsg. wieder. Nach dem Verdunsten des Bzl. verbleibt ein fester Lack von der Zus. $C_{39}H_{30}O_2$. — *p,p'-Dibenzoyl-α,β-diphenyläthan*, $C_{28}H_{22}O_2$, farblose Blättchen aus Nitrobenzol, F. 174,5—176°. — *p,p'-Bis-[diphenyloxymethyl]-symm.-diphenyläthan*, $C_{40}H_{34}O_2$, aus dem Diketon mit C_6H_5MgBr-Lsg. auf dem Wasserbad, farblose Nadeln, aus Bzl. F. ca. 176—178° nach vorhergehendem Sintern; zeigt mit konz. H_2SO_4 Halochromie. — *p,p'-Bis-[diphenylchlormethyl]-α,β-diphenyläthan*, $C_{40}H_{32}Cl_2$, Krystalle, F. 184—186° (Zers.). Gibt mit konz. H_2SO_4, h. Eg. u. in h. o-Kresol eine dunkelgrüne, mit Dimethylanilin u. Benzoesäureäthylester eine violette Färbung. Bldg. des Radikals $(C_6H_5)_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2$ erfolgte unter N im SCHLENKschen App. Die Lsgg. werden in der Hitze rotstichiger u. erstarren im Äther-Kohlensäureschnee mit intensiv violetter Färbung. Mit PAe. wurden aus der benzol. Lsg. farblose Flocken gefällt, die im Exsiccator unter O-Aufnahme ($C_{46}H_{32}O_2$) verschmieren. Trockene Luft bewirkt Verschwinden der Farbe. — *Triphenylmethylnatrium*-Lsg. u. p,p'-Bis[diphenylchlormethyl]-α,β-diphenyläthan lieferte beim Schütteln in w. Bzl. auf Zusatz von PAe. farblose Flocken des polymerisierten Diradikals. — *p,p'-Bis-[phenylmethyloxymethyl]-α,β-diphenyläthan*, $C_{30}H_{30}O_2$, aus p,p'-Dibenzoyldibenzyl mit CH_3MgJ-Lsg., weißes Krystallpulver, F. 113—114,5°. Beim Kochen mit Eg. entsteht *p,p'-Bis-[phenyl-*

äthenyl]-α,β-*diphenyläthan*, $C_{30}H_{26}$, farblose, glänzende Blättchen, F. 117—119°. — *Dimethyläther des p,p'-Bis-*[*phenylmethyloxymethyl*]-α,β-*diphenyläthans*, $C_{32}H_{34}O_2$, bei 1-wöchentlichem Stehen des Glykols in Methylalkohol mit 3%ig. methylalkoh. HCl bei Zimmertemp., farblose Blättchen, F. 144—148°. — *p,p'Bis-*[*phenylmethylkaliummethyl*]-α,β-*diphenyläthan*, beim Schütteln des Dimethyläthers in trockenem Dioxan während 30 Stdn. mit fl. Na-K-Legierung unter N. Die mit A. umgesetzte Suspension schied auf Zugabe von W. *p,p'-Bis-*[*phenyläthyl*]-α,β-*diphenyläthan*, $C_{36}H_{30}$, ab; aus A. silberglänzende Blättchen, F. 97—98°. Umsetzung der Dikaliumverb. mit einer Lsg. von *Tetramethyläthylenbromid* in Dioxan bewirkt Herausnahme des Alkalimetalles; auf Zusatz von Methylalkohol zum Filtrat wurde ein farbloses Pulver $(C_{30}H_{28})_n$ erhalten, F. unscharf bei 110—115°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 854—62. Marburg, Chem. Inst.) Hillger.

W. Brydówna, *Über die direkte Kupplung von Benzolkernen mittels der Diazoreaktion.* Es wurde der Vers. gemacht, Arylreste durch Zers. von Diazoniumverbb. aneinanderzuketten. — Einw. von CuCl: Nach dem Verf. von Ullmann wurden *o-* u. *p-Bromanilin, m-Chloranilin, o-Toluidin, p-Anisidin* u. *o-, m-* u. *p-Aminobenzoesäure* mit HCl u. $NaNO_2$ diazotiert u. in salzsaurer Lsg. mit CuCl behandelt. Nach Dest. mit Wasserdampf wurden im Destillat die entsprechenden *Chloride* gefunden, im Rückstand bzw. in der zweiten Fraktion die *Azoverbb.* — Einw. von Ameisensäure: *p-Diazonitrobenzolnitrat, m-Diazonitrobenzolsulfat, p-Diazotoluolsulfat* u. *2-Diazofluorenchlorid* wurden mit wasserfreier Ameisensäure bzw. mit Cu in Ggw. von Ameisen- u. Essigsäure behandelt. Es entstanden als Endprod. die betreffenden Phenole: *Nitrophenol, p-Kresol, 2-Oxyfluoren.* — Red. der Isodiazosalze mit Alkohol: Isodiazosalze wurden mit 30%ig. NaOH alkal. gemacht u. mit A. bei 5° behandelt. Bei Wasserdampfdest. des Prod. gingen bei Anilinderivv. Diphenyle über, im Rückstand blieben KW-stoffe. So lieferten *Isodiazobenzolchlorid* Benzol u. Diphenyl, die *o-, p-* u. *m-Nitrobenzolisodiazosalze* Nitrobenzol u. *2,2'-* bzw. *4,4'-* u. *3,3'-Dinitrodiphenyl.* Die aus α- u. β-*Naphthylamin, p-Anisidin, p-Aminoacetophenon* u. *m-Aminozimtsäure* dargestellten Isodiazosalze ergaben bei gleicher Behandlung im Destillat die entsprechenden Verbb., nämlich *Naphthalin, Anisol, Acetophenon, Zimtsäure,* u. im Rückstand die Azoverbb.: α,α'- bzw. β,β'-*Azonaphthalin, p-Azoanisol, 3,3'-Azozimtsäure* u. das neu dargestellte *p-Azoacetophenon,* das mit rauchender HNO_3 in *p-Nitroacetophenon,* F. 80°, übergeführt wurde. Die *Aminobenzoesäuren* lieferten bei gleicher Behandlung die bezüglichen *Oxybenzoesäuren.* — Die Fähigkeit zur Kuppelung der Arylreste wurde demnach vom Kernsubstituenten abhängig gefunden. Sie steigt bei Anwesenheit von Nitrogruppen im Kern, nimmt ab bei Ggw. anderer Gruppen. (Roczniki Chemji **7** [1927]. 436—45. Posen, Univ.) Wajzer.

Lauder W. Jones und **Merrill W. Seymour**, *Die Einwirkung von Natriumtriphenylmethyl auf Trimethylmethoxyammoniumjodid und von Triphenylmethylhaliden auf Trimethylamin.* Wird Na-Triphenylmethyl mit Triphenylmethoxyammoniumjodid in sorgfältig gereinigtem Ä. geschüttelt, so blaßt die rote Farbe der Lsg. ab u. wird gelb. Als Hauptprodd. wurden *NaJ, Trimethylamin, Triphenylmethan* u. *Triphenyläthanol* isoliert. Dies deutet darauf hin, daß als erste Stufe der Rk. Trimethylmethoxyammoniumtriphenylmethyl gebildet wird:

$$(CH_3)_3{\equiv}N\cdot OCH_3 + NaC(C_6H_5)_3 \longrightarrow (CH_3)_3{\equiv}N\cdot OCH_3 + NaJ \longrightarrow$$
$$J \qquad\qquad C(C_6H_5)_3$$
$$(CH_3)_3{\equiv}N + O{=}CH_2 + HC(C_6H_5)_3$$

Formaldehyd reagiert weiter mit Na-Triphenylmethyl unter Bldg. von Triphenyläthanol:

$$CH_2{=}O + NaC(C_6H_5)_3 \longrightarrow ONa{-}CH_2C(C_6H_5)_3.$$

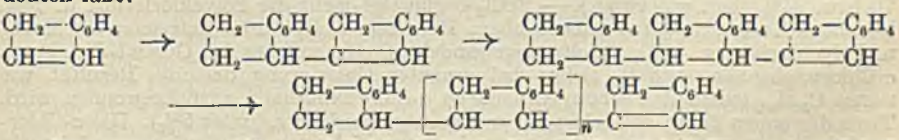
Dimethylaminotriphenylmethan u. Methyljodid zeigen mit oder ohne Lösungsm. wenig Neigung bei Zimmertemp. miteinander zu reagieren. Es wird etwas Tetramethylammoniumjodid u. eine kleine Menge eines dunkelroten, krystallisierten Materials gebildet, das teilweise Triphenylmethyljodid zu sein scheint:

$$(C_6H_5)_3C{-}N{=}(CH_3)_2 + CH_3J \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}N{\equiv}(CH_3)_3J \longrightarrow$$
$$(C_6H_5)_3CJ + N(CH_3)_3; \qquad N(CH_3)_3 + CH_3J \longrightarrow N(CH_3)_4J.$$

Wurde Triphenylchlormethan mit Trimethylamin mit oder ohne Lösungsm. bei verschiedenen Tempp. u. Drucken behandelt, so konnte kein Additionsprod. isoliert werden. Triphenylmethylbromid verhielt sich ähnlich. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1150—54. Princeton [N. J.], Univ.) Kindscher.

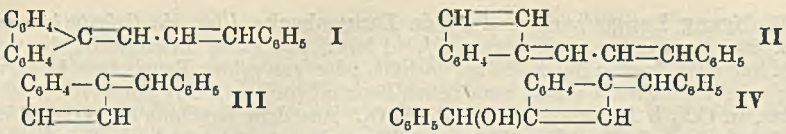
Wolfgang Langenbeck und **Hilde Langenbeck**, *Über ein tiefgefärbtes dimeres Keten.* Bei kurzem energ. Erhitzen ($^1/_2$—1 Min.) von roher *Benzilsäure*, die von der Darst. her stets Spuren des K-Salzes enthält, oder von reiner Benzilsäure in Ggw. von wenig wasserfreier Soda erhält man neben Benzilid (unl. in CCl_4) prachtvolle, schwarzviolette, in CCl_4 l. Prismen der Zus. $C_{28}H_{20}O_2$. Aus dem Ergebnis der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 u. Eg.: Bldg. von Benzophenon in einer Ausbeute, die bei Anrechnung des durch überschüssiges CrO_3 zerstörten Benzophenons 57% erreicht, folgt das Vorliegen eines *dimeren Diphenylketens* u. zwar höchstwahrscheinlich des *1,1,2,2-Tetraphenylcyclobutandions-3,4.* Krystallisiert bei vorsichtigem Umlösen aus Essigester in derben Prismen von der Farbe der $KMnO_4$-Krystalle. F. 168°. Wl. in A., Ä., Bzl., leichter in Eg. u. Essigester, zll. in Chlf. u. CCl_4. Reagiert, mit den verschiedensten Agenzien behandelt, wenn überhaupt, unter Harzbldg. Die Lsgg. sind außerordentlich intensiv u. zwar tief braunrot gefärbt; 10^{-5}-molare Lsgg. sind orangefarben, 10^{-6}-molare noch eben gefärbt. Das Absorptionsspektrum (untersucht von **Ley** u. **Volbert**) einer 3×10^{-6}-molaren methylalkoh. Lsg. zeigt Absorption im Blau u. Violett, das Maximum liegt im Ultraviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 938—42. Münster i. W., Univ.) RADT.

George Stafford Whitby und **Morris Katz**, *Die Polymerisation des Indens, Cinnamalfluorens und einiger Derivate des Indens.* Vff. benutzten als Polymerisationsmittel Wärme, *Antimonpentachlorid* u. *Stannichlorid*, von denen die letzteren höhere Polymere ergaben, als alle bisher erhaltenen. Das Mol.-Gew. des mit $SbCl_5$ gebildeten Indenprod. entsprach annähernd einem Mol., das durch Vereinigung von 15 Indenmoll. entstanden ist, während das mit $SnCl_4$ erhaltene Prod. annähernd einer Vereinigung von 25 Indenmoll. entsprach. Obgleich es sich um sehr hohe Polymere handelte, zeigten diese doch nicht die Eigg. lyophiler Kolloide. Weiterhin stellen sie nicht chem. Individuen dar, sondern Gemische von verschiedenen Polymerisationsgraden, wie durch Fraktionieren gezeigt werden konnte. Vom $SnCl_4$-Prod. wurden als Extreme Fraktionen $(C_9H_8)_8$ u. $(C_9H_8)_{29}$ erhalten. Die Wärmepolymerisation des Indens greift um so schneller Platz, je höher die Temp. ist. Bei 200° war das Mol.-Gew. 676, als die Polymerisation zu 96,75% eingetreten war, bei 178° war es 886, u. die Polymerisation hatte nur 82,24% des Indens erfaßt. Es scheint somit, daß „Cracken" der Größe des polymeren Mol. eine Grenze setzt, die bei einer gegebenen Temp. bestehen kann. Ebenso wie $SbCl_5$- u. SnC_4-Polymere sind die Hitzepolymeren heterogen. Zwischen den FF. u. den Mol.-Geww. der Polyindene besteht eine Beziehung in der Art, daß erstere mit Anwachsen der letzteren ansteigen. Von 15 Mustern Polyinden, deren Bromabsorption gemessen wurde, zeigten alle denselben Grad der Ungesättigtheit per Molargewicht, d. h. die Absorption von 2 Bromatomen. Daher enthalten alle Polyindenmoll., unabhängig von ihrer Größe, eine Doppelbindung, was sich folgendermaßen deuten läßt:



Dieses Schema erklärt auch folgende Tatsachen: 1. Die Polyindene zers. sich bei der trockenen Dest. weitgehend in Inden. 2. Das Dimere des Indens, welches wegen seines F. u. seiner Polymerisierbarkeit wahrscheinlich auf dem direkten Weg vom Inden zum Polyinden liegt, gibt bei der Oxydation *α-Hydrindon.* Weiter wurde gefunden, das *Cinnamalfluoren* (I) u. *Cinnamalinden* (II) fähig sind, höhere, nicht kolloidale Polymere zu geben. Mit Eg. konnte I bei keiner Temp. zur Polymerisation gebracht werden. Wird I bei 200° 2—3 Wochen erhitzt, so entsteht ein niederes Polymeres u. bei 240—250° (während 3 Tagen) bildet sich ein höheres Polymeres, dessen mittleres Mol.-Gew. einem Nonameren entspricht. $SbCl_5$ liefert ein ca. Octameres. Fraktionieren zeigte, daß das Material ein Gemisch ist. Ähnlich wurde II durch Wärme, $SbCl_5$ u. $SnCl_4$ polymerisiert u. auch hier waren die Prodd. heterogen. Sowohl bei den Polymeren von I u. II besteht eine lineare Beziehung zwischen dem F. u. dem Mol.-Gew. Weiterhin wurden *Benzalinden* (III) u. *Oxybenzylbenzalinden* (IV) untersucht. Alle untersuchten Verbb. enthalten eine konjugierte Doppelbindung, wenn auch nicht in offener Kette.

I wurde nach THIELE u. HENLE (LIEBIGS Ann. **347** [1906]. 303) hergestellt; F. 155,5°, aus Bzl. Daneben entstand ein Körper, welcher vielleicht ein Kondensations-



prod. von 2 Moll. Zimtaldehyd ist, da das Mol.-Gew. 276 ist u. ein ähnlicher roter Körper durch Behandeln von Zimtaldehyd mit Na-Äthylat erhalten werden konnte. Beim Erhitzen auf 200° während 3 Wochen trat bei I geringe Polymerisation ein, u. es konnte eine rotbraune Verb. vom F. 168—170° u. dem Mol.-Gew. 570 erhalten werden. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 240—250° während 3 Tagen lieferte ein rötliches Pulver, F. 356—370°, Mol.-Gew. 2558, das bei der trockenen Dest. I zurückgab. Bei Zugabe von 12 ccm einer 20%ig. Lsg. von $SbCl_5$ lieferten 10 g I in 250 ccm $CHCl_3$ ein dunkelgelbes Pulver, F. 327—329°, Mol.-Gew. 2240, das fraktioniert wurde. Als Polymerisationsmittel für I waren weniger aktiv als $SbCl_5$: BCl_3, $TiCl_4$, $SnCl_4$, WCl_6, $MoCl_5$, $FeBr_3$, Al-Halide, Na, K, CrO_2Cl_2 u. $SeOCl_2$. Geringe Wrkg. gaben P_2O_5 u. $FeCl_3$. II wurde durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Inden in Methylalkohol u. in Ggw. von KOH erhalten. Rötlichgelbe Nadeln, F. 190°, aus Äthylacetat. Daneben entsteht *Oxycinnamylcinnamalinden* in gelben Nadeln vom F. 160—161° aus Bzl. II liefert im geschlossenen Rohr bei 200° (3 Tage) ein dunkelgelbes Prod., F. 266 bis 268°, Mol.-Gew. 1692, das fraktioniert werden konnte. Mit $SnCl_4$ entstand in 2 Stdn. eine dunkelgelbe Verb., F. 238—242°, Mol.-Gew. 972. III ergab bei 178° im geschlossenen Rohr nach 5 Tagen ein orangegelbes Pulver, F. 238—242°, Mol.-Gew. 789. Polymerisation mit $SbCl_5$ lieferte ein gelbes Pulver, F. 252—255°, Mol.-Gew. 1174. IV wurde aus Benzaldehyd u. Inden in Ggw. von Na-Äthylacetat erhalten, F. 135 bis 136°. Daneben entsteht III u. ein Gemisch von 2 Verbb. (F. 120°). Polymerisation mit $SbCl_5$ in Chlf. lieferte ein tiefgelbes Pulver, F. 297—300°, Mol.-Gew. 1928. $SnCl_4$ ergab ein niederes Polymeres, F. 195—200°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1160—71. Montreal, Canada, Univ.) Kindscher.

P. Ferrero und **R. Wunenburger**, *Untersuchungen über α-Chlornaphthalin. I. Chlorierung des Naphthalins in gasförmiger Phase.* Vff. haben die Chlorierung des Naphthalins in gasförmiger Phase eingehend untersucht. Besondere Apparatur im Original abgebildet. Zuerst wurde ohne Katalysator gearbeitet unter Variierung der Temp., der Cl-Menge u. der Zufuhrgeschwindigkeit des Cl. Nach den im Original wiedergegebenen Diagrammen werden die besten Ausbeuten an *α-Chlornaphthalin* erhalten bei 350°, mit 1,5 Mol. Cl pro Mol. $C_{10}H_8$ u. einer Zufuhr von 15 l Cl in der Stde., nämlich 59%, berechnet auf das angewandte $C_{10}H_8$, u. 85%, berechnet auf das verbrauchte $C_{10}H_8$. Das überschüssige Cl wird zurückgewonnen. — Sodann wurde mit J als Katalysator chloriert. Beste Ausbeuten mit 0,5% J u. 20 l Cl in der Stde., nämlich 70 bzw. 94% (ber. wie vorst.). — $FeCl_3$ begünstigt mehr die Polychlorierung u. dest. bei obiger Temp., ist daher unbrauchbar. Bimsstein u. Holzkohle aktivieren die Mono- u. Polychlorierung. — Das nicht umgewandelte $C_{10}H_8$, welches das Gesamt-J u. etwas α-Chlornaphthalin enthält, liefert bei erneuter Chlorierung dasselbe Resultat wie reines $C_{10}H_8$, indem das schon vorhandene α-Chlornaphthalin zurückgewonnen wird. Trotz der hohen Temp. entstehen nur wenig Polychlorderivv. (unter 5%). Das α-Chlornaphthalin ist techn. rein, wenn man mit guten Kolonnen fraktioniert. — J ist ein sehr günstiger Katalysator, weil es besonders die Monochlorierung fördert, sich im $C_{10}H_8$ leicht löst u. mit demselben dest., ferner weil die Jodchloride bei der Dest. des Rohprod. zers. werden u. alles J mit dem nicht umgesetzten $C_{10}H_8$ zurückgewonnen wird. Schwierigkeit bereitet indessen die Apparatenfrage in der Technik. (Helv. chim. Acta **11**. 416—25. Genf, Univ.) Lindenbaum.

L. Chas. Raiford und **F. C. Mortensen**, *Weitere Beobachtungen über die Wanderung des Acyls vom Stickstoff zum Sauerstoff.* (Vgl. C. **1925**. II. 285.) Um den Einfluß eines cycl. Radikals zu studieren, unternahmen die Vff. Verss. mit *o-Aminocyclohexanol* (I) u. *α-Aminobenzyl-2-naphthol* (F. 125°) (II), bei dem die Aminogruppe in der Seitenkette sitzt. Obgleich die Acylgruppen in den beiden möglichen Richtungen eingeführt wurden, konnte keine Umlagerung beobachtet werden.

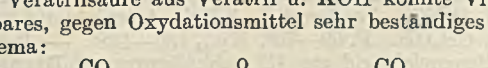
Versuche. *2-Benzoylaminocyclohexanol*, $C_{13}H_{17}O_2N$. Aus I u. Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Ausbeute 97%. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 168—169°. *Benzoat*, $C_{20}H_{21}O_3N$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 204—205°; liefert bei der Hydrolyse das Benzoylderiv. von I zurück. *Acetat*, $C_{15}H_{19}O_3N$, farblose Blättchen aus 50%ig. A., F. 143—144°.

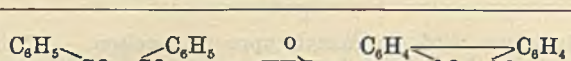
Bei der Hydrolyse wird die Acetylgruppe abgespalten. — *2-Acetylaminocyclohexylacetat*, $C_{10}H_{17}O_3N$. Aus I beim Acetylieren. Krystalline Masse aus Bzl. + Lg., F. 117 bis 118°. Liefert bei der Hydrolyse das *N-Acetylderiv. von* I in Nadeln aus Bzl., F. 314 bis 315°. — *2-Acetylaminocyclohexylbenzoat*, $C_{15}H_{19}O_3N$. Aus *N-Acetylaminohexanol* u. Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Ausbeute 81%. F. 198—199°, aus Bzl. Liefert bei der Hydrolyse das Ausgangsmaterial zurück. *α-Acetylaminobenzyl-2-naphthylbenzoat*, $C_{26}H_{21}O_3N$. Aus *α-Acetylaminobenzyl-2-naphthol* u. Benzoylchlorid in Pyridin. Ausbeute 75%. Farblose Nadeln aus A., F. 176—177°. Hydrolyse ergibt das N-Acetylnaphthol. — *α-Benzoylaminobenzyl-2-naphthylbenzoat*, $C_{31}H_{23}O_3N$. Aus II nach Schotten-Baumann. Rehfarbene Klümpchen aus Bzl., F. 118—119°. Hydrolyse ergab quantitativ ein Phenolprod. vom F. 240—241°, $C_{24}H_{19}O_2N$, welches auch durch Benzoylieren des Hydrochlorids des entsprechenden Aminonaphthols mit 2 Moll. Benzoylchlorid erhalten wurde. Es ist das ein Monobenzoylderiv. — *α-Benzoylaminobenzyl-2-naphthylacetat*, $C_{26}H_{21}O_3N$. Aus dem N-Benzoylaminonaphthol durch Acetylieren. Farblose Nadeln, F. 118—119°. Ausbeute 90%. Hydrolyse ergab das Benzoylaminonaphthol zurück. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1201—04. Iowa City, Iowa Univ.) Kindscher.

Henry Gilman und **Margaret Furry**, *Die Identifizierung der Organomagnesiumhaloide durch krystalline Derivate, dargestellt mittels α-Naphthylisocyanat.* Gegenüber *Phenylisocyanat* besitzt die α-Naphthylverb. den Vorzug, daß sie mit Organomagnesiumhaliden weniger l., besser krystallisierende Amide mit höherem F. ergibt. Hingegen ist Phenylisocyanat bei nicht sehr reaktionsfähigen Organometallverbb. vorzuziehen. Wird eine äth. Lsg. von α-Naphthylisocyanat zu einem Grignardreagens in Ä. gegeben, so entsteht eine Lsg., die bei der Hydrolyse das Naphthalid liefert. Etwa gebildeter symm. Di-α-naphthylharnstoff kann durch Filtrieren abgetrennt werden. Die α-Naphthalide werden durch Krystallisation aus A. gereinigt. — *Acet-α-naphthalid*, F. 160°. — *Propion-α-naphthalid*, F. 126°. — *n-Buttersäure-α-naphthalid*, F. 121°. — *n-Valeriansäure-α-naphthalid*, F. 112°. — *Hexahydrobenzoesäure-α-naphthalid*, F. 188°. — *Phenylacet-α-naphthalid*, F. 166°. — *Cinnamyl-α-naphthalid*, F. 217°. — *Benz-α-naphthalid*, F. 161°. — *p-Tolu-α-naphthalid*, F. 173°. — *α-Naphtho-α-naphthalid*, F. 236°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1214—16. Ames, Iowa, State Coll.) Kindscher.

Luis Guglialmelli und **Armando Novelli**, *Thioharnstoffderivate des Fluorens.* 2-Amino-fluoren reagiert mit CS_2 in A. gar nicht, in Ggw. von S oder K-Äthylxanthogenat (vgl. Guglialmelli u. Novelli, C. **1926**. II. 21), auch in Aceton, entsteht der entsprechende Thioharnstoff höchstens spurenweise. Ebensowenig lassen sich o- u. p-Nitranilin mit CS_2 in Ggw. von K-Xanthogenat in die Thioharnstoffe überführen. 2-Amino-fluoren ist das erste nichtsubstituierte cycl. Amin, das unter diesen Bedingungen nicht mit CS_2 reagiert, ein Verh., das wohl auf das Vorhandensein der elektronegativen CH_2-Gruppe zurückzuführen ist, entsprechend der hemmenden Wrkg. anderer elektronegativer Gruppen (NO_2, CO_2H etc.). Der betreffende Thioharnstoff läßt sich nach der Methode von Fry (Journ. Amer. chem. Soc. **35** [1913]. 1539) in Ggw. von Pyridin u. Jod darstellen. — Wesentlich für die Thioharnstoffbldg. aus Amin u. CS_2 ist die Art des Lösungsm., das entweder ein A. oder ein Keton sein muß, um mit CS_2 oder dem Amin intermediäre, leicht weiter reagierende Prodd. geben zu können, etwa $C_2H_5O \cdot CS \cdot SH$ oder $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot O \cdot CS \cdot SH$ oder $(CH_3)_2C(OH) \cdot NHR$. — *Thioharnstoff des 2-Aminofluorens*, $(C_{13}H_9 \cdot NH)_2CS$. 1 Mol 2-Aminofluoren (Nadeln aus verd. A.; F. 129°, korr.) u. 2 Mol Pyridin in überschüssigem CS_2 werden mit 1 Mol Jod in CS_2 allmählich versetzt. Der Nd. wird am nächsten Tag zur Entfernung von Pyridin, CS_2, Pyridiniumjodid u. S mit Wasserdampf, h. W. u. CS_2 behandelt. Weiße seidige Krystalle aus Nitrobenzol, F. 245°. L. in Nitrobenzol, sonst fast unl. Bei der Dest. mit P_2O_5 entstehen in geringer Menge am Licht sich färbende, nach Senföl riechende Krystalle, die zwischen 70 u. 80° schmelzen, vermutlich das *Fluorenylsenföl*, $C_{13}H_9 \cdot NCS$. (Anales Asoc. quim. Argentina **15** [1927]. 287—307. Buenos Aires, Univ.) Radt.

B. L. Vanzetti, *Über die Cannizzarosche Reaktion bei Pinakolin- und Benzilumlagerungen.* (Vgl. Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [5] **24**. II [1915]. 467.) Bei der Darst. der Veratrilsäure aus Veratril u. KOH konnte Vf. ein neutrales, rotbraunes, sublimierbares, gegen Oxydationsmittel sehr beständiges Prod. isolieren, für das nach dem Schema:



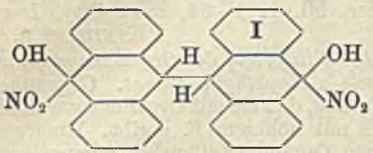
bezw. 

die Konst. eines Tetramethoxyanthrachinons oder -phenanthrenchinons in Betracht kommt. Die Tatsache, daß die Verb. nicht mit Bisulfit u. mit o-Phenylendiamin reagiert, läßt mehr auf die Anthrachinonformel schließen, besonders da dasselbe Prod. bei der spontanen Oxydation der Veratrilsäure entsteht, was nur nach dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H)C_6H_5 \xrightarrow{O} C_6H_4(CO)_2C_6H_4$$

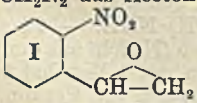
vor sich gehen kann; jedoch ist auch an eine primäre „Retropinakolinumlagerung" der Veratrilsäure in Veratril zu denken. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1298—1301. Cagliari, Univ.) RADT.

J. S. Turski und **A. Berlandstein**, *Über einen besonderen Fall der Nitrierung des Anthracens zu Dinitrodihydrobianthranol.* Gereinigtes *Anthracen* wurde in Eg. gel. u. unter Kühlung u. Umrühren bei 7—8° konz. HNO_3 tropfenweise zugegeben. Es entsteht ein gelber Nd., der 2 Tage stehen gelassen u. dann zur Beendigung der Rk. auf dem Wasserbad bei 50—55° erwärmt u. abfiltriert wird. Nach Rekrystallisation aus Eg. entsteht *9,9'-Dinitro-9,9'-dioxy-10,10'-dihydrodianthracen*, $C_{28}H_{20}N_2O_6$ (I), F. 267 bis 268° (Zers.), gelbe Nadeln, wl. in Bzl., Ä., A., ll. in NaOH. Durch Oxydation mit Chromsäure u. Eg. entsteht *Anthrachinon*. Wird das Rk.-Gemisch sofort nach der Nitrierung erwärmt, so entsteht ein ähnliches, nicht näher untersuchtes Prod. $C_{28}H_{22}N_4O_{10}$, F. > 290°. (Roczniki Chemji **7** [1927]. 457—66. Warschau, Techn. Hochsch.) WAJZER.

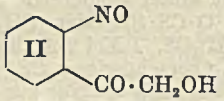


F. Arndt, **B. Eistert** und **W. Partale**, *Synthesen mit Diazomethan.* III. *Über o-Nitrophenyläthylenoxyd und die aus ihm zugänglichen Stoffe.* (II. vgl. C. **1927**. II. 932; vgl. auch C. **1927**. II. 2398.) Nachzutragen ist folgendes: Die typ. Anlagerungsrkk. des Glycidringes im *o-Nitrophenyläthylenoxyd* (I) sind nur in alkal. Medium, z. B. in Pyridin, unverfälscht durchführbar; in saurem Medium greift die Nitrogruppe in die Rk. ein. So entsteht mit Säure nicht Nitrophenyläthylenglykol, sondern das mit I isomere *o-Nitrosobenzoylcarbinol* (II); mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas $FeCl_3$ entsteht statt des Glykoldiacetats die *O-Acetylverb.* von II. Ebenso erfolgt auch die Red. der Nitrogruppe unter Einmischung der Glycidseitenkette, was meist zu allgemeiner Verharzung führt; mit Sn in Eg. wurde etwas *Anthranil*, mit N_2H_4 etwas *Indol* erhalten. Dagegen reagiert *o-Nitrophenyläthylenchlorhydrin* (III), in welchem der Glycidring v o r h e r geöffnet wurde, nicht mit konz. H_2SO_4 u. ist glatt zu *o-Aminophenyläthylenchlorhydrin* reduzierbar; dies geht mit Lauge zum Teil in *Indol*, zum Teil in Polymere des Indols oder o-Aminophenyläthylenoxyds über.

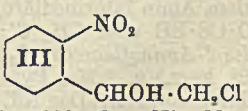
Aus o-Nitrobenzaldehyd u. Diazomethan entsteht neben I je ein wenig *o-Nitroacetophenon* u. *o-Nitrophenylaceton*. Vff. führen die Bldg. des letzteren darauf zurück, daß der nach Abspaltung von N_2 aus dem zuerst entstehenden Dihydrofurodiazol verbleibende Molekelrest sich in *o-Nitrophenylacetaldehyd* umlagert, welches dann mit dem CH_2N_2 das Aceton liefert.



I



II

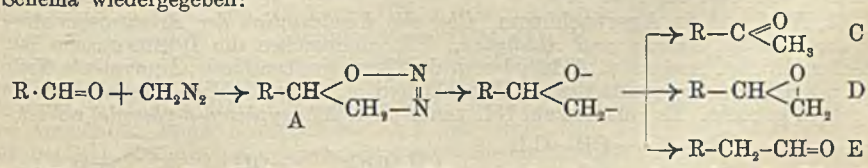


III

o-Nitrophenyläthylenoxyd, $C_8H_7O_3N$ (I): C. **1927**. I. 1823 als „*Nitraldin*" beschrieben. *o-Nitrosobenzoylcarbinol*, $C_8H_7O_3N$ (II): C. **1927**. II. 1824 als „*Nitrosoverb.*" beschrieben. Gibt mit 2-n. Lauge bei 0—10° unter anderem *N-Oxyisatin* u. eine farblose, bei 190° sich grün färbende Säure vom F. 216°. — *o-Nitrophenyläthylenchlorhydrin*, $C_8H_8O_3NCl$ (III). Aus I in Pyridin, in welches vorher bis zur Breibldg. HCl eingeleitet ist. Farblose Plättchen aus Lg. oder CCl_4. F. 60—61°, Kp.$_{17}$ 170°, unter teilweiser Zers. Gibt mit verd. NaOH wieder I. Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 liefert *ω-Chlor-o-nitroacetophenon* (C. **1927**. II. 933), woraus die Konst. III folgt. — *Acetylderivat von* III, $C_{10}H_{10}O_4NCl$. Aus I mit 2—3 Moll. Acetylchlorid in Pyridin. Farblose Krystalle aus wenig CH_3OH. F. 69—70°, Kp.$_{15}$ 186—188°. — *Benzoylderivat von* III, $C_{15}H_{12}O_4NCl$. Mit Benzoylchlorid aus III nach SCHOTTEN-BAUMANN oder aus I in Pyridin. Derbe Krystalle aus CH_3OH, F. 87—88°. — *o-Aminophenyläthylenchlorhydrin*, $C_8H_{10}ONCl$, aus III mit $SnCl_2$ u. HCl. Farblose Lanzetten aus Bzl. F. 86—87°.

Gibt bei längerem Erwärmen in Bzl. zum Teil *Diindolhydrochlorid*, mit h. Lauge zum Teil *Indol*, zum Teil Polymere. — *ω-Acetoxy-o-nitrosoacetophenon* (*O-Acetylderivat von* II), $C_{10}H_9O_4N$. Aus I mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas $FeCl_3$ bei 0°. Farblose Krystalle aus Aceton, F. 104°, grüne Schmelze. — *o-Aminobenzoylcarbinol*, $C_8H_9O_2N$. Aus II mit wss., CO_2-gesätt. Lsg. von N_2H_4, unter Bldg. der berechneten Menge N_2. Aus luftfreiem W. hellgelbe Nadeln, F. 98°. Erwärmen mit Lauge führt in *Indoxyl* über: Indigoblume u. Bldg. von o-Acetylindoxyl mit Essigsäureanhydrid. — *o-Acetaminobenzoylcarbinol*, $C_{10}H_{11}O_3N$. Aus dem Vorigen mit Essigsäureanhydrid. Scidige Nadeln aus W. F. 141°. Erwärmen mit Lauge liefert Indoxyl. — *Diacetyl-o-aminobenzoylcarbinol*, $C_{12}H_{13}O_4N$. Aus o-Aminobenzoylcarbinol mit 3 Moll. Acetylchlorid in Pyridin. Derbe Krystalle aus CH_3OH. F. 103—104°, wl. in W., Lauge verändert, aber ohne Bldg. von Indoxyl. — *Dibenzoyl-o-aminobenzoylcarbinol*, $C_{22}H_{17}O_4N$. Darst. entsprechend, Nädelchen aus Essigester, F. 167—168°. — *Phenylhydrazon des o-Aminobenzoylcarbinols*, $C_{14}H_{15}ON_3$. Darst. in Eg. unter gelindem Erwärmen. Gelbliche Nädelchen aus A. F. 198°. — *o-Nitrophenylaceton*, $C_9H_9O_3N$. Aus den Mutterlaugen von I als Semicarbazon ausgeschieden, zusammen mit dem Semicarbazon von o-Nitrobenzaldehyd u. o-Nitroacetophenon. Trennung durch Kochen mit konz. HCl u. Zusatz von W., wobei das Semicarbazon von Nitrobenzaldehyd zurückgewonnen wird, während die beiden Ketone frei werden; diese werden dadurch getrennt, daß bei nochmaligem Umsatz mit Semicarbazid das Nitrophenylaceton schneller Semicarbazon bildet. Synthet. Darst. aus *o-Nitrophenylacetaldehyd* mit *Diazomethan*, sowie durch 8 Stdn. Kochen von (o-Nitrophenylacetyl)-acetessigester mit 2-n. H_2SO_4. Nädelchen aus PAc. F. 26—27°. Lsg. in A. gibt mit etwas 2-n. NaOH intensive Violettfärbung. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{12}O_3N_4$. F. 213—214° unter Zers. — *α-(o-Nitrophenylacetyl)-acetessigester*, $C_{14}H_{15}O_6N$. Aus Na-Acetessigester mit o-Nitrophenylacetylchlorid in Ä., Aufnehmen in konz. Lsg. von Na_2CO_3, Ansäuern. Krystalle aus A. F. 76—77°. In 2-n. Lauge u. starker Sodalsg. mit gelber Farbe l., in Pyridin mit alkoh. Lauge intensive Blaufärbung. — *(o-Nitrophenylacetyl)-aceton*, $C_{11}H_{11}O_4N$. Bldg. bei Verseifung des Vorigen mit 2-n. H_2SO_4 neben Nitrophenylaceton, von dem es durch seine Löslichkeit in Sodalsg. getrennt wird. Blättchen aus A. oder Lg. F. 62—63°. Liefert mit Lsg. von N_2H_4 in W.: *Methyl-3-(o-nitrophenyl)-5-pyrazol*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$, fast farblose Nadeln aus W. oder wenig Bzl. F. 120—121°, sll. in A., wl. in Bzl., l. in 2-n. HCl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1107—18.) Arndt.

F. Arndt und **B. Eistert**, *Synthesen mit Diazomethan.* IV. *Über die Reaktion zwischen Aldehyden und Diazomethan.* (III. vgl. vorst. Ref.) (Vgl. C. **1927**. II. 2398.) Nachzutragen ist folgendes: Während *Chloral* u. *o-Nitrobenzaldehyd* mit Diazomethan im wesentlichen das entsprechende *Äthylenoxyd* geben, liefert nach Verss. von Ender *m-Nitrobenzaldehyd* nur Keton u. kein Äthylenoxyd, *p-Nitrobenzaldehyd* in etwa gleichen Mengen *p-Nitroacetophenon* u. *p-Nitrophenyläthylenoxyd*. Der Einfluß der Nitrogruppe folgt also den allgemeinen Gesetzen der Substituentenbeeinflussung. Vff. beantworten die Frage, welche Aldehyde Äthylenoxyde, welche Methylketone liefern, dahin, daß eine Neigung des Aldehydkohlenstoffatoms zur „Vierbindigkeit", welche sich beim Chloral durch die Bldg. von *Hydrat*, beim o-Nitrobenzaldehyd durch die Leichtigkeit der Bldg. von *Acetal* verrät, auch die Ursache ist, daß statt der Carbonyldoppelbindung des Ketons die 4 einzelnen Bindungen des Äthylenoxyds auftreten. So kann man von allen hydratbildenden Aldehyden Bldg. von Äthylenoxyden erwarten u. umgekehrt beim o-Nitrobenzaldehyd auf eine gewisse Fähigkeit zur Hydratbldg. schließen; die Löslichkeit des o-Nitro (u. in geringerem Grade auch des p-Nitro)-benzaldehyds in starker Lauge dürfte auf Salzbldg. der durch die Nitrogruppe acidifizierten Hydrathydroxyde beruhen. — Die verschiedenen Rk.-Möglichkeiten werden durch folgendes Schema wiedergegeben:

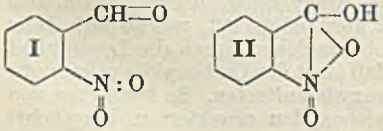


Bei Neigung zur Vierbindigkeit tritt Fall D ein, daneben auch, indem die Rk. über das Ziel hinausschießt, Fall E; der hierbei entstehende Aldehyd wird von dem Diazomethan in Methylketon überführt (vgl. voransteh. Ref.). Fall C ist nur bei Aldehyden,

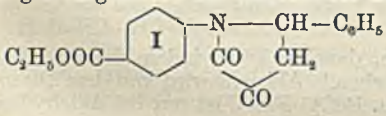
Fall D u. E auch bei Ketonen, nämlich solchen mit aktiviertem CO, möglich, wie durch Verss. mit Oxomalonester u. Mesoxalester bestätigt wurde. — *Trichlor-1,1,1-propylenoxyd-2,3*, $C_3H_3OCl_3$, ist das sog. „Trichloraceton" von Schlotterbeck: Rohprod. enthält wahrscheinlich etwas Dichloressigester, Reinprod. Kp.$_{13}$ 44—45°, Kp.$_{750}$ 149°. Reagiert nicht mit HCl-Lsg. von o-Nitrophenylhydrazin. — *Tetrachlor-1,1,1,3-oxy-2-propan*, $C_3H_4OCl_4$, aus dem Vorigen mit konz. HCl. Schwach jodoformartig riechende Fl., Kp.$_{17}$ 95—96°. — *Trichlor-1,1,1-diacetoxy-2,3-propan*, $C_7H_9O_4Cl_3$, aus Trichlorpropylenoxyd mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas $FeCl_3$. Fast geruchloses Öl, Kp.$_{16}$ 126—128°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1118—22.) Arndt.

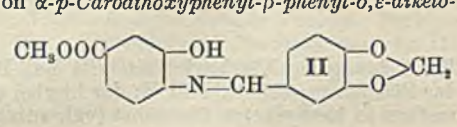
F. Arndt und **J. Amende**, *Synthesen mit Diazomethan. V. Über die Reaktion der Säurechloride mit Diazomethan.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Nach den Verss. der Vff. bilden nicht nur o-Nitrobenzoylchlorid (vgl. C. **1927**. II. 932. 2399), sondern Säurechloride allgemein mit Diazomethan primär das entsprechende Diazoketon; Vff. nehmen an, daß zuerst durch Zusammenlagerung ein chloriertes Dihydrofurodiazol entsteht, welches HCl verliert unter Umlagerung des verbleibenden echten Furodiazols in Diazoketon. Das Endergebnis des Vers. hängt davon ab, mit welcher der im Spiele befindlichen Diazoverbb. sich der abgespaltene HCl unter Bldg. von N_2 umsetzt, u. hierfür sind in erster Linie die Vers.-Bedingungen maßgebend: Bei Eintragen des Säurechlorids in die Lsg. des Diazomethans, das dann immer im Überschuß ist, fängt das Diazomethan den HCl ab, u. das Diazoketon bleibt als Hauptprod. erhalten; bei umgekehrter Arbeitsweise zersetzt der HCl das Diazoketon zu Chlorketon, wodurch Vff. die Bldg. von Chlorketonen bei den Verss. von Nierenstein (C. **1916**. I. 96. **1925**. II. 1526) u. Staudinger (C. **1916**. II. 892) erklären. Daneben spielt die Löslichkeit u. Beständigkeit des Diazoketons eine Rolle: So entsteht aus o-Nitrobenzoylchlorid auch nach der zweiten Arbeitsweise fast nur Diazoketon, ebenso nach Staudinger aus Diazoessigester Diazoketonester. — *ω-Diazoacetophenon*, $C_8H_6ON_2$. Darst. durch Eintragen von 6 g Benzoylchlorid in Ä. in Lsg. von 2$^1/_2$ Moll. Diazomethan in 300 ccm Ä., nach einigen Stdn. Einengen auf 40 ccm, Krystallisieren bei —15°, weiteres Einengen usw. — *Diazoaceton*, $C_3H_4ON_2$, Darst. entsprechend aus 8 g Acetylchlorid, 2$^1/_2$ Moll. Diazomethan in 600 ccm Ä., Dest. im Vakuum. — *Diazo-1-chlor-3-aceton*, $C_3H_3ON_2Cl$. Darst. entsprechend aus Chloracetylchlorid. Dest. gibt Fl. Kp.$_{13}$ 75°, Gemisch von 75% Diazochloraceton u. 25% α,α'-Dichloraceton. Trennung durch Krystallisieren des Diazoketons aus dem 6-fachen Vol. Ä. bei —80°. Hellgelbe Krystalle bzw. gelbe Fl. F. +3°, Kp.$_{13}$ 75°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1122—24.) Arndt.

F. Arndt, *Zur Frage der Tautomerie des o-Nitro-benzaldehyds.* Vf. hält die Ansicht von Tanasescu (C. **1928**. I. 687), nach der o-Nitrobenzaldehyd in einem Tautomeriegleichgewicht I ⇌ II auftreten kann, für nicht haltbar, denn auch o-Nitrotriphenylmethan, bei dem entsprechende Tautomerie nicht möglich ist, zeigt ein „bewegliches Wasserstoffatom" nach Zerewitinoff (welche Methode außerdem bei Nitroverbb. nicht zuverlässig ist, vgl. Gilman, C. **1928**. I. 332) u. wird analog wie o-Nitrobenzaldehyd zu o-Nitrosotriphenylcarbinol photomerisiert; auch p-Nitrobenzaldehyd ist l. in Lauge, was bei beiden Aldehyden durch Bldg. von Hydrat erklärbar ist (vgl. voransteh. Ref.); auch o-Nitroacetophenon wird ganz analog zu C-Methylanthranil reduziert. Ferner wäre II eine starke Säure, müßte daher viel stärkere Laugenlöslichkeit bewirken u. mit Diazomethan den Methyläther von II liefern, während die von Vf. erhaltenen Prodd. alle nur aus I entstanden sein können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1125—26.) Arndt.



St. Weil und **St. Auerbachówna**, *Über die Kondensation der Brenztraubensäure mit aromatischen Aminen und Aldehyden.* Vff. untersuchen die Doebnersche Rk. zwischen aromat. Aminen u. Aldehyden u. der Brenztraubensäure. Äquivalente Teile von p-Aminobenzoesäureäthylester, Benzaldehyd u. Brenztraubensäure wurden in A. gel. u. gekocht. Es entsteht ein Nd. von *α-p-Carbäthoxyphenyl-β-phenyl-δ,ε-diketo-*

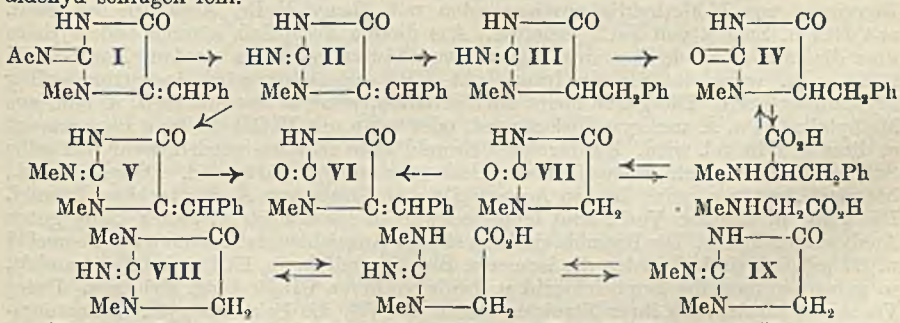




pyrrolidin, $C_{19}H_{17}O_4N$ (I), weißes, kleinkrystallin. Pulver, F. 154—155°, l. in A., Ä., Essigsäure, HNO_3, H_2SO_4, sll. in Chlf., unl. in Sodalsg. Ähnlich entsteht aus p-Amino-m-oxybenzoesäuremethylester u. Piperonal nach Zusatz von Brenztraubensäure die *Verb.* $C_{16}H_{13}O_5N$ (II), gelbe, seidenglänzende Plättchen. F. 174—175°, ll. in A. u. Bzl., l. in Ä., zerfällt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Piperonal u. das Aminsalz. Die Kondensation der Brenztraubensäure mit Piperonal u. o-Nitro-p-methylanilin bzw. m-Nitro-p-aminophenylarsinsäure ist nicht gelungen. (Roczniki Chemji 7 [1927]. 357—61.) Wajzer.

St. Weil und **A. Joskowiczówna**, *Über einige Ester der α-Phenylchinolincarbonsäure.* Von der *α-Phenylcinchoninsäure* wurden durch Erwärmen mit den entsprechenden Alkoholen unter $POCl_3$-Zusatz folgende Ester dargestellt: *p-Chlorphenylester*, $C_{22}H_{14}O_2NCl$, farblose Nadeln, F. 117—118°. *Phenyläthylester*, $C_{24}H_{19}O_2N$, farblose Nadeln, F. 72°, l. in A. u. Ölen, sll. in Ä. u. Chlf. — *Brenzcatechinester*, $C_{22}H_{15}O_3N$, farblose Nadeln, F. 178—179°, l. in Ligroin, A., Ä., Eg. — *Guajacolester*, $C_{23}H_{17}O_3N$, farblose Krystalle, F. 104—105°, l. in A. u. Eg., wl. in Ä. u. Calf. — *Resorcinester*, $C_{22}H_{15}O_3N$, weiße Nadeln, F. 195°, wl. in Ä., l. in Chlf., A., Eg. — *Pyrogallolester*, $C_{22}H_{15}O_4N$, weißes Pulver, F. 170—171°, l. in A. u. Essigsäure, wl. in Chlf., Ä. — *Thymolester*, $C_{26}H_{23}O_2N$, farblose Nadeln, F. 110—111°, l. in A. u. Ölen, ll. in Chlf., Ä., Essigsäure. Durch Erwärmen der α-Phenylcinchoninsäure mit Chininsäure unter $POCl_3$-Zusatz entstand *α-Triphenylchinolin-γ-carbonchinidester*, $C_{55}H_{37}O_8N_3$, Krystalle, F. 208°, unl. in W., l. in A., ll. in Ä., Chlf., Bzl. (Roczniki Chemji 7 [1927]. 362—68. Warschau, Pharmazeut. Staatsinst.) Wajzer.

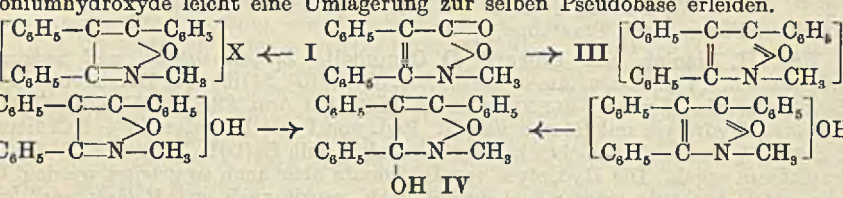
Ben H. Nicolet und **Edward D. Campbell**, *Benzalkreatinin und verwandte Verbindungen.* (Vgl. Journ. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 2416.) Die Darst. von *Acetyl-5-benzalkreatinin* (I) nach Erlenmeyer jr. (Liebigs Ann. 284 [1895]. 49) gab 80% Ausbeute. Hydrolyse mit Säuren gab II. Red. von I mit HJ oder Sn + HCl lieferte III mit 66% Ausbeute, welches bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$-Lsg. 44% *N-Methylphenylalanin* ergab. Die Hydrolyse von III konnte aber auch so geleitet werden, daß IV in guter Ausbeute entstand. Letztere Verb. wurde auch aus *Methylphenylalanin* synthetisiert. Methylieren von II mit CH_3J u. Alkali gab V, das durch Hydrolyse nahezu quantitativ in VI überging. Die Identität von VI wurde durch Synthese aus VII sichergestellt. Es wurde auch durch Hydrolyse von I oder II erhalten. Die Methylierung von Kreatinin nach Korndörfer (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 242 [1904]. 641) u. Kunze (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 248 [1910]. 578) gab VIII oder IX. Alle Verss. zur Kondensation dieses Prod. mit Benzaldehyd schlugen fehl.



Versuche. *N-Acetyl-5-benzalkreatinin*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$ (I). Aus *Kreatinin* u. *Benzaldehyd* in Ggw. von Na-Acetat, Eg. u. Essigsäureanhydrid. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 208—209°. — *5-Benzalkreatinin*, $C_{11}H_{11}ON_3$ (II). Aus I durch Einw. von 30%ig. HCl u. Hydrolyse des gebildeten *Dihydrochlorids* (gelbe Krystalle). Gelbe Schuppen aus A., die sich bei ca. 225° schwärzen, F. 244° unter Zers. — *5-Benzylkreatinin*, $C_{11}H_{13}ON_3$ (III). Aus I durch Red. mit HJ (+ P) oder Sn + HCl u. Zusatz von Ammoniak. Weiße Schuppen aus A., F. 282° unter Zers. Liefert bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ N-Methylphenylalanin in weißen Nadeln (sublimiert bei 252—254° unter geringer Zers.). — *1-Methyl-5-benzylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (IV). Aus III durch partielle Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$. F. 106°. IV kann auch durch Einw. von *K-Cyanat* auf eine angesäuerte Lsg. des N-Methylphenylalanins u. darauffolgende Digestion mit HCl er-

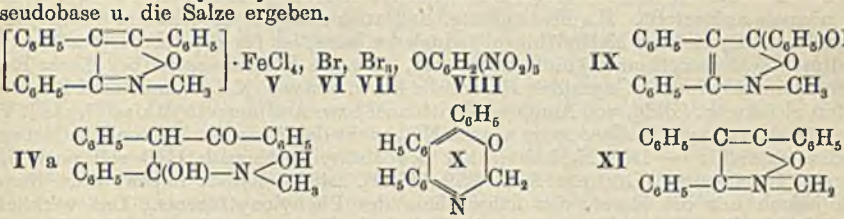
halten werden. — *1-Methyl-5-benzalhydantoin*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$ (VI). Aus I durch Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$. Hellgelbe Schuppen, F. 193—194°. VI wird auch aus *Sakosin* über *1-Methylhydantoin* (F. 156°) u. Kondensation dieser Verb. mit Benzaldehyd erhalten. — *1,3-Dimethyl-5-benzalhydantoin.* Durch Methylieren von 1-Methyl-5-benzalhydantoin. F. 92°, aus W. — *N^2-Methyl-5-benzalkreatinin*, $C_{12}H_{13}ON_3$ (V). Aus II durch Methylieren. Hellgelbe Schuppen aus h. W., F. 129°. Liefert bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ Methylamin u. VI. — Methylieren von *Kreatinin* mit Methyljodid u. Methylalkohol (100°) ergab *Methylkreatininhydrojodid* in hellgelben Nadeln, F. 211—212°, das beim Schütteln mit AgCl das *Hydrochlorid* vom F. 234—236° unter Zers. lieferte. Alle Verss. zur Kondensation dieser Verb. mit Benzaldehyd hatten keinen Erfolg. Das Methylkreatinin gab bei der Hydrolyse Methylamin u. Sarkosin, muß also VIII oder IX sein. Verss., das Prod. nach Öffnen u. wieder Schließen des Ringes mit Benzaldehyd zu kondensieren, schlugen ebenfalls fehl. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1155—60. Chicago Ill.], Univ.) Kindscher.

E. P. Kohler und **A. H. Blatt**, *Pseudobasen und ihre Salze in der Isoxazolreihe.* (Vgl. C. **1928**. I. 1873.) Wird Diphenylisoxazolon methyliert, so entsteht ein N-Methylderiv., das keinen H für eine Enolisation mehr enthält u. daher mit organ. Mg-Verbb. Salze des entsprechenden Oxyisoxazolins bilden sollte. Diese Oxyverbb. sollten wiederum isomere Ammonium- u. Oxoniumsalze bilden. Die Identifizierung solcher Isomeren müßte aber schwierig sein u. überdies würden die entsprechenden Ammonium- u. Oxoniumhydroxyde leicht eine Umlagerung zur selben Pseudobase erleiden.



Diese Beziehungen studierten die Vff. mit den Salzen des *Methyltriphenyloxyisoxazolins* (IV), die durch Einw. von Methylierungsmitteln auf *Triphenylisoxazol* oder durch die Rk. von Phenyl-MgBr mit *N-Methyldiphenylisoxazolon* erhalten werden können, so daß die Stellung der Methyl- u. Phenylgruppen sicher steht. Zur Isolierung eignete sich das swl. $FeCl_3$-Doppelsalz am besten. Dieses Salz kann fast quantitativ durch Einw. von Dimethylsulfat auf Triphenylisoxazol, Hydrolyse des Methylsulfats mit konz. HCl u. Zusatz von $FeCl_3$ zur Lsg. erhalten werden. Es wurde auch beim Digerieren von N-Methyldiphenylisoxazolon mit Phenyl-MgBr, Ansäuern des Prod. mit HCl u. Zusatz von $FeCl_3$ erhalten. Aus diesem $FeCl_3$-Salz können andere Salze über die entsprechende Base durch Zusatz von Säuren gewonnen werden. Das Bromid bildet sich, wenn das Grignardprod. mit HBr angesäuert wird, in citronengelber krystalliner Form. Die Farbe bleibt auch erhalten, wenn es aus Aceton u. Ä. oder aus Methylalkohol u. Ä. umkrystallisiert wird, oder wenn mit NaOH die freie Base erzeugt u. diese in HBr gel. wird. Ein farbloses Bromid kann erhalten werden, wenn das gelbe Salz mit Brom in ein orangefarbenes Perbromid übergeführt wird. Dieses ist swl., bromiert Aceton u. seine Lsg. in Aceton gibt auf Zusatz von Ä. das farblose Bromid. Die gelbe u. farblose Verb. sind leider schwer zu handhaben u. gaben keine guten Analysenergebnisse. Die Bromide sind das einzige Anzeichen, daß Isomere der Formel II u. III möglich sind. Werden die isomeren Bromide mit konz. HCl u. $FeCl_3$ behandelt, so geben sie dasselbe Doppelchlorid u. beide verlieren CH_3Br beim Erhitzen. Unter Vorbehalt hinsichtlich ihrer Struktur fassen die Vff. die Salze als cycl. Ammoniumverbb. V, VI, VII u. VIII auf. Werden diese Salze mit Alkali behandelt, so entsteht ein außerordentlich unbeständiges, farbloses Öl, das in W. unl. u. in Ä. ll. ist, u. daher nicht die wahre Base sein kann. Wird es in Säuren gel., so liefert es die Salze wieder u. muß daher die entsprechende Pseudobase sein. Werden die Salze in Ggw. von Methanol mit Alkali behandelt, so entsteht ein fester beständiger Methyläther, der gleichfalls die Salze zurückgibt, wenn er mit Säuren behandelt wird. Für die Pseudobase sind die Formeln IX, IV u. IV a möglich. Während die Eigg. der Basen der Vff. mit IX in Einklang stehen, ist die Formel unvereinbar mit dem Verhalten der Salze weniger hoch substituierter Isoxazoline. In den Verbb. der Vff. macht die Ggw. einer Phenylgruppe an Stelle eines H-Atoms in 3-Stellung einen H_2O-Verlust u. somit den Übergang des Hydroxylaminderiv. mit offener Kette in eine Enolform unmöglich.

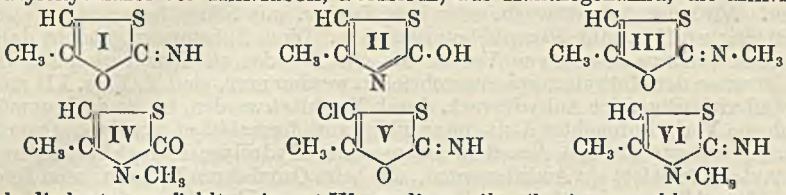
Ob die fl. Pseudobase IV oder IVa entspricht, konnte nicht festgestellt werden, da aber die Zus. des Methyläthers der cycl. Form IV entspricht, so stellt sie sicher eine Stufe des Prozesses dar. Äth. Lsgg. der Pseudobase ergeben allmählich einen Nd. eines farblosen festen Stoffes, dessen Zus. u. Mol.-Gew. derjenigen einer Verb. entspricht, die aus IVa durch Verlust von 2 Moll. H_2O entstanden ist. Diese Anhydroverb. vereinigt sich mit Pikrinsäure u. Methylalkohol unter Bldg. von Substanzen, die mit dem Pikrat u. dem Methyläther der Pseudobase isomer sind. Der Prozeß, durch den die Anhydroverb. gebildet wird, ist nicht reversibel, u. weder die Anhydroverb. selbst, noch eines ihrer Derivv. kann in die Salze der Pseudobase zurückverwandelt werden. Wird die Anhydroverb. oder ihre Derivv. mit Säure behandelt, so verliert sie den Stickstoff u. gibt *Phenyldibenzoylmethan*. Diese Substanzen gehören daher zu einer ganz anderen Klasse von Verbb. Da ein Teil des als H_2O verlorenen H notwendigerweise der Methylgruppe zugeschrieben werden muß, sind X, XI u. XII möglich. Während viele Eigg. der Anhydroverb. durch X erklärt werden, ist sie doch unmöglich, da sich die Verb. in feuchter Luft unter Bldg. von *Formaldehyd* oxydiert. Ozonisieren ergibt äquivalente Mengen *Benzil* u. *Benzoesäure*, Hydrolyse Phenyldibenzoylmethan u. Phenyl-MgBr liefert ein Additionsprod., das beim Ozonisieren Benzil u. beim Hydrolysieren Phenyldibenzoylmethan u. *Benzylamin* liefert. Um also zwischen XI u. XII zu unterscheiden, müßte eine Anhydroverb. hergestellt werden, in der der KW-stoffrest in 3-Stellung nicht eine Phenylgruppe ist. Vorläufig nehmen die Vff. XII an, u. daher für die Additionsprodd. XIII, XIV u. XV. In Lsgg. mögen diese Additionsprodd. im Gleichgewicht mit der Anhydroverb. u. ihren tautomeren Modifikationen stehen, sie können aber kein Hydroxylaminderiv. zurückliefern u. können daher auch nicht die Pseudobase u. die Salze ergeben.



Versuche. *$FeCl_3$-Doppelsalz* V, $C_{22}H_{18}ONCl_4Fe$. Aus Triphenylisoxazol u. Dimethylsulfat, Einw. von HCl auf das Prod. u. Zusatz von $FeCl_3$-Lsg. Schwefelgelbe Nadeln, F. 162°. — *α,β-Diphenylbenzalacetophenon*. Bei Einw. von Phenyl-MgBr auf 2-Methyl-3,4-diphenylisoxazolon, Erhitzen des Gemisches u. Zers. mit HBr. Farblose Prismen, F. 149—150°. Daneben entsteht Brombenzol u. Diphenyl. — *Gelbes Bromid* VI, $C_{22}H_{18}ONBr$, entsteht neben vorst. Verb. Verliert beim Erhitzen CH_3Br u. schm. dann bei 209—210°, dem F. des Triphenylisoxazols. — *Perbromid* VII. Orangefarbige Krystalle aus Methylalkohol, F. 152°. — *Farbloses Bromid* VI, $C_{22}H_{18}ONBr$. Darst. aus VII. Färbt sich im Licht gelb. — *Pikrat* VIII. Aus dem Methyläther der Pseudobase u. Pikrinsäure in Ä. Gelbe Nadeln, F. 174°. — *Methyläther der Pseudobase*, $C_{23}H_{21}O_2N$. Aus VI u. Na in Methylalkohol. Prismen aus Methanol, F. 135° unter Zers. L. in konz. HCl u. liefert dann mit $FeCl_3$ das Doppelsalz vom F. 162°. — *Äthyläther der Pseudobase*, $C_{24}H_{23}O_2N$. Mikrokrystallines Pulver, F. 118°. Reagiert mit Säuren wie vorst. Verb. u. liefert dieselben Salze. Liefert beim Kochen mit Methylalkohol den Methyläther. — *Pseudobase* IV *oder* IVa. Aus VI u. NaOH in Ggw. von A.-freiem Ä. Gibt beim Mischen mit Methylalkohol den Methyläther, beim Kochen hingegen eine isomere Methoxylverb. vom F. 104—105°. — *Anhydroverb.* XII, $C_{22}H_{17}ON$. Beim Eindampfen äth. Lsgg. der Pseudobase. F. 140—141°. Gab negative Zeiselbest. Farblos, färbt sich aber an der Luft gelb, wobei Formaldehyd entsteht. Bei der Hydrolyse mit 15%ig. HBr entsteht Phenyldibenzoylmethan, F. 146—147°. Liefert mit Phenyl-MgBr XIII, $C_{28}H_{23}ON$, als farblose Verb., aus Methylalkohol, F. 134°, das bei der Hydrolyse mit konz. HCl Phenyldibenzoylmethan, Benzylamin u. Benzoesäure ergibt. — *Verb.* XIV. Aus XII u. Methylalkohol, F. 104°. Bildet sich auch bei Einw.

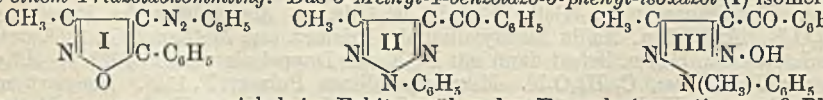
von Na-Methylat auf den Methyläther der Pseudobase. — *Verb.* XV, $C_{28}H_{20}O_6N_4$. Aus vorst. Verb. u. Pikrinsäure. F. 184°. Liefert bei der Hydrolyse Phenyldibenzoylmethan. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1217—26. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCH.

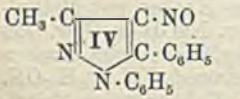
J. Tscherniac, *Rhodanaceton und Derivate.* Vf. wendet sich gegen irrtümliche Darstellungen seiner früheren Arbeiten, wie solche von HANTZSCH (C. **1928**. I. 926) gegeben werden. So hat Vf. niemals behauptet, daß HCl überhaupt nicht auf Rhodanaceton einwirke, sondern hat sogar (vgl. C. **1920**. III. 192) bei dieser Rk. Chlormethylthiazol u. β-Methylrhodim erhalten. Gegenüber der Darst. von Methylrhodim (Formel I, = Methyloxythiazol von HANTZSCH, Formel II) aus Xanthogenamid, die HANTZSCH



(H.) als die beste empfiehlt, erinnert Vf. an die von ihm (l. c.) vorgeschlagene, aus NH_4-Thiocarbamat u. Chloraceton. Das nach H. dargestellte Rhodanaceton ist ein mit Chloraceton stark verunreinigtes Prod.; nach des Vf. Methode (l. c.) mit bester Ausbeute rein hergestellt ist es im Gegensatz zu H.s Angaben schwerflüchtig. Die ihm von H. zugeschriebenen Behauptungen, die Oxythiazolformel H.s sei deswegen unhaltbar, weil das Prod. keinen O-Methyläther liefere, u. Methyloxythiazol lasse sich nicht reduzieren, hat Vf. niemals aufgestellt. H.s Feststellung, daß auch reines Methylrhodim (Methyloxythiazol von H.) sich zu Methylthiazol reduzieren lasse, ist für die Konst. des Methylrhodims (Methyloxythiazols) nicht beweisend, da auch Rhodanaceton bei dieser Red. Methylthiazol liefert. — Gegenüber H., der die Einw. von wss. NH_3 u. Anilin auf Rhodanaceton gleichsetzt (Bldg. von Aminomethylthiazol bzw. Anilinomethylthiazol), stellt Vf. erneut fest, daß aus Rhodanaceton u. wss. NH_3 nicht das Aminoderiv., sondern Methylrhodim entsteht. — Den N-Methyläther des Methyloxythiazols (IV) soll nach H.s Angabe HUBACHER (LIEBIGS Ann. **259** [1890]. 249) erhalten haben; dort findet sich jedoch nur die Darst. des Äthyläthers des Phenyloxythiazols. Das wirkliche Dimethylrhodim III hat Vf. zuerst mit Dimethylsulfat hergestellt; es läßt sich auch mit CH_3J u. methylalkoh. Na-Methylat gewinnen. — Chlormethylrhodim V ist nach dem Umkrystallisieren aus sd. Lg. rein weiß u. schm. bei 149°, nicht bei 140° (H.). Die sauren Eigg. (Löslichkeit in Alkalien) der Gruppe $>C:NH$ können sehr wohl durch ihre Stellung zwischen O u. S bedingt sein. — Vf. begründet nochmals seine Methylrhodimformel. Die Tatsache, daß der Methyläther bei der Hydrolyse Methylamin liefert, ist wohl mit Formel III, nicht aber mit Formel IV vereinbar; denn auch bei der Hydrolyse analog IV konstituierter Verb. VI erhielt TRAUMANN (LIEBIGS Ann. **249** [1888]. 44) kein Methylamin, nur NH_3. Außerdem hat das vom Vf. gefundene Isomethylrhodim wegen seiner leichten Überführbarkeit in Cyanursäure mehr Anspruch auf Formel II. Die Bldg. von Methylrhodim aus Rhodanaceton erklärt sich durch Ringschluß des vorher enolisierten Rhodanacetons: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCN \longrightarrow CH_3 \cdot C(OH):CH \cdot SCN \longrightarrow$ I. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 574—79.) RADT.

G. Wittig, F. Bangert und **H. Kleiner,** *Über die Isomerisierung eines Isoxazols zu einem Triazolabkömmling.* Das *3-Methyl-4-benzolazo-5-phenyl-isoxazol* (I) isomerisiert





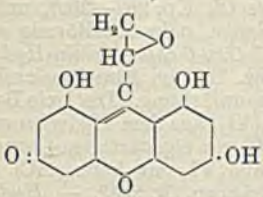
sich beim Erhitzen über den F. explosionsartig zum *2-Phenyl-4-methyl-5-benzoyl-1,2,3-triazol* (II), das sich als ident. mit dem durch Erhitzen des Methylphenylhydrazons des α-Isonitroso-α-benzoylacetons (III) mit Acetanhydrid unter Abspaltung von Methanol erhältlichen Prod. erweist. Das entsprechende Phenylhydrazon liefert unter den verschiedensten Bedingungen nicht das Triazol, sondern 3-Methyl-4-nitroso-1,5-diphenylpyrazol (IV). Verb. III wurde in 3 stereoisomeren Formen erhalten.

α-Phenyl-α-benzoyl-aceton [Hier wie in den folgenden Fällen ist im Original α statt α′ zu setzen. D. Ref.], $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Eine 6 Stdn. lang

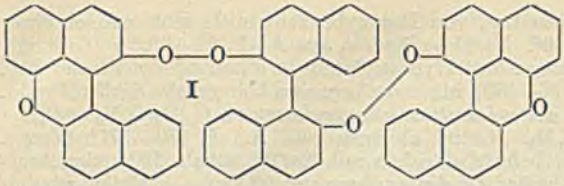
mit $NaNH_2$ im H-Strom gekochte Lsg. von Desoxybenzoin in Ä. gibt man zu einer Lsg. von Acetylchlorid in Ä. bei 0°. Farblose Nadeln aus A., F. 99—99,5°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Beim Erhitzen mit Hydroxylamin in alkal. oder neutraler Lsg. entsteht Desoxybenzoinoxim (F. 96—97°), in saurer Lsg. sind keine einheitlichen Prodd. zu erhalten. — *Phenylhydrazon des α-Isonitroso-α-benzoyl-acetons*, $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Prismen aus A., F. 170—171° (Zers.). Beim Erhitzen über den F. oder beim Aufkochen mit NaOH, alkoh. HCl oder Acetanhydrid entsteht *4-Nitroso-3-methyl-1,5-diphenyl-pyrazol* (IV). — *Methyl-phenylhydrazon des α-Isonitroso-α-benzoyl-acetons* (III). Aus dem Isonitrosoketon u. asymm. Methylphenylhydrazin in Ä. entstehen in geringer Menge gelbe Prismen vom F. 126° (*a*), als Hauptprod. das Isomere *b* vom F. 150—151° (gelbe, prismat. Nädelchen aus verd. Methanol), das fast rein beim Kochen der Komponenten in Methanol entstand, jedoch nach Vorliegen des 3., auf die gleiche Weise erhältlichen Isomeren *c* vom F. 164—165° (dicke, citronengelbe Prismen) nicht wieder erhalten wurde. *b* u. *c* gehen beim Aufkochen mit Acetanhydrid in das Acetat $C_{19}H_{19}O_3N_3$ über (orangefarbene Nadeln aus Methanol, F. 119°), das bei der Verseifung nur *c* zurückliefert. Bei $^1/_2$-std. Kochen von *b* u. *c* oder kurzem Kochen von *a* mit Acetanhydrid entsteht *2-Phenyl-4-methyl-5-benzoyl-1,2,3-triazol* II. Farblose Nadeln aus Methanol; F. 74°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{18}O_2N_6$; kleine gelbe Prismen; F. 231—231,5°. — *3-Methyl-4-benzolazo-5-phenyl-isoxazol* I. Aus α-Benzolazo-α-benzoyl-aceton $[C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_5]$ beim Erhitzen mit salzsaurem $NH_2 \cdot OH$. Rotgelbe Prismen, F. 99—99,5°. Beim Erhitzen auf 180° oder zweckmäßiger bei der Dest. bei 15 mm unter Zusatz von Cu-Pulver erfolgt unter lebhafter Rk. Isomerisierung zum Triazol II, das bei ca. 235° übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1140—43. Marburg, Univ.) Radt.

W. Dilthey und **R. Wizinger**, *Über eine Erweiterung der Wittschen Farbtheorie auf koordinationschemischer Grundlage.* Die OH-Gruppe ist als salzbildende Gruppe zunächst nur in Wechselwrkg. mit Alkalien, d. h. zur Bldg. negativer Ionen führend, aufzufassen. Erst das Alkalisalz bzw. das ionisierte Phenol ist der Farbstoff; als Beispiel hierfür wird die Pikrinsäure erwähnt, die bei Methylierung ihrer OH-Gruppe ihren Farbstoffcharakter verliert. Ganz anders ist die Wrkg. der OH-Gruppe in positiven Ionen, wo eine Verstärkung des positiven Charakters bewirkt wird. Als Beispiel wird Triphenylpyryliumperchlorat herangezogen. Diese salzbildende Wrkg. der OH-Gruppe wird durch Alkylierung nicht beseitigt u. ist in Parallele zu setzen mit derjenigen einer NH_2-Gruppe. Durch eine SO_3H-Gruppe wird eine farbige Substanz zum Farbstoff, weil mit ihr eine in bezug auf Ionenbldg. nie versagende ionogene Gruppe in das Molekül eintritt. Zusammenfassend wird gesagt: Ein Farbstoff entsteht aus einem Chromogen durch Einführung einer ionogenen Gruppe. Chromogen des betreffenden Farbstoffs ist das Ion, welches durch die ionogene Gruppe direkt erzeugt wird oder indirekt erzeugbar wird. Chromogen des Farbstoffs Pikrinsäure ist nicht Trinitrobenzol, sondern Phenolion $[C_6H_5O^-]$—, des Aurantia u. Bindschedlers Grün nicht Hexanitrodiphenylamin bzw. Diphenylamin, sondern in beiden Fällen Diphenylstickstoffion $[(C_6H_5)_2N^+]$, im ersten Fall als negatives, im zweiten Fall als positives Ion, hier verstärkt durch die Auxochrome $—N(CH_3)_2$, dort durch die Antiauxochrome $—NO_2$. Bzgl. weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. prakt. Chem. [2] **118**. 321 bis 348.) Langer.

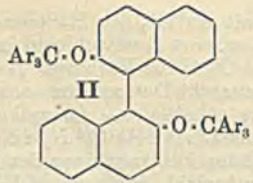
J. Pritzker, *Über eine neue Acroleinreaktion.* Es handelt sich um die von Powick (C. **1923**. II. 638. **1925**. I. 177) beschriebene u. aufgeklärte, von Pritzker u. Jungkunz (C. **1928**. I. 437) bestätigte Farbrk. auf *Acrolein* mittels H_2O_2-HCl-Phloroglucin. Träger der Rk. soll ein Kondensationsprod. $C_{15}H_{12}O_6$ aus Epihydrinaldehyd u. Phloroglucin sein, für welches Powick eine Formel aufgestellt hat. Nach dieser müßte die Verb. jedoch farblos sein. Vf. schlägt daher nebenst., um 2 H ärmere chinoide Formel vor. (Helv. chim. Acta **11**. 445—48. Basel, Lab. d. Verbandes schweizer. Konsumvereine.) Lindenbaum.



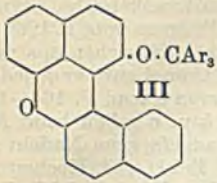
Rudolf Pummerer und **Friedrich Luther**, *Über die Anlagerung von Triphenylmethyl an Radikale mit einwertigem Sauerstoff und an aromatische Peroxyde.* X. Mitt. *über die Oxydation der Phenole.* (IX. vgl. C. **1926**. II. 2174.) Binaphthylbisperoxybinaphthylenoxyd (I) wird bei der Behandlung mit Triphenylmethyl in *β-Binaphtholbistriphenylmethyläther* (II) u. *Oxybinaphthylenoxydtriphenylmethyläther* (III) zerlegt.



I



II



III

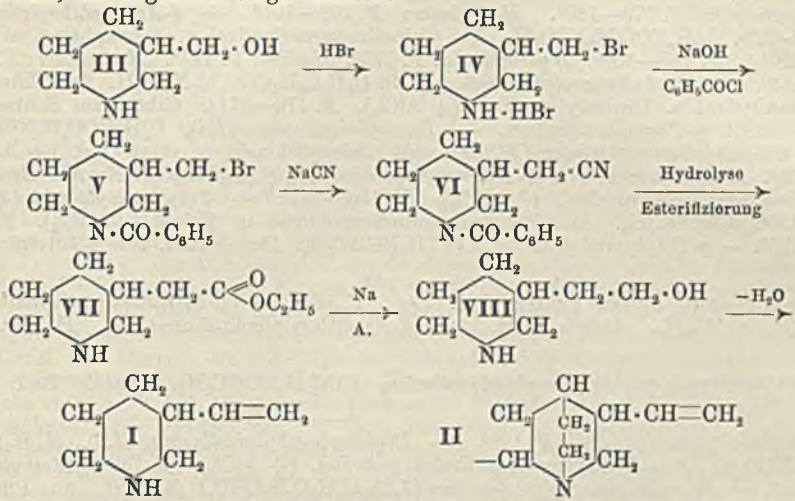
II ist ein gegen kräftige Spaltungsverss. u. $KMnO_4$ beständiger Körper, der auch aus β-Binaphthol u. Triphenylchlormethan synthetisiert werden kann. Die Spaltung von III gelingt nur durch kurzes Aufkochen mit konz. H_2SO_4, wobei fast quantitativ *Triphenylcarbinol* neben Oxybinaphthylenoxyd gebildet wird, welch letzteres von der H_2SO_4 zum Teil zu Binaphthylendioxyd oxydiert wird. Die Synthese von III aus Oxybinaphthylenoxyd u. Triphenylchlormethan gelingt nicht, wohl aber läßt sich diese Verb. aus Dehydrooxybinaphthylenoxyd (bzw. dem violetten Radikal) u. Triphenylmethyl darstellen. — Die Verss. stützen die Auffassung, daß durch Dissoziation der beschriebenen Peroxyde Aroxyle mit einwertigem O entstehen.

Versuche. *β-Binaphtholbistriphenylmethyläther*, $C_{58}H_{42}O_2$ (II), 20 Min. langes Kochen von β-Binaphthol u. Triphenylchlormethan in Pyridin, aus Chlf. Säulen mit $^1/_2$ Mol. Krystall-Chlf., F. 289° (unkorr.). — *Oxybinaphthylenoxydtriphenylmethyläther*, $C_{39}H_{26}O_2$ (III), Versetzen von frisch dargestelltem Dehydrooxybinaphthylenoxyd mit einer Lsg. von Triphenylmethyl in Bzl., aus Bzl. durch Fällen mit Ä. schwach gelbe parallelogrammförmige Blättchen, F. 237°. Das bei der Spaltung des Ä. durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 u. Fällen mit W. entstehende Gemisch von *Triphenylcarbinol*, *Oxybinaphthylenoxyd* u. *Binaphthylenoxyd* wird mit wenig k. Lg. getrennt; aus dem Lg. fällt A. das Triphenylcarbinol, F. 162°. — Spaltung von I durch eine Lsg. von Triphenylmethyl in Bzl.; nach einigem Stehen scheidet sich II u. ein geringer Teil von III ab; man saugt ab, wäscht mit Ä. u. krystallisiert den Rückstand aus Chlf. um: II, F. 289°; aus dem Bzl.-Filtrat u. dem Waschäther scheidet sich III, F. 237°, ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1102—07. Erlangen, Univ.) W. Wolff.

Ernst Koenigs, Hans Christian Gerdes und **Alfred Sirot**, *Über die Nitrierung des 3-Äthoxypyridins.* 3-Äthoxypyridin (aus 3-Brompyridin u. Na-Äthylat) ergibt beim Nitrieren durch Eintropfen von rauchender HNO_3 (d = 1,54) *3-Äthoxy-6-nitropyridin*, $C_7H_8O_3N_2$ (I), aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 31—32°, $Kp._{50}$ 175°; swl. in W. u. verd. Säuren, wl. in A., ll. in Ä. Durch Kochen mit Methyljodid wird es unverändert zurück erhalten. — *3-Äthoxy-6-aminopyridin*, $C_7H_{10}ON_2$ (II) aus I durch Red. mit Zinnchlorür. Aus Ä. kleine, büschelförmig angeordnete Nadeln, F. 86°; ll. in A. u. Säuren, wl. in W. u. Ä. — *Pikrat*, $C_7H_{10}ON_2$, $C_6H_3O_7N_3$, F. 235°. — *3-Oxy-6-aminopyridin-Hydrobromid*, $C_5H_6ON_2$, HBr (III), aus II durch Erhitzen mit HBr-Eg. im Bombenrohr. Aus A. lange, strahlenförmig angeordnete, fast farblose Nadeln. F. 173°. — *Hydrochlorid*, $C_5H_6ON_2$, HCl, F. 185°. — Die aus dem Hydrobromid in Freiheit gesetzte Base oxydierte sich fast augenblicklich an der Luft unter Schwärzung. — *3-Äthoxy-6-brompyridin*, C_7H_8ONBr (IV), aus I durch Erhitzen mit starkem HBr-Eg. im Einschmelzrohr über das Hydrobromid. Fast farbloses Öl, Kp. 257—259°, unter geringer Zers. — *Hydrobromid*, C_7H_8ONBr, HBr, aus A. lange, palmwedelförmig angeordnete, schwach gelbe Nadeln, F. 185° (Zers.). — *3-Oxy-6-chlorpyridin-Hydrochlorid*, C_5H_4ONCl, HCl (V), aus I durch Erhitzen mit konz. HCl im Einschmelzrohr. Aus W. kleine Octaeder, F. 208°, Zers. nach vorheriger Braunfärbung. Die freie Base wurde nicht dargestellt. — *3,6-Diäthoxypyridin*, $C_9H_{13}O_2N$ (VI), aus dem Hydrobromid von IV mit A. u. Na im Einschmelzrohr. Bas. reagierendes Öl von eigenartigem Geruch, $Kp._{760}$ 215—217°. — *3,6-Dioxypyridin*, $C_5H_5O_2N$ (VII), aus VI mit konz. HCl im Einschmelzrohr. Aus viel W. dicke, vorn zugespitzte Prismen, F. 248°. — *Hydrochlorid*, F. 154°. Das Dioxypyridin ist ident. mit dem von Kudernatsch (Monatsh. Chem. **18** [1897]. 615) aus 3-Oxypyridin erhaltenen. — *3,5-Diäthoxy-2,6-dinitropyridin*, $C_9H_{11}O_6N_3$ (VIII), aus *3,5-Diäthoxypyridin* (das aus 3,5-Dibrompyridin nach Weidel u. Blau, Monatsh. Chem. **6** [1885]. 651, erhalten wurde) mit rauchender HNO_3 in konz. H_2SO_4. Aus A. rhomb. Blättchen, F. 120°, die 2,6-Stellung der NO_2-Gruppen ist unter Vorbehalt angegeben. — *3,5-Diäthoxy-2,6-diaminopyridin*, $C_9H_{15}O_2N_3$ (IX),

aus VIII mit Zinnchlorür, Zers.-Punkt ca. 60° unter Verkohlung. — *3,5-Diäthoxy-2,6-dibrompyridin*, $C_9H_{11}O_2NBr_2$ (X), aus VIII mit HBr-Eg. im Einschmelzrohr. Aus A. feine Nadeln, F. 165°. Durch Erhitzen mit Na-Äthylat im Einschmelzrohr entsteht vielleicht *Tetraäthoxypyridin*, Kp. 285—290° (Zers.). — *3-Methoxypyridin*, C_6H_7ON (XI), aus 3-Brompyridin mit Methylalkohol u. Na. Farblose Fl. von pyridinähnlichem Geruch. — *Pt-Salz*, $(C_6H_7ON)_2, H_2PtCl_6$, rötlichgelbe Prismen, F. 269°. — *Dinitro-3-methoxypyridin*, $C_6H_5O_5N_3$ (XII), aus XI mit rauchender HNO_3 in konz. H_2SO_4. Aus A. gelbe Nadeln, F. 69°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1022—30. Breslau, Univ.) FIEDLER.

R. Merchant und **C. S. Marvel**, *β-Vinylpiperidin*. Die Verb. (I) ist infolge ihrer strukturellen Beziehungen zum Chinuclidinkern (II) der natürlichen Alkaloide der Cinchonin- u. Chiningruppe von Interesse. I wurde vom *β-Piperidylcarbinol* (III) ausgehend, auf folgendem Wege erhalten:



Versuche. *β-Piperidylcarbinol* (III). *Chloroplatinat*, $(C_6H_{13}ON)_2H_2PtCl_6 \cdot H_2O$; F. 174° unter Zers. Verliert beim Stehen über P_2O_5 das Krystallwasser. *Chloroaurat*, $(C_6H_{13}ON)HAuCl_4$: F. 153—154° unter Zers. — *N-Benzoyl-β-piperidylcarbinol*, $C_{12}H_{17}O_2N$. Aus dem Carbinol u. Benzoylchlorid (+ KOH), Kp.$_5$ 213°. Bei weiterer Vakuumdest. wurden 2 Fraktionen erhalten: 1. Kp.$_{0,01-0,02}$ 153°; verfestigt sich beim Stehen zu weißen Krystallen. Aus Aceton + A. F. 80—81°. 2. Kp.$_{0,01-0,02}$ 153—160°, bleibt fl. — *N-Benzoyl-β-piperidylacetonitril*, $C_{14}H_{16}ON_2$ (VI). Aus dem Carbinol u. HBr, Einw. von KOH u. Benzoylchlorid auf das Prod. u. Behandlung mit NaCN. Kp. ca. $_{0,1}$ 165—175°. Die Verb. ist nicht vollständig rein. — *β-Piperidylessigsäureäthylester*, $C_9H_{17}O_2N$ (VII). Aus VI durch Hydrolyse mit konz. HCl u. Esterifizierung. Kp.$_6$ 101 bis 103°; $n_D^{25} = 1,4643$; $d^{25}_4 = 1,0131$; $M_D = 46,62$. *Chloroplatinat*: F. 181°. — *2-β-Piperidyläthanol-1*, $C_7H_{15}ON$ (VIII). Aus VII u. Na-Äthylat. Kp.$_6$ 121—123°; $n_D^{25} = 1,4888$; $d^{25}_4 = 1,0106$; $M_D = 36,85$. Das Chloroplatinat u. -aurat konnten nicht krystallin. erhalten werden. — *β-Methylenpiperidin*, $C_6H_{11}N$. Aus III u. P_2O_5 in Toluol über das *Hydrochlorid*. Kp. 125—145°. — *β-Vinylpiperidin*, $C_7H_{13}N$. Aus VIII in analoger Weise über das *Hydrochlorid*. Kp. 152—155°, $n_D^{25} = 1,4731$, $d^{25}_4 = 0,9274$, $M_D = 33,61$. *Chloroplatinat*: F. 223—224° unter Zers. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1197—1201. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

C. M. Jephcott, *Die Friedel-Craftssche Reaktion in der Pyridinreihe*. Wenn Phthalsäureanhydrid mit Pyridin in Bzl. u. $AlCl_3$ reagiert, so wird nur Phthalsäure erhalten, weil Phthalsäureanhydrid mit Pyridin ein Additionsprod. liefert, welches die Rk. verhindert. Wird das Hydrochlorid des Pyridins verwendet oder werden die Alkylhalid- oder Acylhalidadditionsverbb. benutzt, so kann sich kein Additionsprod. bilden. Diese Verbb. sind aber swl. in Bzl. oder CS_2, u. nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. konnte nur *o*-Benzoylbenzoesäure aus Bzl.-Lsg. u. Phthalsäure aus der CS_2-Lsg. erhalten werden. Wurden die entsprechenden Additionsverbb. des Chinolins verwendet,

so waren die Ergebnisse ebenfalls unbefriedigend. BERNTHSEN u. METTEGANG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1208 [1887]) studierten die Rk. von Chinolinsäureanhydrid mit Bzl. u. $AlCl_3$. JUST (Monatsh. Chem. **18**. 452 [1897]) benutzte Toluol an Stelle von Bzl., u. HALLA (Monatsh. Chem. **32**. 747 [1911]) Xylol. Immer konnten nur Derivv. der Picolinsäure, aber keine solchen der Nicotinsäure erhalten werden. Vf. dehnte diese Verss. auf *Naphthalin, Acenaphthen* u. *Diphenyl* aus, erhielt aber auch nur Derivv. der Picolinsäure, u. im Falle des Naphthalins die α- u. β-Naphthoylderivv. *Phenylpyridophthalid* ergab unter gleichen Bedingungen ein Deriv. der Picolinsäure, u. es konnte kein Keton aufgefunden werden.

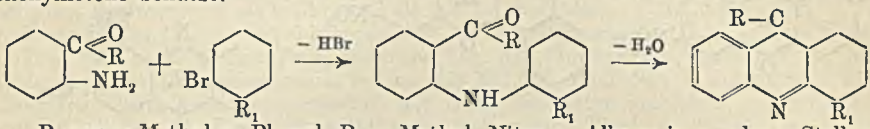
Versuche. *β-Naphthoylpicolinsäure-(1,2)*, $C_{10}H_7COC_5H_3NCO_2H$. Aus *Chinolinsäureanhydrid* u. Naphthalin in Bzl. (+ $AlCl_3$). F. 145°. Gibt beim Schmelzen mit NaOH *β-Naphthoesäure*. *Hydrochlorid*: F. 172—173°. Hydrat: F. 109°. *Methylester*: F. 80—82°. — *α-Naphthoylpicolinsäure-(1,2)*. Entsteht neben vorst. β-Verb. F. 155°. *Hydrochlorid*: F. 179—180°. *Methylester*: F. 100—101°. — *4-Acenaphthoylpicolinsäure-(1,2)*, $C_{12}H_9COC_5H_3NCO_2H$. Aus Chinolinsäureanhydrid u. Acenaphthen in Bzl. (+ $AlCl_3$). F. 168—169°. *Hydrochlorid*: F. 175°. *Hydrat*: F. 121°. *Methylester*: F. 113 bis 114°. — *p-Phenylbenzoylpicolinsäure-(1,2)*, $C_6H_5C_6H_4COC_5H_3NCO_2H$. Aus Chinolinsäureanhydrid u. Diphenyl in Bzl. (+ $AlCl_3$). F. 170—171°. Gibt beim Schmelzen mit NaOH *p-Phenylbenzoesäure*. — *Benzoylnicotinsäure-(1,2)*, $C_6H_5COC_5H_3NCO_2H$. Aus *Chinolinsäuremethylester* (F. 108°) mit Thionylchlorid u. dann Bzl. (+ $AlCl_3$). F. 285°. *Methylester*: F. 87°. — *Dibenzoylpyridin-(1,2)*, $(C_6H_5CO)_2C_5H_3N$. Aus *Benzoylpicolinsäurechlorid* u. Bzl. (+ $AlCl_3$). F. 186—187°. — *Tolylbenzoylpyridin-(1,2)*, $C_7H_7COC_5H_3NCOC_6H_5$. Aus Benzoylpicolinsäurechlorid u. *Toluol* (+ $AlCl_3$). F. 190 bis 193°. — *p-Tolylpyridophthalid*, $COC_5H_3NCHC_7H_7$ (O). Durch Red. von *p*-Tolylpicolinsäure-(1,2) mit Zn in ammoniakal. Lsg. F. 144°. — *β-Naphthoylpyridophthalid*, $COC_5H_3NCHC_{10}H_7$ (O). Durch Red. von β-Naphthoylpicolinsäure-(1,2). F. 127°. — *β-Carbohydroxy-α-pyridylphenylcarbinollacton*, $COC_5H_3NCHC_6H_5$ (O). Durch Red. von Benzoylnicotinsäure-(1,2). F. 128°. — *Diphenylmethylpicolinsäure-(1,2)*, $(C_6H_5)CH\cdot C_5H_3NCO_2H$. Aus Phenylpyridophthalid mit Bzl. (+ $AlCl_3$). F. 153°. *Methylester*: F. 109°. — *Phenyltolylmethylpicolinsäure-(1,2)*, $C_6H_5C_7H_7CHC_5H_3NCO_2H$. Aus Phenylpyridophthalid u. Toluol (+ $AlCl_3$). F. 161°. — *β-Pyridyldiphenylmethan*, $C_5H_4NCH\cdot(C_6H_5)_2$. Durch Erhitzen von Diphenylmethylpicolinsäure auf 170°. F. 78—79°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1189—92. Toronto, Canada, Univ.) KINDSCHER.

K. W. Rosenmund und **Hermann Döring**, *Zur Kenntnis der Bromkohlensäureester. Bromphosgen* wurde nach dem Verf. von BARTAL (LIEBIGS Ann. **345**. 334) durch Verseifen von *Tetrabromkohlenstoff* dargestellt u. durch Rk. mit Äthyl-, n-Propyl-, Isoamyl- u. Benzylalkohol in die entsprechenden Ester übergeführt. Bzgl. der Einw. von Bromphosgen auf organ. Basen wurde im Gegensatz zum Phosgen festgestellt, daß es nicht den Chlorcarbonylbasen entsprechende Verbb. liefert, sondern kernbromierend wirkt. — *Tetrabromkohlenstoff*, aus Aceton, NaOH u. Br, Krystalle. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 bei 160—170° (6—7 Stdn.) entsteht daraus *Bromphosgen*, Kp. 64—65°. — Die nachstehenden *bromkohlensauren Ester* wurden aus Bromphosgen in PAe. u. dem entsprechenden Alkohol dargestellt. Sie reizen die Augen stark u. halten sich in Glas eingeschmolzen einige Tage. — *Äthylester*, Kp. 116°. — *n-Propylester*, $Kp._{108}$ 79—80°. — *Isoamylester*, $Kp._{14}$ 58°. — *Benzylester*, $Kp._{15}$ 96°. — Bei Einw. von Bromphosgen auf 8-Oxychinolin entsteht unter CO_2-Entw. *5-Brom-8-oxy-chinolin* (F. 123—124°) u. *5,7-Dibrom-8-oxy-chinolin* (F. 190°). (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**. 277—80.) RAKOW.

St. Weil und **A. Konówna**, *Über einige Amide der α-Phenylcinchoninsäure*. (Vgl. C. **1927**. I. 3000.) Aus dem Chlorid der α-Phenylcinchoninsäure wurden 4 Amide dargestellt. Mit o-Phenetidin beim Erwärmen während 10 Min. *α-Phenylcinchoninsäure-o-phenetidid*, $C_{24}H_{20}O_2N_2$, weißes Krystallpulver, F. 138°. Mit Aminoantipyrin in Lg.-Lsg. *α-Phenylcinchoninsäureaminodimethylphenylpyrazolonamid*, $C_{27}H_{22}O_2N_4$, weiße Nadeln, F. 249°, l. in A. Mit Piperazin in Lg.-Lsg. *α-Phenylcinchoninsäurepiperazinamid*, $C_{36}H_{28}O_2N_4$, weiße Nadeln, F. 280°, wl. in Bzl., swl. in A., ll. in A. mit HCl-Zusatz. Mit Lysidin in Lg.-Lsg. bei $^1/_2$-std. Kochen *α-Phenylcinchoninsäure-*

lysidinamid, $C_{20}H_{17}ON_3$, hellgelbes Pulver, F. 160°, l. in A., unl. in W., wird aus der alkoh. Lsg. mit W. gefällt. (Roczniki Chemji **7** [1927]. 467—69. Warschau, Staatl. Pharmazeut. Inst.) WAJZER.

H. Jensen und **F. Rethwisch**, *Untersuchungen über Acridine. IV. Die Darstellung von Oxyacridinen und verschiedenen Acridinderivaten in 5-Stellung.* (Vgl. C. **1927**. I. 3079.) Früher war gezeigt worden, daß bei der Einw. von *o*-Aminobenzaldehyd auf Halogenderivv. des Nitrobenzols u. die entsprechenden Derivv. des Toluols Diphenylaminderivv. erhalten werden, die sehr leicht W. abspalten u. Acridinverbb. geben. Vff. zeigen nun, daß auch andere Halogenverbb. des Bzl. angewendet werden können u. Aminobenzaldehyd durch *o*-Aminophenylketone ersetzt werden kann. So wurden Halogenderivv. des Phenols angewendet, während freie Phenole nicht benutzt werden konnten, da die Oxygruppe reagierte. Ferner wurden *o*-Aminophenylketone benutzt:

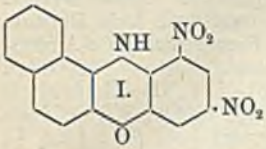


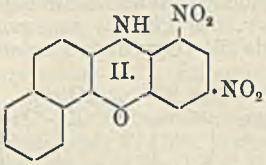
R war = Methyl u. Phenyl, R_1 = Methyl, Nitro u. Alkoxy in *o*- oder *p*-Stellung zum Halogen. Weiter wurde gefunden, daß Chlor im *5-Nitro-2-chloracetophenon* sehr leicht mit *Anilin* unter Bldg. des entsprechenden Diphenylaminderiv. reagiert. Ähnlich verhält es sich gegen *o*- u. *p-Nitroanilin*. Die *Acridin-5-carbonsäure* konnte nicht mit A + HCl esterifiziert werden, ebensowenig mit A + H_2SO_4. Die Ester können aber über das Säurechlorid erhalten werden.

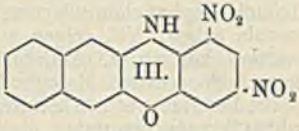
Versuche. Die Acridinderivv. wurden folgendermaßen hergestellt: 6 g *o-Aminobenzaldehyd* wurde mit einem kleinen Überschuß des entsprechenden Halogenderiv. des Bzl., 0,4 g Cu-Pulver, 10 g Na_2CO_3 u. 60 ccm Nitrobenzol 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Die Hydrolyse der Alkoxy- zu den Oxyacridinen erfolgte durch Kochen mit HJ (1,7) + P. Zur Darst. von Derivv. des 5-Methyl- u. 5-Phenylacridins wurde *o-Aminoacetophenon* bzw. *o-Aminobenzophenon* verwendet. — *3(7)-Äthoxyacridin*, $C_{15}H_{13}ON$. Gelbe Blättchen aus verd. A., F. 99°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Aceton, die bis 250° nicht schmelzen. *Hydrochlorid*, gelbe Nadeln aus A., Zers.-Pkt. 200°. — *3(7)-Oxyacridin*, $C_{13}H_9ON$. Gelbe Nadeln aus A., die nicht bis 250° schmelzen. — *1(9)-Methoxyacridin*, $C_{14}H_{11}ON$. Hellgelbe Nadeln aus 75%ig. A., F. 130—131°. *Pikrat*, orangerote Nadeln aus A., Zersetzungspunkt 250°. — *1(9)-Oxyacridin*, $C_{13}H_9ON$. Gelbe Nadeln aus 75%ig. A., F. 116,5°. *Pikrat*, rote Nadeln aus A., F. 216°. — *5-Methylacridin*, $C_{14}H_{11}N$. Hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 114°. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 213—214°. — *5(3)7-Dimethylacridin*, $C_{15}H_{13}N$. Cremefarbene Blättchen aus PAe., F. 90°. (Die Verb. von BONNA (LIEBIGS Ann. **239**. 63 [1887]) vom F. 122—123° ist vermutlich die 5,2(8)-Dimethylverb.). *Pikrat*, Gelbe Nadeln aus A. Schwärzt sich bei 215°. — *3(7)-Nitro-5-methylacridin*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Braungelbe Nadeln aus A., die bei 300° noch nicht schmelzen. — *1(9)-Nitro-5-phenylacridin*, $C_{19}H_{12}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 189—190°. — *3(7)-Nitro-5-phenylacridin*, $C_{19}H_{12}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 209—210°. — *3(7)-Methyl-5-phenylacridin*, $C_{20}H_{15}N$. Braune Nadeln aus A., F. 135°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 226°. — *3(7)-Äthoxy-5-phenylacridin*, $C_{21}H_{17}ON$. Gelbe Blättchen aus A., F. 105—107°. — *3(7)-Oxy-5-phenylacridin*, $C_{19}H_{13}ON$. Gelbe Blättchen aus verd. A., schwärzen sich bei 260°, sintern ohne F. bei 275°. — *Kondensationsprod. von o-Aminobenzaldehyd* u. *Bromanisol*, $C_{14}H_{13}O_2N$. Hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 99°. — *2-Acetyl-4'-nitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Aus *o*-Aminoacetophenon u. *p*-Nitrobrombenzol. Gelbe Nadeln aus A., F. 152°. — *Kondensationsprod. von 5-Nitro-2-chloracetophenon mit Anilin*. $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 125°. — *Acridin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{13}O_2N$. Aus Acridin-5-carbonsäure u. Thionylchlorid u. Einw. von A. auf das Säurechlorid (+ Na_2CO_3). Gelbe Blättchen aus Lg., F. 78°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 226°. *Hydrochlorid*, gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 250°. — *Acridin-5-carbonsäuremethylester*, $C_{15}H_{11}O_2N$. Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 126,5—127,5°. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 229—230°. *Hydrochlorid*, gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 250°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1144—50. Baltimore, Maryland, Univ.) KINDSCHER.

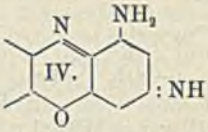
Henri Goldstein und **Alfred Warnéry**, *Untersuchungen über Azoxine. V. Anwendung der Reaktion von Turpin auf die Aminonaphthole.* (IV. vgl. C. **1928**. I. 1399.) Vff. haben die Rk. von TURPIN — Kondensation von Pikrylchlorid mit o-Amino-

phenol unter Austritt von HCl u. HNO_2 zu 1,3-Dinitrophenazoxin — auf die drei o-Aminonaphthole angewandt. 1-Amino-2-naphthol u. 2-Amino-1-naphthol liefern direkt die Azoxine I. u. II. Zwischenprodd. waren auch bei Vermeidung von Alkali nicht faßbar. Dagegen konnte aus 2-Amino-3-naphthol zuerst das Phenylnaphthylaminderiv. erhalten werden. In alkal. Lsg. entsteht auch hier direkt III. Durch Red. der NO_2 u. nachfolgende Oxydation werden I., II. u. III. in Farbstoffe vom Typus IV. übergeführt.





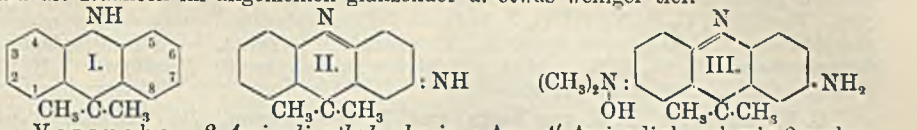




Versuche. *1,3-Dinitro-α-naphthophenazoxin*, $C_{16}H_9O_5N_3$ (I.). Aus 1-Amino-2-naphthol u. Pikrylchlorid in sd. alkoh. KOH (1/2 Stde.). Prod. in viel Bzl. mit verd. NaOH waschen, einengen. Rotbraune Nädelchen, F. gegen 279° (Zers.), fast unl. in A., l. in Bzl., Eg. (braunrot). Mit alkoh. KOH violettblau. H_2SO_4-Lsg. blau. — *1-Amino-α-naphthophenoxazim-(3)* (nach IV.). Voriges in A. mit $SnCl_2$, konz. HCl u. wenig Sn 2 Stdn. kochen, ausgefälltes Doppelsalz mit H_2S zerlegen, Filtrat mit $FeCl_3$ oxydieren, mit NaCl fällen, rostrotes Hydrochlorid mit verd. NaOH zerlegen. Rotbraun, wl. in Bzl. (goldgelb), A. (orangebraun), ll. in Essigsäure (rotbraun). *Perchlorat*, $C_{16}H_{11}ON_3, HClO_4$, rotbraune, grünglänzende Nädelchen aus W. + etwas $HClO_4$. H_2SO_4-Lsg. violettblau, mit wenig W. violett in dicker, blau in dünner Schicht, mit mehr W. rotviolett bis rotbraun. — *1-Acetamino-α-naphthophenoxazim-(3)*. Das *Perchlorat*, $C_{18}H_{13}O_2N_3, HClO_4$, entsteht aus vorigem Perchlorat mit k. Acetanhydrid u. $ZnCl_2$. Tiefviolette, bronzeglänzende Kryställchen aus verd. A. + etwas $HClO_4$. H_2SO_4-Lsg. violettblau, mit wenig W. rot in dicker, violett in dünner Schicht, mit mehr W. rotviolett. Freie Base gibt orangegelbe Bzl.-Lsg., daraus mit verd. Essigsäure violettrot extrahierbar. — *1,3-Dinitro-β-naphthophenazoxin*, $C_{16}H_9O_5N_3$ (II.). Mit 2-Amino-1-naphthol. I. ähnlich, nicht ganz rein erhalten. — *1-Amino-β-naphthophenoxazim-(3)*. *Perchlorat*, $C_{16}H_{11}ON_3, HClO_4$, obigem ähnlich. H_2SO_4-Lsg. braun, mit wenig W. rot in dicker, blau in dünner Schicht, mit mehr W. rotbraun. Freie Base obiger ähnlich. — *2-[2',4',6'-Trinitrophenylamino]-3-naphthol*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Aus 2-Amino-3-naphthol u. Pikrylchlorid in A. (40°, 2 Min.). Orangefarbige Nadeln aus Bzl.-Lg., F. gegen 205° (Zers.). Lsgg. in A., Bzl., Eg. goldgelb, in verd. NaOH orangerot. Fast unl. in H_2SO_4. Rotbraune Lsg. in alkoh. KOH wird beim Kochen violett wegen Übergangs in das folgende. — *lin. 1,3-Dinitronaphthophenazoxin*, $C_{16}H_9O_5N_3$ (III.). Aus denselben Komponenten in alkoh. KOH. Ziegelrote Kryställchen aus Toluol, F. gegen 313° (Zers.), fast unl. in A., l. in Bzl., Eg. (orange), unl. in H_2SO_4. Mit alkoh. KOH violett. — *lin. 1-Aminonaphthophenoxazim-(3)*. *Perchlorat*, $C_6H_{11}ON_3, HClO_4$, dunkle, stahlglänzende Nädelchen. H_2SO_4-Lsg. blauviolett, mit W. rot, orange, gelbbraun. Freie Base den obigen ähnlich. — *lin. 1-Acetaminonaphthophenoxazim-(3)*. *Perchlorat*, $C_{18}H_{13}O_2N_3, HClO_4$, rotbraune, grünglänzende Kryställchen. H_2SO_4-Lsg. blau, mit W. rotviolett, dann orangebraun. Lsg. der freien Base in Bzl. gelb, daraus mit verd. Essigsäure orangefarbig extrahierbar. — *2-[2',4'-Dinitro-1'-naphthylamino]-3-naphthol*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. Aus 2-Amino-3-naphthol u. dem p-Toluolsulfonsäureester des 2,4-Dinitro-1-naphthols in sd. A. (10 Min.). Orangefarbige Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 205°. Lsg. in Alkali rot, in H_2SO_4 gelbbraun. Kondensation der Verb. zu einem Azoxin gelang nicht. (Helv. chim. Acta **11**. 489—95. Lausanne, Univ.) Lindenbaum.

Henri Goldstein und **Walter Kopp**, *Synthesen in der Carbazingruppe. V. Einige Derivate des C-Dimethylcarbazins.* (IV. vgl. C. **1928**. I. 1399.) *Aminoderivv. des C-Dimethylcarbazins* (I.) erhält man — analog denen des C-Diphenylcarbazins — aus den Aminoderivv. des Phenylanthranilsäuremethylesters u. CH_3MgJ. Durch Oxydation gehen sie in *C-Dimethylcarbazim* (II.) u. seine Derivv. über. Das 2-Dimethyl-

aminoderiv. von II. kann unter gewissen Bedingungen als Imoniumbase (III.) reagieren. Wie bei den Diphenylcarbazimen (Kehrmann u. Mitarbeiter, C. **1925.** I. 1609. **1926.** I. 3048) können auch bei II. u. seinen Derivv. die N-Funktionen durch O-Funktionen ersetzt werden unter Bldg. von *C-Dimethylcarbazon* (O für NH in II.) u. seinen Amino- u. Oxyderivv. — Die neuen Farbstoffe sind den Diphenylanalogen sehr ähnlich, doch sind die Nuancen im allgemeinen glänzender u. etwas weniger tief.

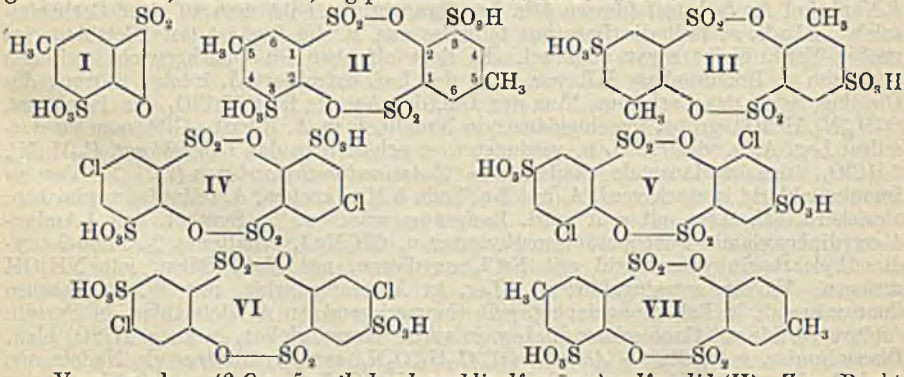


Versuche. *2-Aminodimethylcarbazin.* Aus 4′-Aminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester u. CH_3MgJ in sd. Ä. (2 Stdn.), in 2-n. HCl gießen. Nach Einengen fällt das Hydrochlorid als hellbraunes Öl aus. — *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{18}ON_2$, aus A. + W., bräunt sich bei 125° u. verkohlt gegen 150°. — *Dimethylcarbazim* (II.). Voriges Hydrochlorid gibt in k. A. mit $FeCl_3$ tiefgrüne Lsg. des Chinhydrons, dann mit W. goldgelbe Lsg. des Imoniumchlorids, welche mit NH_4OH alkalisiert u. ausgeäthert wird. Äth. Lsg. (gelb, grün fluoreszierend) mit verd. Essigsäure ausziehen, goldgelbe Lsg. mit $HClO_4$ fällen. *Perchlorat*, gelbbraune, zersetzliche Flocken. H_2SO_4-Lsg. kirschrot (Disalz), mit W. gelb. — *2,7-Diaminodimethylcarbazin.* Aus 4,4′-Diaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester wie oben als Dihydrochlorid, gelbe Flocken. — *Diacetylderiv.*, $C_{19}H_{21}O_2N_3$, aus A. + W., Erweichen gegen 190°, F. gegen 208°. — *2-Aminodimethylcarbazim-(7).* Aus vorigem Dihydrochlorid mit wss. $FeCl_3$ u. NaCl wie oben. Die tiefblaue Lsg. des Acetats gibt mit $NaClO_4$ das *Perchlorat*, $C_{15}H_{15}N_3$, $HClO_4 + H_2O$, grüne, metallglänzende Nädelchen, l. in A. (blau). Freie Base rot, messingglänzend. Äth. Lsg. orangefarbig, gelb fluoreszierend. H_2SO_4-Lsg. gelbbraun, mit W. grün, dann blau. HCl-Lsg. grün (Disalz). Daraus goldgelbe Diazoniumlsg., mit NH_4OH violett, mit β-Naphthol in alkal. Lsg. Azofarbstoff (dessen äth. Lsg. orangerot). — *2-Dimethylamino-7-aminodimethylcarbazin.* Aus 4-Amino-4′-dimethylaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester als Dihydrochlorid, hellgelbes Pulver. — *Acetylderiv.*, $C_{19}H_{23}ON_3$, aus A. + W., Zers. gegen 180°. — *2-Dimethylaminodimethylcarbazim-(7)*, $C_{17}H_{19}N_3 + H_2O$. Aus vorigem wie oben. Imoniumchlorid grün, violettrot glänzend. Lsg. des Acetats tiefblau. Daraus mit Soda die freie Base, rotviolette, messingglänzende Blättchen. Lsg. in Ä. goldgelb, mit W. orangefarbig, gelb fluoreszierend; in A. rotviolett, mit HCl blau (Monosalz). H_2SO_4-Lsg. goldgelb, mit W. grün (Disalz). Diazoniumlsg. aus dem Disalz goldgelb, mit NH_4OH orangebraun, mit β-Naphthol Azofarbstoff (dessen äth. Lsg. orangerot). Gibt man zu einer Carbazimsalzlsg. Alkali, so fällt die Base nur teilweise aus, u. die Lsg. ist tiefviolettblau; bei großer Verd. bleibt sogar alles gel. Es liegt offenbar ein Gleichgewicht zwischen Carbazim u. Imoniumbase III. vor. Aus der Lsg. extrahiert Ä. infolge Störung des Gleichgewichts das Carbazim. Aus der Lsg. des Acetats fällt $NaClO_4$ das *Perchlorat*, $C_{17}H_{19}N_3$, $HClO_4$, grüne, messingglänzende Nadeln, l. in A. (blau). Gibt man zu derselben Lsg. A. u. viel $HClO_4$ u. verdunstet, so erhält man das *Diperchlorat*, $C_{17}H_{19}N_3$, $2\,HClO_4$, messingglänzende Nadeln. — *2-Aminodimethylcarbazon-(7).* 1. Voriges Imoniumchlorid in stark verd. A. mit 2-n. Soda 5 Min. kochen, A. teilweise wegkochen, ausäthern, äth. Lsg. mit sehr verd. Essigsäure waschen. 2. Synthet. aus 4-Amino-4′-oxydiphenylamin-2-carbonsäuremethylester u. CH_3MgJ, erhaltenes 2-Amino-7-oxydimethylcarbazinhydrochlorid mit $FeCl_3$ oxydieren, mit NaCl fällen, mit NH_4OH zerlegen. Violett, messingglänzend. Lsg. in Ä. orangefarbig, mit W. rot, ebenso fluoreszierend; in Bzl. orangefarbig, gelb fluoreszierend; in A. violettblau, in Pyridin rubinrot, beide rot fluoreszierend. Lsg. in verd. Säuren violett, in konz. H_2SO_4 blau. Diazoniumlsg. goldgelb. — *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$, rote, grünglänzende Nadeln aus verd. A., F. gegen 235°. Lsgg. gelb bis orange. H_2SO_4-Lsg. violettrot, mit W. rosa. — *2-Oxydimethylcarbazon-(7)*, $C_{15}H_{13}O_2N$. 2-Dimethylaminodimethylcarbazimoniumchlorid mit sehr verd. NaOH 2 Min. kochen, ansäuern, ausäthern, äth. Lsg. mit wenig 2-n. NaOH ausziehen, mit Essigsäure fällen. Krystallin., orangefarbig, grünglänzend. Zers. gegen 200°. Lsgg. in A., Ä., Pyridin gelb bis orange. Ist amphoter, gibt mit Säuren rote, mit Alkalien blaue Salze. H_2SO_4-Lsg. blau, mit W. rot. (Helv. chim. Acta **11.** 478—86.) Lindenbaum.

Henri Goldstein und **Walter Kopp**, *Synthesen in der Carbazingruppe.* VI. *Einige Derivate des C-Diäthylcarbazins.* (V. vgl. vorst. Ref.) Diese Carbazinderivv. u. die

zugehörigen Carbazime werden analog den im vorst. Ref. beschriebenen Verbb. mit C_2H_5MgBr dargestellt. — *2-Aminodiäthylcarbazin* wird als öliges Hydrochlorid erhalten. — *Acetylderiv.*, $C_{19}H_{22}ON_2$, Blättchen aus verd. A., F. gegen 145°. — *Diäthylcarbazim* gleicht durchaus der Dimethylverb. — *2,7-Diaminodiäthylcarbazin* wird als hellgelbes Hydrochlorid erhalten. — *Diacetylderiv.*, $C_{21}H_{26}O_2N_3$, aus verd. A., Erweichen gegen 235°, F. 241°. — *2-Aminodiäthylcarbazim-(7)* gleicht der Dimethylverb. *Perchlorat*, $C_{17}H_{19}N_3$, $HClO_4 + H_2O$. — *2-Dimethylamino-7-aminodiäthylcarbazin. Acetylderiv.*, $C_{21}H_{27}ON_3$, aus verd. A., F. gegen 191° (Zers.). — *2-Dimethylaminodiäthylcarbazim-(7)*, $C_{19}H_{23}N_3 + H_2O$, gleicht der Dimethylverb. *Perchlorat*, $C_{19}H_{23}N_3$, $HClO_4$. (Helv. chim. Acta **11**. 486—89.) LINDENBAUM.

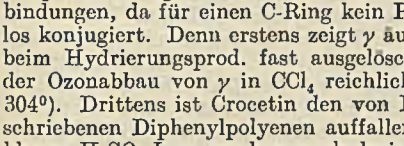
C. S. Schoepfle, F. J. van Natta und **R. G. Clarkson**, *Die Darstellung von Sulfonyliden der Kresol- und Chlorphenoldisulfonsäuren.* RASCHIG (Ztschr. angew. Chem. **25**. [1912] 1944) fand, daß p-Kresoldisulfonsäure bei Einw. von rauchender H_2SO_4 zu I dehydratisiert wird. Später schloß RASCHIG, daß dieses Prod. II sei. Vff. versuchten nun nachzuweisen, ob die Bldg. von Sulfonyliden eine allgemeine Rk. der substituierten Phenole ist, wenn sie mit rauchender H_2SO_4 behandelt werden. Weiter suchten sie Anhaltspunkte für die bimol. Struktur dieser Verbb. zu erhalten u. bestimmten die Löslichkeit der Na-Salze. Es wurde gefunden, daß RASCHIGs Sulfonylid in einer Ausbeute von 87% durch Erhitzen von *p-Kresol* mit der 15-fachen Menge rauchender H_2SO_4 (20% SO_3) beim Erhitzen auf 100° während einiger Stdn. erhalten werden kann. Unter ähnlichen Bedingungen wurden auch vom *o-Kresol*, *o-* u. *p-Chlorphenol* (Ausbeute 80—85%), sowie vom *m-Chlorphenol* (Ausbeute 50%) Sulfonylide erhalten. *m*-Kresol lieferte keine solche Verb. Die entsprechenden Sulfonylchloride, Sulfonamide u. die Methylester der Sulfonylide der *p-* u. *o*-Kresoldisulfonsäure wurden ebenfalls dargestellt u. Verss. zur Best. des Mol.-Gew. angestellt. Das Mol.-Gew., der Sulfonylchloride konnte nicht bestimmt werden, da sich die Lsgg. in Nitrobenzol zersetzten; die Sulfonamide waren nicht genügend l. Die Methylester der Sulfonylide der *o-* u. *p*-Kresoldisulfonsäure gaben aber in Methylalkohol Mol.-Geww., die auf eine monomol. Struktur hindeuteten, hingegen stimmt das Mol.-Gew. des Sulfonylids der *o*-Kresoldisulfonsäure in Aceton u. Eg. auf die bimol. Formel. Best. des Mol.-Gew. des *p-Kresoldisulfonsäuredimethylesters* in Methylalkohol, Aceton u. Äthylacetat zeigten, daß Aceton u. Äthylacetat korrekte Werte lieferten, das Mol.-Gew. in Methylalkohol aber abnormal niedrig war. Die Löslichkeit des Na-Salzes des Sulfonylids der *p*-Chlorphenoldisulfonsäure war 1,6 g pro 100 ccm W. bei 25°, während die der anderen von 0,6 bis 0,9 g wechselte. Eine Monosulfonsäure des (6-Oxy-*m*-toluolsulfonsäure)sulfonylids gab ein Na-Salz, das nur zu 0,13 g pro 100 ccm W. bei 25° l. war.



Versuche. (*2-Oxy-5-methyl-m-benzoldisulfonsäure*)-*sulfonylid* (II). Zers.-Punkt oberhalb 300° wie bei allen Sulfonyliden. Krystallisiert mit 4 Krystallwasser. Nadeln. — (*4-Oxy-5-methyl-m-benzoldisulfonsäure*)-*sulfonylid* (III). Blättchen mit 6 Krystallwasser. — (*5-Chlor-2-oxy-m-benzoldisulfonsäure*)-*sulfonylid* (IV), Blättchen mit 4 Krystallwasser. — (*5-Chlor-4-oxy-m-benzoldisulfonsäure*)-*sulfonylid* (V). Blättchen mit 6 Krystallwasser. — (*6-Chlor-4-oxy-m-benzoldisulfonsäure*)-*sulfonylid* (VI). Blättchen mit 8 Krystallwasser. — *Disulfonamid des* (*2-Oxy-5-methyl-m-benzoldisulfonsäure*)-*sulfonylid*, $C_{14}H_{14}O_{10}N_2S_4$. Aus dem Sulfonylid über das Disulfonylchlorid u. NH_3. Farblose Nadeln aus Eg. Zers.-Punkt oberhalb 300°. — *Diäthylester des* (*2-Oxy-5-*

methyl-m-benzoldisulfonsäure)-sulfonylids, $C_{18}H_{20}O_{12}S_4$. Aus dem Ag-Salz des Sulfonylids u. Äthyljodid in A. Farblose Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 90° in das Sulfonylid u. Äthylen. — *Dimethylester des (2-Oxy-5-methyl-m-benzoldisulfonsäure)-sulfonylids*, $C_{16}H_{16}O_{12}S_4$. Darst. analog vorst. Verb. Krystallisiert mit 2 Methylalkohol, die bei 90° entweichen. Verkohlt ohne Schmelzen beim Erhitzen oberhalb 250°. — *Disulfonamid des (4-Oxy-5-methyl-m-benzoldisulfonsäure)-sulfonylids*, $C_{14}H_{14}O_{10}N_2S_4$. Aus dem Disulfonylchlorid des Sulfonylids u. NH_3 in Nitrobenzol. Farblose Krystalle aus Eg. Zers.-Punkt oberhalb 300°. — *Dimethylester des (4-Oxy-5-methyl-m-benzoldisulfonsäure)-sulfonylids*, $C_{16}H_{16}O_{12}S_4$. Aus dem Ag-Salz des Sulfonylids u. Methyljodid in Methylalkohol. Krystallisiert mit 2 Methylalkohol, die bei 60° entweichen. Verkohlt oberhalb 250°. — *(6-Oxy-m-toluolsulfonsäure)-sulfonjodid-5-sulfonsäure*, $C_{14}H_{12}O_9S_3 \cdot 2\,H_2O$ (VII). Aus *p*-Kresolsulfonsäure u. Phosphoroxychlorid u. Behandeln des gebildeten Sulfonylids mit rauchender H_2SO_4 (25% SO_3). Farblose Blättchen, F. 220—222°. *Mesthylester*. Krystallisiert mit ca. $1^1/_2$ Moll. Methylalkohol, die bei 90° weggehen. Zersetzt sich beim höheren Erhitzen unter Bldg. der Sulfonsäure. — *2-Oxy-5-methyl-m-benzoldisulfonsäuredimethylester*, $C_9H_{12}O_7S_2$. Aus dem Ag-Salz der entsprechenden Säure u. Methyljodid in Methylalkohol. Krystallisiert mit Methylalkohol F. 148—149°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1171—78. Ann Arbor, Michigan, Univ.) KINDSCHER.

P. Karrer und **Harry Salomon**, *Über die Safranfarbstoffe*. II. (VI. Mitt. *über Pflanzenfarbstoffe*.) (I. u. V. vgl. C. **1927**. II. 96 u. 2462.) α-, β- u. γ-*Crocetin* (in der Folge mit α, β u. γ bezeichnet) stehen in naher Beziehung zueinander: α ist eine Dicarbonsäure, β ihr Mono- u. γ ihr Dimethylester; β u. γ lassen sich zu α verseifen, α u. β zu γ methylieren. Die früheren Formeln sind also aufzulösen in $C_{22}H_{26}O(CO_2H)_2$, $C_{22}H_{26}O(CO_2H)(CO_2CH_3)$ u. $C_{22}H_{26}O(CO_2CH_3)_2$. Der fünfte O ist wahrscheinlich ätherartig gebunden. — α ist im Safran als Zuckerester, α-*Crocin*, enthalten, dessen Isolierung in krystallisierter Form gelungen ist. Es besitzt die Zus. $C_{24}H_{28}O_5$, $2\,C_{12}H_{20}O_{10} + 2\,H_2O$ u. enthält im Mol. 4 Moll. Glykose, welche sich nach Hydrolyse mit 5%ig. HCl genau bestimmen u. als Osazon fassen lassen. Die Zuckerreste werden auch durch Kochen mit FEHLINGscher Lsg. abgespalten, aber das Red.-Vermögen ist dann nur etwas mehr als halb so groß. Folglich sind die 4 Glykosegruppen zu 2 Disaccharidresten verbunden, u. die Formel des α-Crocins ist $C_{22}H_{26}O(CO_2C_{12}H_{21}O_{10})_2 + 2\,H_2O$. — Der größte Teil des Safranfarbstoffes ist in W. l.; das sind die Zuckerester von α u. β. Der durch W. nicht extrahierbare Rest ist γ. — γ nimmt bei der katalyt. Hydrierung $8\,H_2$ auf. Folglich ist α eine offenkettige, aliphat. Dicarbonsäure mit 8 Doppelbindungen, da für einen C-Ring kein Platz bleibt. Die Doppelbindungen sind zweifellos konjugiert. Denn erstens zeigt γ äußerst starke Absorption im Ultraviolett, welche beim Hydrierungsprod. fast ausgelöscht ist (Kurven im Original). Zweitens ergab der Ozonabbau von γ in CCl_4 reichlich Glyoxal (als p-Nitrophenylosazon, F. 302 bis 304°). Drittens ist Crocetin den von KUHN u. WINTERSTEIN (C. **1928**. I. 1401) beschriebenen Diphenylpolyenen auffallend ähnlich, nicht nur in der Farbe u. der tiefblauen H_2SO_4-Lsg., sondern auch darin, daß γ durch katalyt. erregten H sofort völlig, durch nascierenden H dagegen stufenweise hydriert wird (analog dem Diphenylhexatrien). — Die Formel von α kann jetzt zu nebenst. Bild aufgelöst werden. Die sechs restlichen C liegen wahrscheinlich als CH_3 vor. Da die Crocetine opt.-inakt. sind, dürften von gesätt. C-Atomen keine Seitenketten abzweigen. Auch ein Cyclopropanring erscheint ausgeschlossen. Da bei der Ozonisierung kein Formaldehyd auftritt, muß das System der Konjugationen mindestens zwischen 2 C (vielleicht den CO_2H) eingeschlossen sein. Das Red.-Prod. von γ ist wahrscheinlich ein Stereoisomerengemisch. — Die Crocetine gehören zweifellos zur Gruppe der Lipochromfarbstoffe, deren Hauptvertreter Carotin, Lycopin, Xanthophyll, Fucoxanthin u. Bixin sind (vgl. dazu vorst. Ref.). Bemerkenswert ist noch, daß die C-Zahl im Crocetin u. Bixin (24 als freie Säuren) ebenso groß ist wie im Digitoxigenin, Gitoxigenin u. ähnlichen Stoffen. Es ist möglich, daß sich alle diese Substanzen vom Isopren ableiten.



Versuche. Die Darst. der Crocetine aus dem Safran läßt sich insofern vereinfachen, als die mühevolle Trennung von β u. γ unnötig ist. Das Rohgemisch von γ u. β-Na-Salz wird direkt aus Eg. umkrystallisiert, dann methyliert. — α-*Crocin*, $C_{24}H_{28}O_5$, $2\,C_{12}H_{20}O_{10} + 2\,H_2O$. Zur Gewinnung desselben wird nur der erste, wie früher mit 70%ig. A. erhaltene Extrakt des mit A. erschöpften Safrans benutzt.

Mit 95%ig. A., dann wenig Ä. werden Nebenprodd. niedergeschlagen, dann wird mit dem gleichen Vol. Ä. verd., das teils ölige, teils krystallin. Prod. aus 80%ig. A. fraktioniert krystallisiert. Braunrote Drusen, F. 186° unter Aufschäumen, langsam l. in k., ll. in h. W. (rotgelb), sonst fast unl. Wird durch wss. Lauge sehr leicht verseift. Nach Verseifen mit 1%ig. KOH in N-at, Ausfällen von α mit Essigsäure u. Erhitzen des Filtrats mit Phenylhydrazin wurde das Osazon eines Disaccharids, gelbe Nadeln aus W., F. 176—178° (Zers.), erhalten. — Die Methylierung von α u. β wird in Pyridinlsg. oder besser in Chlf.-Suspension mit äth. Diazomethanlsg. vorgenommen, wobei allmählich alles in Lsg. geht, da γ in Chlf. ll. ist. Man engt stark ein, versetzt mit A. u. erhält γ in prachtvollen rotgelben Blättchen, F. 203—204°. Auch durch Erhitzen des trockenen Na-Salzes von β mit $(CH_3)_2SO_4$ u. trockenem Na_2CO_3 entsteht γ. — β u. γ werden durch h. 10%ig. alkoh. KOH in 1 Stde. zu α verseift. — Durch Oxydation von α mit k. $KMnO_4$ (Aufnahme von über 40 O) oder γ mit CrO_3-Eg. konnten keine einheitlichen Prodd. gefaßt werden. — *Hexadekahydro-γ-crocetin*, $C_{22}H_{42}O \cdot (CO_2CH_3)_2$. Durch Hydrieren von γ in Eg. (+ Pt), wobei erst am Schluß die rotgelbe Farbe verschwindet. Dickes, schwach gelbliches, fast geruchloses Öl, Kp.$_1$ 198—200°, opt.-inakt. (Helv. chim. Acta **11**. 513—25. Zürich, Univ.) Lindenbaum.

Richard Kuhn und **Alfred Winterstein**, *Über konjugierte Doppelbindungen. V. Bemerkungen zur Konstitution des Carotins und des Bixins.* (IV. vgl. C. **1928**. I. 1405.) Die Beständigkeit der Diphenylpolyene (1. Mitt.) läßt es möglich erscheinen, daß man Verbb. dieser Art auch in der Natur begegnet. Zechmeister u. Mitarbeiter (C. **1928**. I. 1970) haben gezeigt, daß der Mohrrübenfarbstoff *Carotin*, $C_{40}H_{56}$, welcher den Diphenylpolyenen auffallend ähnelt, 22 H addiert, also im wesentlichen aliphat. Struktur besitzt. Zur Erklärung der Farbe u. der Farbrk. mit H_2SO_4 muß man annehmen, daß der größte Teil der 11 Doppelbindungen konjugiert ist, vorausgesetzt, daß alle in offener Kette liegen. — Auch der Farbstoff *Bixin* aus Bixa Orellana L. enthält eine Anzahl konjugierter Doppelbindungen. Vff. nehmen die von Heiduschka u. Panzer (Monatsh. Chem. **35** [1914]. 997) ermittelte Zus. $C_{25}H_{30}O_4$ als richtig an u. stellen die Formel $CO_2CH_3 \cdot CH : CH \cdot [C(CH_3) : CH \cdot CH : CH]_4 \cdot CO_2H$ zur Diskussion. Bixin ist nach Herzig u. Faltis (C. **1923**. I. 1328) ein Dicarbonsäuremonomethylester. Die beiden CO_2H sind ungleichwertig, da sich 2 verschiedene Methyläthylester gewinnen lassen (obige Stellung der Estergruppe ist willkürlich). Bixin addiert 18 H unter Bldg. einer farblosen, gesätt., ll. u. tief schm. Verb., dagegen nur ca. 10 Halogenatome, ähnlich dem Diphenyldekapentaen (3. Mitt.). Methylbixin (Bixinmethylester) gibt mit Ozon Methylglyoxal u. β-Acetylacrylsäuremethylester. Bei der trockenen Dest. des Bixins entsteht m-Xylol, nicht aber aus dem hydrierten Bixin. Vff. weisen noch auf den Zusammenhang des Bixins mit dem Isopren u. den Hemiterpenen hin. (Helv. chim. Acta **11**. 427—31. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Rudolf Pummerer und **Ludwig Rebmann**, *Über Carotin.* Die quantitative Messung des *Absorptionsspektrums* von Carotin in Cyclohexan (ausgeführt von **G. Scheibe** u. **A. Rosenberg**) zeigt ungewöhnlich starke Absorption bei 451 (log *K* 5,3) u. 482 (log *K* 5,2) mμ u. eine wesentlich schwächere bei 273 mμ (log *K* ca. 4,3). Die Absorption entspricht der des Eosins u. weist auf eine größere Zahl konjugierter Doppelbindungen hin. — Mit *Benzopersäure* nach Prileshajew in Chlf. bei 0° unter Lichtausschluß behandelt, verbraucht Carotin (F. 167,5—168,5°) 8 Atome akt. Sauerstoff, enthält demnach 8 Doppelbindungen; die Endlsg. entfärbt jedoch noch Brom. Von *Chlorjod* werden auf 1 Mol. Carotin bei Zimmertemp. 11—11,5 Moll. verbraucht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Hydrierung (vgl. Zechmeister, v. Cholnoky u. Vrabély, C. **1928**. I. 1970), jedoch treten dabei ca. 3 Moll. Halogenwasserstoff auf, so daß auch hier nur 8 Doppelbindungen normal reagieren. — *Xantophyll* (F. 172°) zeigt mit Benzopersäure ebenfalls 8 Doppelbindungen an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1099—1102. Erlangen, Univ.) Radt.

O. Schumm, *Bemerkung zu dem Vortrag von Hans Fischer: Über Porphyrine und ihre Synthesen.* Detaillierte Ausführungen betreffend Zitierung einzelner Arbeitsmethoden u. Resultate des Vf. durch H. Fischer (C. **1928**. I. 1048) u. Polemik über Prioritätsansprüche. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 784—87. Hamburg, Univ.) Hillger.

Takuichi Hatakeyama, *Die Bedeutung der Gallensäuren im Kohlenhydratstoffwechsel. II. Über den Einfluß der Gallensäuren auf die Mutarotation der Glucose. Cholsäure* u. *Desoxycholsäure* fördern die Mutarotation der Glucose, sowohl unter neutraler wie auch alkal. Rk., erstere stärker als letztere. Die fördernde Wrkg. auf die Mutarotation nimmt mit der Cholsäuremenge bis zu einem gewissen Grade zu. Sie ist der Mutarotation

proportional. Desoxycholsäure fördert die Mutarotation bei 0,025—0,1%, hemmt dagegen bei 0,2—0,3%. (Journ. Biochemistry 8. 371—79.) GUGGENHEIM.

Takuichi Hatakeyama, *Die Bedeutung der Gallensäuren im Kohlenhydratstoffwechsel.* III. *Über die Kondensation von Glucose oder Alanin mit Gallensäuren.* (II. vgl. vorst. Ref.) Lsgg. von 2% Glucose + 0,5% Cholate bzw. Desoxycholate zeigen eine geringere Gefrierpunktserniedrigung als der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen der Komponenten entspricht. Es wird daraus geschlossen, daß zwischen Glucose u. Gallensäuren eine Rk. eintritt. Bei steigender Alkalinität wird die Rk. sehr stark gefördert. Eine analoge Rk. findet auch zwischen Gallensäuren u. 1%ig. Alaninlsgg. statt. Die Alkalinität ist jedoch hier von geringerem Einfluß. Sie äußert sich bei der Cholsäure erst bei p_H 11 in einer Förderung, bei der Desoxycholsäure in einer Hemmung. (Journ. Biochemistry 8. 381—90. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) GUGGENHEIM.

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. 4. Aufl. Hrsg. von d. Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von **Bernhard Prager, Paul Jacobson, Paul Schmidt u. Dora Stern.** Bd. 11. Isocyclische Reihe. Mono- u. Polysulfinsäuren, Oxy-Oxo-Sulfinsäuren, Sulfinsäuren d. Carbonsäuren, Mono- u. Polysulfonsäuren, Oxy- u. Oxo-Sulfonsäuren, Sulfonsäuren d. Carbonsäuren u. d. Sulfinsäuren, Selenin- u. Selenonsäuren. Berlin: J. Springer 1928. (IX, 443 S.) gr. 8°. Lw. M. 90.—.

Paul Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate. Ein Grundriß der Chemie der Stärke, des Glykogens, der Cellulose und anderer Polysaccharide. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1925. (II + X + 286 S.) 8°. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Hrsg. von Richard Zsigmondy. Bd. 3. geb. M. 16.—.

J. F. Roest en W. H. van Mels, Inleiding in de scheikunde. Haarlem: H. D. Tjeenk Willink & Zoon 1928. (XII, 168 S.) 8°. II. Koolstofchemie. fl. 2.50.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Richard Willstätter, Richard Kuhn und **Eugen Bamann**, *Über asymmetrische Esterhydrolyse durch Enzyme.* I. Mitt. Wird rac. Mandelsäureäthylester durch Leberesterase gespalten, so findet man bei Unterbrechung der Hydrolyse im Reaktionsgemisch rechtsdrehende Mandelsäure neben linksdrehendem Ester (H. D. DAKIN, C. **1903**. II. 199. **1905**. I. 1638). Der Schluß, daß der (+)-Ester [die Symbole (+) u. (—) verwenden Vff. als Vorzeichen des Drehungsvermögens] vom asymm. Enzym rascher als der (—)-Ester angegriffen wird, ist nicht berechtigt, da es sich zeigte, daß, wenn man unter gleichen Bedingungen Rechts- u. Links-Ester einzeln als Substrate verwendet, der (—)-Ester vom Enzym bevorzugt wird (WILLSTÄTTER, MEMMEN, C. **1924**. II. 1805). Vff. nehmen daher an, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen (+)- u. (—)-Mandelsäurecester im Racemat gespalten werden, bedingt sein muß: 1. durch das Verhältnis der Affinitäten, welche die Esterase gegenüber (+)- u. (—)-Ester betätigt, 2. durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen die Esterase-(+)-Ester- u. Esterase-(—)-Ester-Verb. hydrolyt. zerfällt. Der bisher benutzte Begriff der „opt. Spezifität" ist eine komplexe Erscheinung, in der die beiden genannten Einflüsse gleichzeitig zur Geltung kommen. Die opt. Spezifität der Leberesterase wird aus den Dissoziationskonstanten u. Hydrolysengeschwindigkeiten der Reaktionszwischenprodd. erklärt. — Benutzt man (+)- u. (—)-Ester einzeln als Substrat, so wird nur im Gebiete verhältnismäßig hoher Esterkonzz. die linksdrehende Verb. von der Esterase bevorzugt; bei 0,001 Mol. Mandelsäure im Liter ist die Geschwindigkeit für beide Antipoden annähernd gleich, u. in noch verdünnteren Lsgg. kehrt sich das Verhältnis um. Der Maximalwert von $Q = \frac{\text{Geschwindigkeit der (—)-Ester-Spaltung}}{\text{Geschwindigkeit der (+)-Ester-Spaltung}}$ beträgt 1,6; d. h. die Esterase-(—)-Ester-Verb zerfällt 1,6-mal rascher als die Esterase-(+)-Ester-Verb. Umgekehrt aber ist die Affinität der Esterase zum (+)-Ester 3,2-mal größer als zum (—)-Ester. Der eingangs besprochene scheinbare Widerspruch klärt sich also folgendermaßen auf: Obwohl der Linksester allein schneller gespalten wird als der Rechtsester, wird bei der Hydrolyse des Gemisches der Rechtsester bevorzugt, weil seine Affinität zur Esterase diejenige des Antipoden 3,2-fach übertrifft, während das Verhältnis der Hydrolysengeschwindigkeiten nur 1,6 : 1 zugunsten der Esterase-Linksester-Verb. beträgt. Das Verhältnis $v^{(+)} : v^{(-)}$ für die Hydrolyse des Gemisches läßt sich hieraus errechnen zu $^1/_{1,6} \times {}^{3,2}/_1 = 2$, während das Experiment den Wert 2,6

lieferte. Aus der befriedigenden Übereinstimmung dieser Zahlen kann man schließen, daß im Gebiete sehr verd. Lsgg. die Beziehungen zwischen der Leberesterase u. den akt. Mandelsäureestern sehr annähernd durch das Massenwirkungsgesetz geregelt werden

Versuche. 1. Substrate. *Rac. Mandelsäureäthylester* wird mehrfach aus PAe. umkrystallisiert. — (+)-*Mandelsäureäthylester*: Aus dem Cinchoninsalz der (+)-Mandelsäure wird die Säure in Freiheit gesetzt (40% der Theorie). $[\alpha]_D^{18} = +156{,}5^0$ (in W.). Der Ester wird aus dem Ag-Salz mit C_2H_5J erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +205{,}1^0$ (in CS_2). F. 31,3°. — (—)-*Mandelsäureäthylester*. Aus dem Morphinsalz wird die Säure in Freiheit gesetzt (40% der Theorie). $[\alpha]_D^{18} = -157{,}1^0$ (in W.). Der Ester wird aus dem Ag-Salz mit C_2H_5J gewonnen. F. 31,3°. — 2. Enzymmaterial. Leberpulver vom Schwein wird mit der 50-fachen Menge $^1/_{40}$-n NH_3 etwa 1 Stde. ausgezogen u. das Filtrat vorsichtig mit Essigsäure angesäuert. Die vom Nd. abzentrifugierte Enzymlsg. wird 4 Tage der Dialyse in Hammelblinddärmen gegen fließendes dest. W. unterworfen. Reinheitsgrad: E.W. = 2,6, gegenüber 0,3 für das angewandte Leberpulver. — 3. Methodik u. Messungsergebnisse. Zur Feststellung der auswählenden Wrkg. der Esterase gegenüber den spiegelbildlichen Estern im Racemat wurde in einer Kurve das $[\alpha]_D$ der bei verschiedenem p_H isolierten Mandelsäure als Funktion des titrimetr. ermittelten Spaltungsgrades dargestellt. Die Messungen wurden in starken Phosphatpuffern bei 25° ausgeführt. — Der Einfluß der Substratkonz. auf die Hydrolyse von (+)- u. (—)-Mandelsäureester wurde titrimetr. in pufferfreien Lsgg. bei konstantem $p_H = 7{,}0$—$7{,}1$ nach Willstätter, Kuhn, Lind u. Memmen (C. **1927**. II. 1155) bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 886—95. Bayer. Akad. Wiss., München.) Ammerlahn.

Giuseppe Cappelli, *Verhalten pflanzlicher Peroxydasen.* (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1077—86. — C. **1927**. I. 903.) Gri.

Guido Ajon, *Citronenoxydasen.* (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1092—1119. — C. **1927**. I. 458.) Grimme.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Michel-Durand, *Über die physiologische Rolle der Brenzcatechintannine.* (Vgl. C. **1928**. I. 2727.) Die Zweige von *Aesculus hippocastranum* wurden auf aceton- u. wasserlösliche Tannine u. l. u. unl. Glucide untersucht u. dabei festgestellt, daß die Rinde bis 9% Tannin enthält, während im Holz nur 0,7—0,9% gefunden wurde. Der Geh. der Blätter u. Knospen beträgt 6—7%. Die meisten Tannine sind in Aceton löslich. Der höchste Anteil der Glucide kommt im Holz u. in der Rinde vor. In den Knollen nimmt er im Laufe des Sommers ebenso wie der Stärkegeh. bei *Rumex hymenosepalus* sehr rasch ab. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1145—47.) Enszlin.

Józef Dubiski, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Bedeutung des Harnstoffs als Eiweißersatzmittel.* Zugaben von *Harnstoff* zu eiweißhaltigen Nährböden für *Pansenbakterien* hatten keine eiweißsparende Wrkg. Die Pansenbakterien bauen aus dem Harnstoff eine N-haltige Substanz auf, die von den Eiweißrkk. nur die Biuret- u. Xantoproteinrk. gibt. Die Verfütterung des Harnstoffs als Eiweißersatz hatte nur bei Ggw. von Amiden im Grundfutter positive Ergebnisse. Im Preßsaft des Panseninhalts wurde Amylase- u. Invertasewrkg. festgestellt. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych **19**. 113—29. Warschau, Landwirtschaftl. Hauptschule.) Wajzer.

A. Sartory, R. Sartory und **J. Meyer**, *Einfluß des Radiums auf die Produktion von Zygosporen bei mucor spinosus van Tieghem (Zygorhynchus spinosus).* Auf Kolonien von Mucor spinosus übt Radiumbestrahlung starke anregende Wrkg. aus; bei geeigneter Dosierung tritt lebhafte Bldg. von Zygosporen auf, die ohne Bestrahlung niemals beobachtet wurde. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1010—12.) Marsson.

Efisio Mameli, *Einwirkung einiger organischer Substanzen auf die alkoholische Gärung.* (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1019. — C. **1927**. I. 1032.) Grimme.

Edwin Oakes Jordan and Isidore Sydney Falk, The newer knowledge of bacteriology and immunology. Chicago: Univ. of Chic. Press. 1928. (1206 S.) 8°. buck. $ 10.—.

E_4. Tierchemie.

William Küster und **Otto Hörth**, *Über das Vorkommen von Ergosterin im Rinderblut.* Bei der Aufarbeitung von 18 l Ochsenblut mit Äthylalkohol-Schwefelsäure nach

der Methode von MÖRNER konnten Vff. neben *Cholesterin* 0,0279 g *Ergosterin* isolieren. Die Identität ergab sich durch den Ausfall der Rk. nach SALKOWSKI (die Chlf.-Schicht blieb im Gegensatz zur Probe mit Cholesterin völlig farblos). Der krystallograph. Vergleich von Ergosterin aus Hefe mit dem aus Rinderblut (vorgenommen von **Vollrath**) ergab völlige Übereinstimmung der beiden Präparate. Ergosterin krystallisiert aus A. in sechseckigen Plättchen. Da Desoxycholsäure aus Gallensäure vom Rinde u. die Hyodesoxycholsäure aus solchen vom Schwein ähnliche Rkk. zeigen wie Ergosterin, wird auf die Zusammengehörigkeit dieser Gallensäuren mit dem Ergosterin hingewiesen. Ergosterin dürfte auch im Menschenblut vorhanden sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 809—11. Stuttgart, Techn. Hochsch.) HILLGER.

F. A. Hoppe-Seyler, *Über die Identität des „Kanirins" mit dem Trimethylaminoxyd.* Vf. vergleicht die Eigg. des von SUZUKI u. Mitarbeitern (Journ. Coll. Agric., Tokyo **5** [1912]. 9. 13) aus japan. Riesenkrabben isolierten *Kanirins*, $C_6H_{14}O_2N_2$, mit denen des *Trimethylaminoxyds*. Aus der Übereinstimmung der Analysenwerte, Eigg. u. FF. der Salze, besonders des Chlorids, glaubt Vf. annehmen zu können, daß Kanirin mit Trimethylaminoxyd ident. ist. (Ztschr. physiol. Chem. **175**. 300—03. Würzburg, Univ.) RAKOW.

William Veale Thorpe, *Vasodilatorische Bestandteile von Gewebsextrakten. Isolierung von Histamin aus dem Muskel.* Von BEST, DALE, DUDLEY u. THORPE (C. **1927**. I. 2925) war als hauptsächlicher vasodilator. Bestandteil von Ochsenleber u. -lunge Histamin erkannt. Vf. weist im Katzenvers. die Anwesenheit einer vasodilator. Substanz in den alkoh. Extrakten der einzelnen Organe nach: Lunge, Ovar, glatter Muskel (Blase), Milz, Parotis, Leber, Niere, Pankreas, Hoden, quergestreifter Muskel, Submaxillaris, Thyroidea, Nebenniere (nach Entfernung des Adrenalins) (Reihenfolge nach abnehmendem Geh. an wirksamer Substanz). Aus quergestreifter Ochsenmuskulatur wird *Histamin* in Substanz als Pikrat isoliert, indem der alkoh. Muskelextrakt mit Pb-Acetat u. Phosphorwolframsäure gefällt u. das Histamin aus dem Phosphorwolframatnd. mit Aceton extrahiert wird. Aus dieser Lsg. geht das Histamin in die Histidinfraktion, aus der Carnosinnitrat durch fraktionierte Krystallisation entfernt wird; aus der Mutterlauge fällt Pikrinsäure nur Kreatinin u. Histamin, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden. Die Ausbeute betrug aus 35 kg frischem Ochsenfleisch 3 mg Histamin, etwa 4% der im rohen Extrakt vorhandenen u. biolog. nachgewiesenen Menge. — F. des aus der Muskulatur erhaltenen *Histaminpikrats* 240° (u. Zers.). (Biochemical Journ. **22**. 94—101. Mt Vernon, Hampstead, National Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

E_5. Tierphysiologie.

Taizo Kumagai, Sin-iti Kawai und **Yoshio Shikinami**, *Über die Guanidinderivate, welche auf den Blutzucker senkend wirken.* (Gemeinsam mit **R. Majima** und **K. Suminokura**.) Guanidinderivv., bei denen beide Aminogruppen substituiert sind, nämlich C-Diäthylmalonylguanidin, Acetylacetonguanidin, α- u. β-Dimethylimidouracil, Acetylacetonmethylguanidin, β-Allylmethylimidouracil, C-Diäthylmalonylmethylguanidin, α-Allyl-methylimidouracil, 2,3-Trimethylenimino-4-oxy-6-methyltetrahydropyrimidin, Trimethylenguanidin, 2,3-Äthylenimino-6-methyl-4-oxotetrahydropyrimidin, veränderten in Dosen von 0,1—0,2 g/kg den Blutzucker des Kaninchens nicht. Bei den an einer Aminogruppe substituierten Guanidinderivv.: *Methylguanidin, β-Oxyäthylguanidin, β-(β'-Indolyl)-äthylguanidin, Allylguanidin, Propylguanidin* u. *Agmatin* nimmt die blutzuckerherabsetzende Wrkg. mit der Verlängerung der CH_2-Kette allmählich zu, während die Giftigkeit nach u. nach abnimmt. Beim Agmatin ist jedoch die hypoglykäm. Wrkg. nur etwa doppelt so groß wie beim Oxäthylguanidin. Etwa ebenso stark ist die Wrkg. des *Äthylendiguanidins* u. des *Tetramethylendiguanidins*. Beim *Pentamethylendiguanidin* erhöht sich die Wrkg. auf das 5-fache, beim *Hexamethylendiguanidin* auf das 10-fache. Das käufliche *Synthalin*, nach der Deklaration *Dekamethylendiguanidin*, besitzt bei peroraler wie subcutaner Darreichung etwa die gleiche Wirkungsstärke wie das Hexamethylenguanidin. — *Agmatin*. Bldg. bei der Einw. von 1 Mol. Methylpseudoharnstoff auf Putrescin. — *5-Aminopentamethylenguanidin* konnte aus Cadaverin nach gleichem Verf. nicht erhalten werden, sondern nur Pentamethylendiguanidin. — *Hexamethylendiguanidin* aus 1 Mol. Hexamethylendiamin u. 2 Moll. Pseudodimethylharnstoff. Chlorhydrat, Krystalle aus A. + Ä., F. 175 bis 176,5°. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **4**. 23—26. Sendai, Med. Klin. d. Tohoku Univ.) GUGGENHEIM.

Ralph H. Major und **C. J. Weber**, *Die Wirkung von Glykocyamin und Glykocyamidin auf den Blutdruck.* Beide Substanzen bewirken ausgesprochene Erniedrigung des Blutdrucks. Auch die Steigerung des Blutdruckes durch Methylguanidin wird durch sie aufgehoben. (Bull. Johns Hopkins Hospital **42**. 207—12. Kansas City, Dep. of Med., Univ. of Kansas.) MEIER.

Giuseppe Cappelli, *Bestätigung der Kopaczewskischen Theorie über die Antianaphylaxie.* Die KOPACZEWSKIsche Theorie konnte klin. bestätigt werden. (Atti II. Congresso Nationale Chim. Pura Applicata, Palermo **1926**. 1087—91. Florenz.) GRI.

T. Swann Harding, *Geschichtliches über die Lebertrantherapie.* Geschichtlicher Überblick über die therapeut. Verwendung des Lebertrans. (Scient. Monthly **1928**. 338—41. Beltsville [Maryland].) L. JOSEPHY.

Wolfgang Weichardt und **Hermann Unger**, *Auswertung einer Trockenhefe in bezug auf ihre biologische Wirkung.* Zur Heilung der Beri-Beri-Krampferscheinungen bei Tauben nach Fütterung mit geschältem Reis genügte eine einmalige Dosis von 0,5 g *Levurinose* BLAES. Als prophylakt. Dosis genügte eine tägliche Zugabe von 0,1 g, um das Auftreten von Krämpfen bei ausschließlicher Fütterung mit geschältem Reis zu verhindern. Bei Zugabe von 0,2—0,5 g waren Gewichtszunahmen festzustellen. (Pharmaz. Ztg. **73**. 526—27. Erlangen.) L. JOSEPHY.

Edward C. Kendall, *Die Beiträge des Chemikers zu unseren Kenntnissen über biologische Oxydationen.* Histor.-krit. Übersichtsreferat über die Entw. biolog. Teilprobleme (von der Calorimetrie u. Fragen des intermediären Stoffwechsels, der modernen Lehre über die Hormone u. Vitamine u. die neueren Auffassungen über Oxydo-Reduktionspotentiale, über die Rolle der SH-Gruppe usw.) (Science **67**. 379—85.) OPP.

Lucien Brull, *Die Phosphatausscheidung durch die Nieren und ihre Regulation.* (Vgl. C. **1928**. I. 220.) Die P-Ausscheidung mit dem Harn ist abhängig vom P-Geh. des Plasma, von einer gewissen Sekretionsschwelle der Niere u. schließlich der Konzentrationsarbeit der Niere. Schwankungen der Harnmenge in den n. Grenzen haben keinen Einfluß. Erhöhung des P-Geh. im Blut durch intravenöse Phosphatinjektion geht so rasch zurück, daß die Nieren kaum Zeit haben mehr P auszuscheiden. Durch Ca-Einspritzung wird die P-Menge im Plasma vermehrt. Im Verlauf einer Narkose tritt ein Maximum im P-Spiegel des Plasma auf. Entfernung der Hypophyse kann die P-Ausscheidung vollkommen unterdrücken, ohne P im Blut zu beeinflussen. Die Sekretionsschwelle für P ist sicher weniger, — vielleicht gar nicht — von dem Zustand der Nierenzellen diktiert, sondern ein Ausdruck des physikal.-chem. Zustandes der Phosphate im Plasma. Die Möglichkeit, daß ein Teil der Phosphate in kolloidalem Zustand sich befindet, wird erwiesen. Bei hochkonz. Harn kann die ausgeschiedene P-Menge abnehmen. (Arch. Int. Physiol. **30**. 1—69. Lüttich, Clin. méd. d. Univ.) OPPENH.

H. Zwaardemaker, *Die weiche Strahlung des Radiums und der Automatismus.* Neue Experimentalbefunde, gestützt durch theoret. Betrachtungen für die Rolle des K als Träger der Bioradioaktivität u. Ursache der automat. Bewegungen der Organe. Durch die Strahlung entstehen Substanzen, die ihrerseits die sogenannten *Automatine* bilden, die ident. sein sollen mit den akt. Substanzen von DEMOOR oder HABERLANDT. Die Entstehung der Automatine durch Radiochemismus fällt zusammen mit der Latenzzeit, die regelmäßig beobachtet wird, wenn die durch K-Mangel verloren gegangene Automatie wieder hergestellt wird. Die Automatine scheinen dialysabel, ultrafiltrabel, thermostabil u. adsorbierbar zu sein. Oberflächenwrkg. oder spezif. Adsorptionsspektren sind nicht nachweisbar. (Arch. Néerland. Physiol. Homme Animaux **12**. 502—19. Utrecht, Physiol. Labor.) OPPENHEIMER.

H. Zwaardemaker und **Ph. Arons**, *Über den Ursprung der Automatine.* Für die *Automatine* (vgl. vorst. Ref.) wird eine Vorstufe das *Automatinogen* angenommen, das in den Geweben vorgebildet ist u. durch die β-Strahlung des K in das wirksame Automatin umgewandelt wird. (Arch. Néerland. Physiol. Homme Animaux **12**. 520 bis 528. Utrecht, Physiol. Labor.) OPPENHEIMER.

Marcel Florkin, *Über die Wirkung der den Rhythmus des isolierten Froschrektums beeinflussenden Substanzen auf die Chronaxie der glatten Muskelfasern des gleichen Organs.* (Vgl. C. **1928**. I. 2627.) Die Automatie fördernde Stoffe (*Pilocarpin, Arecolin, Eserin, Acetylcholin, Betain, Atropin, Cocain, $BaCl_2$, Chinin, Chinidin*), verkürzen die Chronaxie; hemmende Stoffe (*Adrenalin, Papaverin, Na-tauro- u. -glykocholat*, hyper- wie hypoton. Salzlsgg.) verlängern sie. (Arch. Int. Physiol. **30**. 103—08. Lüttich, Inst. L. Fredericq.) OPPENHEIMER.

Emanuele Oliveri-Mandalà, *Chemische Konstitution und therapeutische Wirkung.* Zusammenfassende Schilderung der bisherigen Kenntnisse der Zusammenhänge zwischen chem. Konstitution u. therapeut. Wrkg. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 903—07. Siena.) Grimme.

Gaetano Balice, Influenza della estirpazione della vescichetta bilare sulla digestione dei grassi e delle sostanze proteiche. Napoli: S. I. E. M., stab. Industrie edit. merid. 1927. (48 S.) 8°.
Hammarsten, Kortfattad lärobok i fysiologisk kemi. 5. uppl. bearb. av. **S. V. Hedin**. Stockholm: Norstedt 1928. (378 S.) 8°. fl. 18.50.
Otto Knüsel und **Paul Vonwiller**, Vitale Färbungen am menschlichen Auge. Berlin: S. Karger 1928. (II + IV + 130 S.) 8°. M. 12.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Alexander v. Lingelsheim, *Pharmakologische Studien, insbesondere über Drogen des 6. Deutschen Arzneibuches.* Pharmakognost. Unterss. über die Drogen: Aloe D. A. B. 6, Benzoe D. A. B. 6, Crocus D. A. B. 6, Folia Juglandis D. A. B. 6, Radix Colombo D. A. B. 6, Radix Ononidis D. A. B. 6, Semen Foenugraeci D. A. B. 6 u. Semen Jequirity. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**. 218—31. Breslau, Univ.) L. Jos.

Percy May, *Westaustralisches Sandelholzöl: eine neue Untersuchung.* Westaustral. Sandelholzöl ist im Gegensatz zu früheren Unterss. bei Verarbeitung guter Drogen (Santalum spicatum u. Santalum lanceolatum) u. bei geeigneter Dest. in ausgezeichneter Qualität mit etwa 95% Santalol erhältlich u. unterscheidet sich wenig von dem ostind. Öl, ohne daß seine Identität mit diesem bewiesen ist. Als Kennzahlen wurden gefunden: D. 0,968—0,973, $[\alpha]_D = -3^0$ bis -40^0, Refrakt. Ind. (25°) 1,498—1,512; in 6 Teilen 70%ig. A. bei 20° l. Die therapeut. Wrkg. des Öles ist der des ostind. Sandelholzöles keineswegs unterlegen. (Pharmac. Journ. **120**. 368—69. London.) L. Josephy.

Wilhelm Beckers, *Über die Entstehung und den Chemismus der Salvarsane.* (Süddtsch.-Apoth.-Ztg. **68**. 264—66. Sterkrade.) L. Josephy.

G. Bümming, *Über die Haltbarkeit von Benzaldehydcyanhydrin.* Benzaldehydcyanhydrin ist nur begrenzt haltbar. Aus einem etwa 1 Jahr alten Präparat wurde ein stark trübes Bittermandelwasser hergestellt. Die harzige u. ölige Ausscheidung wurde abfiltriert u. das noch stark trübe Bittermandelwasser zwecks Klärung mit Talcum geschüttelt. Es zeigte sich, daß der Blausäuregeh. im Benzaldehydcyanhydrin etwas zurückgegangen war, trotzdem ließ sich trotz der Veränderung u. bei Anwendung einer entsprechend größeren Menge ein brauchbares Aqua am. am. herstellen. Größere Mengen Benzaldehydcyanhydrin vorrätig zu halten, ist jedoch nicht zu empfehlen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**. 231—32. Berlin-Britz, J. D. Riedel A. G.) L. Josephy.

Antonio Angeletti, *Thermische Untersuchung einiger unverträglicher Gemische pharmazeutischer Verbindungen.* Das System Acetanilid-Resorcin ergab bei der Thermalanalyse bei 24° ein Eutekticum entsprechend 53,9% Acetanilid, Acetanilid-Phenol bei —14° entsprechend 38,6% Acetanilid, Acetanilid-Thymol bei 24,5° entsprechend 66,7% Thymol, Acetanilid-Chloralhydrat bei 25° entsprechend 42,7% Acetanilid u. 18° entsprechend 31,5% Acetanilid, Salol-Methylacetanilid bei 29° entsprechend 79% Salol, Naphthalin-Salol bei 24,5° entsprechend 21,2% Naphthalin, Salol-Terpinhydrat bei 39° entsprechend 97% Salol, Antipyrin-Menthol bei 33° entsprechend 18,9% Menthol u. Antipyrin-Methylacetanilid bei 73,5° entsprechend 51,7% Methylacetanilid. (Giorn. Farmac. Chim. **77**. Nr. 4. 3—29. Turin.) Grimme.

Aufrecht, *Über Sanchinin. Sanchinin* (Richard Weiss) = chem. Verb. von Gallensäuren mit Chinin. In Tablettenform gegen Malaria. Darst. aus Rindergalle u. salzsaurem Chinin. Rk. der wss. filtrierten Lsg. der Tabletten alkal. — Verd. H_2SO_4 scheidet aus der wss. Lsg. die Gallensäuren als braune, harzige M. ab. Filtrat grün (Chinin). Nachweis der Gallensäuren mit Lugolscher Lsg. oder nach der Pettenkoferschen Rk. — Alkaloidgeh. 18,75%, Geh. an Gallensäuren 74,60%. Sanchinin ist ll. in alkal. Darmfl., schwer l. im Magensaft (90,42%: 18,70%). Die Tabletten zeigten ausgesprochen antisept. Wrkg. Streptokokken wurden nach 8 Min. Einw. der Tabletten bei Brutwärme getötet, nach 5 Min. gehemmt. Kolibazillen werden nach 3 Min. gehemmt, nach 5 Min. vernichtet. (Pharmaz. Ztg. **73**. 527. Berlin.) L. Jos.

Bice Neppi, *Die Sterilisation von organotherapeutischen Produkten und ihre Wertbestimmung.* Zusammenstellung des Schrifttums. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1120—28. Mailand.) GRIMME.

A. Ehrenreich, London, *Gewinnung von Extrakten aus den Drüsen von Fischen*, z. B. aus den männlichen Geschlechtsdrüsen oder den Ovarien von weiblichen Fischen u. a. Zunächst wird das Fett z. B. durch Extraktion mit einem organ. Lösungsm., wie Aceton, entfernt u. der Rückstand mit W. extrahiert u. der Extrakt mit Tannin gefällt oder die wss. Lsg. wird mit Infusorienerde oder Sägespänen gemischt u. getrocknet. Nach einer anderen Arbeitsweise werden die Drüsen nach dem Entfetten mit $CHCl_3$ extrahiert u. der Extrakt mit Äther gefällt u. im Vakuum getrocknet, nachdem die eventl. vorhandenen Eiweißstoffe mit Uranylacetat entfernt wurden. Bei Verwendung von säurehaltigem absol. A. als Extraktionsmittel wird der Extrakt mit Alkali gefällt u. mit A. u. Äther gewaschen. Dabei wird im Vakuum oder bei Luftabschluß gearbeitet. Die Prodd. dienen für pharmazeut. Zwecke, insbesondere zur Erhöhung des Blutdrucks u. als Anaesthetica. (**E. P. 284 668** vom 1/2. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 3/2. 1927.) M. F. MÜLLER.

Wolf Kritchevsky, Chicago, Illinois, V. St. A., *Haarfärbemittel.* Man vermischt Seife mit dem Färbemittel, wie p-Phenylendiamin, Pyrogallol, Aminodiphenylamin u. Glycerin oder Glykol. (**A. P. 1 663 202** vom 29/3. 1926, ausg. 20/3. 1928.) FRANZ.

K. György, Budapest, *Erhitzen und Kühlen mittels chemischer Reaktionen.* Man verwendet dabei einen Behälter, der innen mit einem nichtleitenden Stoff gefüttert u. mit einem einen Wasserbehälter darstellenden Deckel verschlossen ist. Das in dem Behälter unten befindliche Gefäß wird mit CaO gefüllt u. W. durch ein Nadelventil des Deckelbehälters zugeführt. Der App. wird in einem Gehäuse das Canevasstücke, Gewebe, Filz o. dgl. enthalten kann, die nach dem Warmwerden auf den menschlichen Körper aufgelegt werden können, untergebracht. Ferner kann man den App. zum Kühlen verwenden, wenn man ihn z. B. mit NH_4NO_3 u. W. beschickt. (**E. P. 285 511** vom 18/2. 1928, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 19/2. 1927.) KAUSCH.

Leonardo Gana, La Norolina nella tuberculosi dell' infanzia. Tempio: G. Tortu 1927. (35 S.) 8°.

Fortschritte der Heilstoffchemie. Dargest. von **Josef Houben**. Abt. 1: Das deutsche Patentschriftwesen. Bearb. von J. Houben. Bd. 4. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1928. 4°. 1, 4. 1913—1917. (XI, 114, 882 S.) Hldr. M. 100.—.

G. Analyse. Laboratorium.

Otto Liesche, *Nomographie.* II. *Doppelleitern und Funktionsleitern.* (I. vgl. C. **1928**. I. 2520.) Die Doppelleiter für eine Funktion $y = f(x)$ kann aus der entsprechenden Kurve abgeleitet werden. Wenn y eine ganze lineare Funktion von x ist, entsteht die Doppelleiter durch Parallelprojektion einer Gleichschrittsleiter an eine zweite Gleichschrittsleiter, die zur ersten schräg gelagert ist. Eine Zentralprojektion dagegen führt bei gleicher gegenseitiger Lage zweier Gleichschrittsleitern zur Darst. einer linear gebrochenen Funktion. Mit der allgemeinen Formulierung linear gebrochener Funktionen sind die Möglichkeiten erschöpft, zwei Gleichschrittsleitern projektiv aufeinander zu beziehen. Zur Darst. weiterer Funktionen kann das Projektionsverf. auf ungleichteilige Funktionsleitern ausgedehnt werden. Funktionsleitern können nach einer gegebenen Gleichung punktweise berechnet oder nach einer vorliegenden Tabelle aufgebaut werden; letzteres gilt auch für rein empir. Funktionen. (Chem. Fabrik **1928**. 228—30. 241—43. Seelze.) SIEBERT.

H. Werner, *Aufbewahrung von Salzmineralien in Sammlungen.* Vf. schlägt zur Aufbewahrung der Salzmineralien in Sammlungen vor, dieselben in Kuppelgläsern mit nicht verengtem Hals u. eingeschliffenem Stopfen mit Wachsverschluß zu halten, in denen nur ein der Größe des Glases entsprechendes Mineral aufbewahrt wird. (Kali **22**. 116—19. Celle.) ENSZLIN.

Paul Oertel, *Ein praktisches und billiges Laboratoriumsabdampfbad von langjähriger Haltbarkeit.* Gefäß aus Eisenblech für Massenabdampfungen. (Chem.-Ztg. **52**. 302. Bremen.) BLOCH.

E. P. Clark, *Ein elektrisch geheizter Trockner nach Abderhalden.* Vf. beschreibt eine Trockenvorr. nach dem Prinzip von ABDERHALDEN, mit der Änderung, daß die

Erhitzung des die zu trocknende Substanz enthaltenden, unter Vakuum stehenden Rohres statt mit den Dämpfen einer sd. Fl. durch elektr. Widerstandsheizung bewirkt wird (Abbildung), wobei bei Tempp. ab 125° die Temp.-Schwankungen im zentralen Teil des Rohres nur ca. 1° betrugen. (Ind. engin. Chem. **20**. 306. Washington.) HERZOG.

Alexander Lehrmann, *Ein modifizierter Thermoregulator.* Vf. beschreibt einen vereinfachten Thermoregulator, dessen Prinzip darauf beruht, daß die doppelte Erhitzung 1. durch einen konstanten Erhitzer auf ungefähr die gewünschte Temp. u. 2. durch einen nur zeitweise gebrauchten Erhitzer geringer Wärmekapazität genau auf die erforderliche Temp. zusammengelegt wird unter Verwendung eines Hg-Toluolregulators, eines Relais u. einer elektr. Widerstandsheizung (Zeichnung). Mit dem App. konnten Tempp. zwischen 25 u. 30° innerhalb 0,02° konstant erhalten werden. (Ind. engin. Chem. **20**. 290. New York, Coll.) HERZOG.

Hildegard Miething, *Die Optik der Gesamtstrahlungspyrometer.* Die Absorption der Glas- u. Quarzlinse des *Ardometers* wird nach einem graph. Verf. für schwarze Strahler von verschiedenen Tempp. zwischen 700 u. 2000° bestimmt. Es ist unmöglich, die Strahlungsenergie selektiv strahlender Körper mit einem Ardometer mit Glaslinse zu messen, da dieses bei Körpern, deren Emissionsvermögen im Ultrarot abnimmt (Metallen, Fe, Cu), eine zu hohe, bei Körpern mit im Ultrarot ansteigendem Emissionsvermögen (Oxyden, Auermasse) dagegen eine zu geringe Strahlungsenergie anzeigt. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern **6**. 135—42. SIEMENS & HALSKE A.-G., Wernerwerk Siemensstadt.) BLOCH.

Fr. Boldt, *Laborvakuumfilter.* Beschreibung eines kontinuierlich arbeitenden *Vakuumfilters* für Laboratoriumgebrauch von 0,02 qm Filterfläche, für das schon einige Liter Material ausreichen, um einen Aufschluß über die Anwendungsmöglichkeit u. Eignung von Trommelfiltern für Schlämme zu geben. (Chem. Fabrik **1928**. 227—28. Bochum.) SIEBERT.

Tadeusz Rabek, *Über ein Viscosimeter zur Bestimmung der Viscosität kleiner Flüssigkeitsmengen.* Eine neue Viscosimeterkonstruktion mit automat. Füllung, ähnlich dem Viscosimeter von BOUSFIELD. (Przemysl Chemiczny **11** [1927]. 614—19. Warschau, Chem. Forschungsinst.) WAJZER.

D. Krüger, *Eichflüssigkeiten für Viscosimeter.* Zur Messung der *Viscosität* relativ zähfl. Stoffe, wie Öle, Lacke, Leimlsgg. u. a. erscheinen *Rohrzucker*lsgg. am geeignetsten, deren Viscosität bis zu einer Konz. von 40% von verschiedenen Autoren gemessen worden ist. Vf. stellt die der Literatur entnommenen Ergebnisse zusammen. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 375. Berlin, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

I. P. Tolmachoff, *Ein Verfahren zum Schneiden von Glasröhren.* Zum *Schneiden von Glasröhren* wird die Röhre angefeilt u. in die entstandene Rinne geschmolzenes Glas gepreßt. Meist erfolgt hierbei die Abtrennung genau der Anfeilung entsprechend sofort, nur in seltenen Fällen ist die wiederholte Anwendung von geschmolzenem Glas erforderlich. (Science **67**. 299. Carnegie Museum, Pittsburgh, Pennsylvania.) LESZ.

G. Breit und **M. A. Tuve**, *Die Erzeugung und Anwendung hoher Spannungen im Laboratorium.* Es wird eine Methode zur Erzeugung sehr hoher Spannungen u. deren Anwendung auf Vakuumröhren besprochen. (Nature **121**. 535—36. Carnegie Inst. of Washington.) KRÜGER.

K. Seiler, *Nochmals zum Taschenpolarimeter „Leitz".* (Vgl. C. **1928**. I. 1683.) Ein verbessertes Modell (Nr. 253) des LEITZ-Taschenpolarimeters ermöglicht durch Anbringung von mehr Teilstrichen Ablesen von $^1/_{10}$% u. Schätzung von $^1/_{100}$%. Das Gesichtsfeld ist klar. Einführung der Lsg. geschieht ohne Verschiebung von Analysator u. Polarisator. Der App. ist für Zuckerbestst. sehr geeignet. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **66**. 181—82. Bern.) L. JOSEPHY.

L. A. Jones, *Photographische Spektralphotometrie im ultravioletten Gebiet.* Vf. diskutiert die Anwendung einer Reihe *photograph.* Methoden, die sich für die Best. der Ultraviolettabsorption selektiv absorbierender Medien u. der spektralen Verteilung der Empfindlichkeit photograph. Materialien bewährt haben, u. die für die Messung der Energieverteilung der Sonnenstrahlung geeignet erscheinen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **25**. 265—81. Rochester, Res. Lab. Eastman Kodak Co.) LESZ.

W. Dziobek, *Die Farbtemperatur des Magnesiumlichtes.* Es wird photometr. die Farbtemp. des *Mg*-Lichtes zu 3700° absol. bestimmt; die Unsicherheit der Messung wird auf ±75° veranschlagt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **25**. 287—90. Physikal. Techn. Reichsanstalt.) LESZYNSKI.

Tadeusz Miłobędzki, *Über die Richtigkeit des Titers von Säuren und Basen.* Es werden Titrationsfehler erörtert, die von der Beschaffenheit der Urtitersubstanzen — *Oxalsäure, Soda, Borax* —, von der Wahl der Indicatoren u. der Ggw. von CO_2 abhängen. Die erreichbare Genauigkeit der Titration von 0,1-n. HCl mit 0,1-n. NaOH wird zu $\pm$0,01% bis 0,03% gefunden. (Roczniki Chemji **7** [1927]. 295—308. Posen, Univ.) WAJZER.

Friedrich L. Hahn, Max Frommer und **Rudolf Schulze**, *Über die Verfolgung des Reaktionsablaufs bei der Durchführung potentiometrischer Titrierungen.* (Vgl. HAHN u. FROMMER, C. **1927**. II. 960.) Es wird die Endpunktsbest. bei unsymm. Titrierungen behandelt u. einer allgemeinen Lsg. zugeführt. Eine befriedigende Auswertung potentiometr. Messungen ist nur dann möglich, wenn es gelingt, Unsymmetrie u. Endpunktslage eines gemessenen Potentialgangs aus der Messung selbst zu bestimmen. Der Weg hierfür wird angegeben. (Ztschr. physikal. Chem. **133**. 390—96.) K. WOLF.

H. Leopold, *Einfache Apparatur zur mikroanalytischen Bestimmung von durch Lauge abspaltbarem Stickstoff.* Beschreibung einer Apparatur u. Arbeitsweise zur Best. des *Stickstoff*anteiles in Substanzen, der durch Erhitzen mit Lauge abgespalten werden kann. Der App. ähnelt den zur makroanalyt. Best. gebräuchlichen App., ist jedoch viel kleiner dimensioniert u. läßt sich leicht aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Gerätschaften aufbauen. (Chem.-Ztg. **52**. 309. Brünn, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

Walther Kangro, *Ein neues adiabatisches Calorimeter für hohe Temperaturen.* Eine direkte oder direktere Best. von Wärmetönungen bei hohen Tempp. ist anzustreben. Wegen der stärkeren Wärmestrahlung muß man dabei adiabat. arbeiten, d. h. die „Umgebung" muß selbsttätig u. momentan die Temp.-Änderungen des Calorimeters mitmachen. Das geschieht in dem vom Vf. angegebenen App. durch Verstärken oder Abschwächen des Heizstromes in einem das Calorimeter umgebenden „Ringofen", der das Calorimeter ständig etwas höher aufheizt als die „Umgebung" (einen großen elektr. Röhrenofen). Dazu dient ein Satz von Elektronenröhren, die durch WHEATSTONE-Schaltung von Widerstandsthermometern im Calorimeter u. im Ringofen in Tätigkeit gesetzt werden. Im Hauptofen befindet sich zum Ausgleichen der Temp. ein starkes Ni-Gehäuse, in diesem der Ringofen aus zwei dicken Fein-Ag-Hülsen, zwischen denen sich die Heizspule befindet, in der inneren Hülse finden 4 kleine Widerstandsthermometer Platz; im Ringofen steht das eigentliche Fein-Ag-Calorimeter mit einer zentralen Bohrung zur Aufnahme der reagierenden Substanzen u. 3 Widerstandsthermometern zur Messung der Temp. u. zur Bestätigung der Steuerung (s. o.). Über den Öffnungen von Ringofen u. Calorimeter (von außen verschließbar) befindet sich im eigentlichen Hauptofen ein „Vorwärmeofen", um die Korrektionen für die spezif. Wärmen klein zu halten. Der ganze Ofen kann mit einem indifferenten Gas durchspült werden. Eichung elektr., Meßbereich bis 900°. Die angegebene WHEATSTONEsche Steuerung kann auch zum adiabat. Calorimetrieren bei Zimmertemp. benutzt werden. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 253—57. Braunschweig, T. Hochsch., Phys.-chem. Institut.) W. A. ROTH.

G. M. Edell, *Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in Luft.* Vf. empfiehlt die Best. geringer Mengen von CO in Luft durch Oxydation mit reinstem J_2O_5 unter Verwendung eines nach GRAHAM (Journ. Soc. chem. Ind. **38** [1919]. 10 T) ausgebildeten, tragbaren App. u. Berücksichtigung der geringen, auch durch reine Luft bewirkten, gleichmäßigen Freimachung von J aus J_2O_5. Die Genauigkeit der Methode wird durch Beleganalysen dargetan. (Ind. engin. Chem. **20**. 275. Syracuse [N. Y.], Univ.) HERZOG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Adalbert Elek, *Eine neue Mikrophosphorbestimmung.* 0,3—0,6 mg werden in einen Ag-Tiegel eingewogen u. mit ca. 0,2 g KNO_3 u. 1 g KOH unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln geschmolzen. Die Schmelze wird in ein Reagensglas übergeführt, der Tiegel mit W. gewaschen u. die Lsg. mit HNO_3 auf 15 ccm aufgefüllt. Nach Stehen im W.-Bad wird Molybdatlsg. zugefügt. Im allgemeinen stellt das Verf. eine Verbesserung der Methode von LIEB u. WINTERSTEINER (C. **1924**. II. 2537) dar. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1213—14. New York, Rockefeller Inst.) KINDSCHER.

M. Giordani, *Elektrolytische Bestimmung des Zinks.* Verbesserung der elektrolyt. *Zn*-Best. von BELASIO u. MELLANA (C. **1927**. II. 1871). Die Methode hatte den Nachteil, daß die aus Bleiperoxyd bestehende Anode bei der Elektrolyse der schwefelsauren Lsg. von der mitentstehenden Überschwefelsäure angegriffen wurde. Vf. versucht, die entstehende Überschwefelsäure durch Zugabe reduzierender Substanzen zum

Elektrolyten fortzuschaffen; am besten hat sich Zusatz von Glucose bewährt. Beispiel: 250 ccm Zinksulfatlsg., die ungefähr 0,6 g Zn enthielt, wurde durch NH_3 neutralisiert, dann 20 ccm $^1/_2$-n. H_2SO_4, 5 g Na_2SO_4 u. 12 g Glucose zugegeben. Die Anode bestand aus einer Bleispirale (Drahtdurchmesser 2 mm, Länge 18 cm), die Kathode aus einem Bleinetz. Elektrolysiert wurde mit einer Stromstärke von 0,3 Amp. u. etwa 3,8 Volt. Die gefundenen Zn-Werte stimmten mit den theoret. sehr gut überein. (Annali Chim. appl. **18**. 63—65.) GOTTFRIED.

Hellmut Fischer, *Neuer empfindlicher Nachweis des Kobalts mittels Diphenylthiocarbazon.* (Vgl. C. **1926**. II. 620.) Eine schwach ammoniakal., sehr verd. *Co*-Salzlsg. färbt sich bei Zimmertemp. mit einigen Tropfen einer sehr verd. Lsg. von *Diphenylthiocarbazon* in Ammoniakwasser violettrot, ammoniakal. gemachtes dest. W. dagegen orangegelb. Die Rk. auf Co hat die hohe Empfindlichkeit von 1 : 2 500 000. Die — zweckmäßig stets frisch bereitete — Reagenslsg. wird durch Auflösen von etwa so viel Diphenylthiocarbazon in verd. Ammoniakwasser (1 Tl. konz. Ammoniakwasser auf 10 Tle. W.) hergestellt, daß die orangerote Färbung etwa der einer gebräuchlichen Methylorangelsg. für Indicatorzwecke entspricht. Ihre Haltbarkeit wird durch Zusatz einer Messerspitze Hydrazinsulfat auf 100 ccm erhöht. Die Rk. wird gehindert bei Ggw. von Kaliumcyanid. Mit NH_3 fällbare Metalle müssen vorher entfernt werden. Die Anwesenheit von Ni hat keinen Einfluß, es lassen sich im Ni mit Sicherheit noch 0,1% Co nachweisen. Bei Abwesenheit von Co färbt sich die Ni-Lsg. mit dem Reagens olivgrün u. flockt dann aus. Bei Blaufärbung Ni-haltiger Lsgg. (durch das NH_3 im Reagens) sind diese gegen die Überdeckung der Rotviolettfärbung des Co entsprechend zu verd. Ist der Co-Gehalt des Ni mutmaßlich geringer als 0,1%, so trennt man den größeren Teil des Ni vorher mit — nicht überschüssigem — Dimethylglyoxim ab. Bei Ggw. von Zn, welches unter gleichen Bedingungen Purpurrotfärbung mit dem Reagens gibt, wird das Diphenylthiocarbazon in natronalkal. Lsg. zu der ebenfalls natronalkal. gemachten Substanzlsg. hinzugesetzt. Der geringste Co-Gehalt macht sich hier durch eine blauviolette Färbung kenntlich, die sehr schnell verblaßt u. in mehr oder weniger trübes Grau übergeht. So sind bis zu 0,03% Co im Zn nachweisbar. — Die abweichenden Färbungen der Kobaltrk. finden ihre Erklärung in der Unbeständigkeit des Diphenylthiocarbazons gegenüber starken Alkalien. Es spaltet sich unter gleichzeitiger Einw. des Luft-O Schwefel als Alkalisulfid ab, welches mit dem Co unter Bldg. von CoS reagiert, daher Misch- u. Graufärbung. Letztere wird verhindert u. die violettrote Färbung erzeugt, wenn man der Lsg. vorher ein Reduktionsmittel (Sn^{II}, Hydrazinsulfat) zugesetzt hatte. In analoger Weise wie neben Zn kann man Co auch neben Pb, Sn, As, Sb, Al u. Cr nachweisen; Cu u. die Edelmetalle müssen vorher entfernt werden. Auch empfiehlt sich die Fernhaltung von Ammoniumsalzen bei Ausführung der Rk. in natronalkal. Lsg. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern **6**. 147—49. SIEMENS & HALSKE A.-G., Wernerwerk Siemensstadt.) BLOCH.

A. Benedetti-Pichler, *Die Anwendung der Mikroanalyse in Metall- und Hüttenlaboratorien.* Die Mikromethode zur Best. des Ni als Ni-Dimethylglyoxim mit Hilfe des Filterstäbchens u. Filterbechers in Legierungen u. die elektrolyt. Mikrokupferbest. werden beschrieben u. die Vorteile der Mikromethoden dargetan. (Metall u. Erz **25**. 206—08. Graz, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) ENSZLIN.

Organische Substanzen.

D. Krüger, *Mikromethode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts von Nitrocellulose. Fraktionierung von Nitrocellulose durch Diffusion.* Die Nitrocellulose wird mit NaOH + H_2O_2 verseift u. in einer mit geringen Änderungen von der üblichen Mikrokjeldahlbest. übernommenen Apparatur nach der Red. mit DEVARDA-Legierung als NH_3 bestimmt. — 20 ccm einer Lsg. von Nitrocellulose in Aceton wurden gegen 60 ccm reines Lösungsm. diffundieren gelassen. Es trat außer einer Zerlegung in kolloidchem. verschiedene Fraktionen (erhebliche Abweichungen vom FICKschen Gesetz) auch eine chem. Differenzierung auf, wie die N-Best. im Trockenrückstand der untersten u. obersten Schichten zeigte. Die niederen Nitrierungsstufen reichern sich in den oberen Schichten an, in Einklang mit dem Befund, daß der Diffusionskoeffizient von unter gleichen Bedingungen, nur mit Nitriersäure von wechselndem W.-Geh. hergestellten Nitrocellulosen mit sinkendem N-Geh. steigt. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 407—08. Charlottenburg, Techn. Hochsch., Chem.-Techn. Inst.) MARSSON.

Wm. L. O. Whaley, *Die Anwendung der U.S.P.-Methanolprobe.* Die Übertragung der Prüfung auf CH_3OH nach der U. S. Pharmacopeia X, 39 auf Zubereitungen (Ge-

würz- u. Fruchtextrakte, Parfüms kosmet. Präparate etc.) ergab (Tabelle), wie z. B. die Prüfung eines Ingwerextraktes, die Notwendigkeit größter Vorsicht in der Deutung der Färbung, die nicht selten von Begleitstoffen der Zubereitung herrührt. Hinsichtlich der Empfindlichkeit der Probe u. des Einflusses der Konz. an Gesamtalkohol ergab eine Prüfung an rein alkoh. Fll. (Tabelle), daß bei der vorgeschriebenen Konz. von 5% Gesamtalkohol noch $^1/_2$—1% CH_3OH in absehbarer Zeit eine +-Rk. gibt, während keine Farbenrk. mehr auftritt bei demselben CH_3OH-Geh. aber einem Gesamtalkoholgeh. von 50% (Zufügung der entsprechenden Menge A.). Es wird also selbst der Einfluß steigenden CH_3OH-Geh. durch starke Erhöhung der Konz. des Gesamtalkoholgeh. aufgehoben. Von den an rein alkoh. Lsgg. geprüften Modifikationen der Methode (Tabelle) erwies sich die einer vorherigen Dest. der Fll. als die zuverlässigste. Aus diesen Unterss. ergibt sich, daß bei richtiger Deutung der auftretenden Schwierigkeiten u. geeigneter Abänderung der Probe diese auch auf andere als rein alkoh. Lsgg. Anwendung finden kann, wobei im Zweifelsfalle die Ausführung des Testes auch mit den zum Vergleich mit geringen Mengen CH_3OH versetzten Proben die Entscheidung erleichtert. (Ind. engin. Chem. **20**. 320—21. New Orleans [La.], Prohibition Lab.) HERZOG.

Santiago A. Celsi, *Erkennung der Gallussäure und des Tannins. Gallussäure.* Vf. benutzt zum *Nachweis* von Gallussäure ihre Eig., sich bei der therm. Zers. in Pyrogallol u. CO_2 zu zersetzen. *Pyrogallol* wird besser als nach SANCHEZ (Bull. Soc. chim. France [4] **9** [1911]. 1057) mit der ähnlichen aber empfindlicheren Methode von GLÜCKSMANN (Pharm. Praxis **1912**. 100; Apoth.-Ztg. **27** [1912]. 334) nachgewiesen: Eine Spur Substanz in 1 ccm konz. Essigsäure wird mit einigen Tropfen Formol versetzt; auf Zusatz weniger Tropfen konz. HCl zu der erwärmten Lsg. entsteht eine kirschrote Färbung, die bei Zusatz von Essigsäure bestehen bleibt; Empfindlichkeit noch bei einer Verdünnung 1 : 100000. Positiv war dieser Nachweis, nach dem Erhitzen im Reagenzglase, bei *Gallussäure, Tannin, Airol, Tannigen, Tannoform, Tannalbin*, negativ bei Dermatol. — Unter anderen bekannten Rkk. der Gallussäure beschreibt Vf. folgende: Mit Kaliumantimonyltartrat entsteht ein weißer, mikrokrystallin. in Seignettesalzlsg. l. Nd., mit l. Molybdaten intensive chromgelbe Färbung (sehr empfindliche Rk.), mit Alkaliwolframaten viel schwächere Gelbfärbung, mit Alkalichromaten grünlichgelbe, mit Vanadinsäure intensive blauschwarze Färbung. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica **16**. 642—50.) RADT.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Yutaka Teruuchi und **Len Okabe**, *Über eine Methode zur Bestimmung von Cystin nach Okuda und der Cystingehalt verschiedener Arten von Proteinen.* Für die von OKUDA (C. **1925**. I. 1232 vgl. auch C. **1926**. I. 1462) ausgearbeitete Methode zur Best. des *Cystins* in Eiweißhydrolysaten werden folgende Verbesserungen vorgeschlagen: Protein wird 10 Stdn. mit 20%ig. HCl hydrolysiert. Eine Entfärbung mit Tierkohle unterbleibt, um die durch Adsorption bedingten Verluste zu vermeiden. Dagegen erfolgt die Titration mit der Jodatlsg. unter Verwendung von Stärke als Indicator. Mit Hilfe dieser verbesserten Methode wurden folgende Cystinwerte gefunden: Serumalbumin 1,58, Eiereiweiß 2,01, Serumglobulin 1,64, Fibrin 1,48, Rindfleisch 0,66, Hühnerfleisch 0,64, Salm 0,58, Edestin 1,13, Legumin 0,90, Gliadin 2,19, Zein 0,58, Globin 0,61, Gelatin 0,04, Menschenhaar 14,26, Pferdehaar 11,07, Wolle 9,12, Casein 0,33%. In früheren Beststs. war der Cysteingeh. dieser Proteine niedriger gefunden worden. (Journ. Biochemistry **8**. 459—67. Tokyo, Kitasato Inst.) GUGGELHEIM.

Noribumi Sofue, *Experimentelle Untersuchung über die Ursache der Verspätung der van den Berghschen Bilirubinreaktion an hämolytischem Serum.* Die Geschwindigkeit der VAN DEN BERGHschen Rk. hängt von dem Verhältnis der Menge des Bilirubins zu derjenigen der Stromata ab. Ist die Bilirubinmenge relativ groß, so tritt die Rk. prompt auf, dagegen erscheint die zweiphasisch-prompte oder die zweiphasisch-verspätete Rk., sobald die Stromata ihre hemmende Wrkg. entfalten. Durch die oxydierende Wrkg. der Stromata wird Bilirubin so verändert, daß es bei Ggw. von Diazoreagens nur gelbe Färbung zeigt. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **4**. 27—29. Tokyo, Kaiserl. Univ.) GUGGENHEIM.

G. Frerichs, *Blei- und Kupfernachweis in Citronensäure, Weinsäure und Extrakten nach dem D. A. B. 6.* Die Prüfungsvorschriften des D. A. B. 6 für Acidum citricum u. Acidum tartaricum auf Pb- u. Cu-Geh. enthalten Ungenauigkeiten bei der Angabe der Mengen der zu prüfenden Fll. u. der Vergleichsfll. Da nur 20 mg Pb für 1 kg Säure gestattet sind, müssen die Proben so ausgeführt werden, daß man die Gesamtmenge

der Säurelsg. mit 10 ccm der Pb-Lsg., die mit W. bis zur gleichen Höhe aufgefüllt ist, vergleicht. Ähnlich ist die Vorschrift zur Prüfung der Extrakte von Succus Juniperi u. Succus Liquiritiae auf Cu. Hier könnte nach Ansicht des Vf. stärkere Verd. (auf 15 ccm) vorgeschrieben sein. Es ist ein Geh. von 0,128 g Cu in 1 kg Extrakt zugelassen. (Apoth.-Ztg. **43**. 513—14. Bonn, Univ.) L. JOSEPHY.

Ugo Cazzani, *Über die biologische Wertbestimmung von therapeutisch verwendeten Arsenobenzolen.* (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 908—18. — C. **1927**. I. 1715.) GRIMME.

Ph. Horkheimer, *Zur Gehaltsbestimmung von Tinctura Strophanthi.* Eine einfache Vorprüfung der Tinctura Strophanti auf Gratussamen wird folgendermaßen ausgeführt: Eindampfen von 3 ccm Tinktur zur Trockne, Betupfen des erkalteten Rückstandes an mehreren Stellen mit 80%ig. H_2SO_4. Bei einwandfreier Tinktur tritt rötliche Färbung auf; bei Tinktur aus Kombésamen dunkelgrüne Färbung. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **68**. 264. Nürnberg, städt. Krankenhaus-Apotheke.) L. JOS.

Ludwig David, *Daten zum Kolozynthinnachweis im Koloquinthenextrakt.* Durch Extraktion von dextrinhaltigem trockenem, zerriebenem Koloquinthenextrakt mit k. W. wurde aus dem im W. l. Teil *Kolozynthin* u. *Harz*, aus dem in W. unl. Teil *Kolozynthidin* u. *Farbstoffe* hergestellt. Die isolierten Substanzen wurden untersucht. Kolozynthin ist ll. in A. u. CH_3OH, etwas l. in Ä., das Harz, Kolozynthidin u. der Farbstoff waren in den verschiedensten Lösungsmm. ll. Das Kolozynthin ergab bei der KELLERschen Schichtprobe eine schön karminrote Rk., die harzige Substanz verhielt sich negativ; Kolozynthidin mit Farbstoff gab einen bräunlichen Ring, der bei Entfernung des Farbstoffs ausblieb. Bindung des Farbstoffs durch Kalkmilch. Auf Grund dieser Daten wurde die Schichtprobe im ungar. Arzneibuch folgendermaßen geändert: Mischen von getrocknetem Extrakt mit Kalkmilchbrei, trocknen, Extraktion mit CH_3OH, filtrieren u. trocknen. Lsg. des Trockenrückstandes in Eg., Zufügen von 1 Tropfen $FeCl_3$-Lsg. u. Unterschichten mit konz. H_2SO_4. Der entstehende rote Ring ist noch bei einem 2%ig. Kolozynthingeh. deutlich wahrnehmbar. (Pharmaz. Ztg. **73**. 525—26. Franz-Josefs-Univ.) L. JOSEPHY.

Lad. Ekkert, *Beitrag zu den Farbenreaktionen des Morphins.* (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 198—99. — C. **1928**. I. 2523.) L. JOSEPHY.

Stephan Löffler, Berlin-Charlottenburg, *Messen einer durch ein Rohr strömenden Flüssigkeits- oder Gasmenge.* Die zu messende Fl. bzw. das zu messende Gas hebt einen kegelförmigen Schwimmer aus seinem Sitz. Die Bewegung des Schwimmers wird mittels eines über Rollen laufenden Seils auf ein eisernes Gegengewicht übertragen, das sich innerhalb einer Induktionsspule bewegt. Eine Anzeigevorr. macht auf elektromagnet. Wege diese Bewegung kenntlich. (**Oe. P. 109 123** vom 27/8. 1925, ausg. 26/3. 1928. D. Prior. 28/8. 1924.) KÜHLING.

Steinle & Hartung G. m. b. H., Quedlinburg, *Röhrenfederthermometer mit Füllung aus zwei Flüssigkeiten im Tauchgefäß*, dad. gek., daß die zweite, mit der ersten nicht mischbare Fl. den von der ersten Fl. nicht angefüllten Teil des Tauchers ohne Freilassung eines Dampfraumes erfüllt, innerhalb des Meßbereiches nicht sd. u. einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt als die erste Fl. — Die Thermometer gemäß der Erfindung können wesentlich kleiner gehalten werden als die bekannten Röhrenfederthermometer ohne Verschlechterung der Genauigkeit. (**D. R. P. 458 926** Kl. 42 i vom 16/3. 1926, ausg. 23/4. 1928.) KÜHLING.

Akt.-Ges. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Vakuummessung.* Die Messung erfolgt mittels eines, zweckmäßig U-förmigen, bifilar gewickelten Bimetallstreifens, welcher von einem unveränderlichen elektr. Strom durchflossen wird. Die Temp. des Streifens ändert sich mit der Höhe des Vakuums u. die dadurch bewirkte Formänderung wird durch einen vor einer Skala schwingenden Zeiger sichtbar gemacht. (**Oe. P. 109 131** vom 21/5. 1926, ausg. 26/3. 1928. D. Prior. 2/6. 1925.) KÜHLING.

Friedrich Fichter, Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. 4. erg. Aufl. Stuttgart: F. Enke 1928. (X, 126 S.) gr. 8°. Durchsch. M. 5.20; Lw. M. 6.70.

Béatrix Tedesco-Polack, Séro-diagnostic du cancer par la réaction de Botelho. Réaction azoto-iodo-iodurée avec correction de l'index réfractométrique des sérums. Paris: les Presses universitaires de France 1926. (91 S.) 8°. 20 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Irving Langmuir, *Atomarer Wasserstoff als Hilfsmittel industrieller Forschung.* (Ind. engin. Chem. **20**. 332—36. — C. **1928**. I. 1898.) HERZOG.

F. H. Morris und **Walter G. Whitman**, *Wärmeübertragung durch Öl und Wasser in Röhren.* Vff. beschreiben die Best. der Wärmeleitungskoeffizienten (Oberflächenkoeffizienten) = WLK. für 3 Erdöle u. für W., welche Fll. mit turbulenten Fluß (Geschwindigkeit 1—20 Fuß per Sekunde) durch das horizontale Stahlrohr eines doppelwandigen Wärmeaustauschers (schemat. Abbildung) flossen, wobei die Verss. sich sowohl auf die Erhitzung durch Dampf, als die Abkühlung durch W. unter gleichen Bedingungen erstreckten. Die Viscositäten der untersuchten Fll. schwankten zwischen 0,5—55 centipoises, die WLK. zwischen 10—700 B. t. u. pro Stde. pro Quadratfuß pro Grad Fahrenheit. Die Daten für Öl u. W. wurden verglichen mit Hilfe der NUSSELTschen Gleichung (vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **53** [1909]. 1750 1808), welche die WLK. als Funktion der Geschwindigkeit, D., Wärmeleitfähigkeit, spezif. Wärme u. des Rohrdurchmessers darstellt. Die quantitativen Schlußfolgerungen werden graph. dargestellt, da eine einfache, für die ganze Versuchsreihe gültige Gleichung nicht gefunden werden konnte. Die physikal. Daten der untersuchten Fll. wurden vorteilhafter bei der Temp. der Hauptmenge der Fll. ermittelt, als bei der Oberflächentemp. Unter dieser Voraussetzung fallen die Abkühlungskoeffizienten um ca. 25% niedriger aus als die beim Erwärmen gemessenen Koeffizienten. Die Ergebnisse der Dampferhitzung des W. stimmen ziemlich gut mit den Zahlen anderer Autoren überein. Die Daten der Abkühlungs- u. Erwärmungskoeffizienten für Öl sind nicht vergleichbar (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. **20**. 234—40. Whiting [Ind.].) HERZOG.

H. Winckelmann, *Bauart und Verwendung holzgefütterter Rohrleitungen.* Überblick über die Herst. *holz*gefütterter Rohre u. Formstücke nach dem CROTOGINOverf. u. deren Verwendung in den verschiedenen Zweigen der chem. Industrie. (Chem. Fabrik **1928**. 225—27. Ratibor.) SIEBERT.

A. K. Doolittle, *Universal-Kesselkalibrierungsdiagramm.* Vf. konstruiert auf rechner. Wege (Integration) ein Diagramm, um in einfacher Weise den Voluminhalt von in Kesseln (ϕ 2—10 Fuß, Länge 1—50 Fuß) befindlichen Fll. rasch angeben zu können. Auch eine Volumkorrektor für die sphär. Seitenteile der Kessel ist vorgesehen. Erläuterungen zum Gebrauch des Diagramms, von dem Blaudrucke durch den Autor zu beziehen sind. (Ind. engin. Chem. **20**. 322—23. Chicago [Ill.].) HERZOG.

Francis H. Carr, *Einige Probleme bei der Herstellung von Feinchemikalien.* (Vgl. C. **1928**. I. 2117.) Vf. bespricht eine Reihe von Fehlerquellen u. prinzipielle Erfordernisse bei der Herst. von Feinchemikalien, die Anwendung von Mischmaschinen (BUHTZ-Reaktionsmaschine), Zentrifugalpumpen, Rührapparate für Tieftemp.-Rkk., die isoelektr. Fällung von Proteinen, die Konzentrierung mittels Röhrenverdampfer u. die Extraktion von Stoffen aus wss. Fll. mittels leichter Lösungsmm. wie Ä. u. Leichtbzn. in der Apparatur nach E. HAUSBRAND. (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. 384 bis 388.) SIEBERT.

W. K. Lewis und **W. H. Mc Adams**, *Berechnungsmethoden in Gegenstromabsorptionssystemen.* Vff. beschreiben einfache graph., langwierige Berechnungen ausschließende Methoden des Entwurfes techn. Absorptionssysteme nach dem Gegenstromprinzip. Bezüglich der Einzelheiten des Verf., das z. B. auch für den Fall der Trocknung von Luft durch H_2SO_4 erläutert wird, muß auf das Original verwiesen werden (Ableitungen u. Diagramme). (Ind. engin. Chem. **20**. 253—57. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) HERZOG.

A. Oetken, *Die Wärmepumpe für den Betrieb von Verdampfern (Brüdenkompression) und als Dampfdruckumformer.* Die *Wärmepumpe*, die durch Druckerhöhung die Temp. von Gasen oder Dämpfen erhöht, bietet nach den ausführlichen Darlegungen des Vf. eine vorzügliche Handhabe zur günstigeren Gestaltung der Wärmewirtschaft. (Wärme **51**. 315—20. Frankfurt a. M.) SPLITTGERBER.

Walther Jürges und **Otto Reichard**, *Die Ursachen des muffigen Geruchs in Kühlanlagen.* Die eigentliche Ursache eines muffigen Geruchs in Kühlanlagen ist in einer Verschimmelung des Isoliermaterials zu suchen. Es ist aber möglich, durch Einblasen h. Gase den Kork völlig fäulnisfest zu machen (*Expansitkork*). (Gesundheitsing. **51**. 304—08. Mannheim bzw. Speyer a. Rh.) SPLITTGERBER.

Parc Engineering Co., Ltd., Lockhurst Lane, Coventry und **E. Player**, Astley, bei Nuneaton, Warwickshire, *Apparat zum Behandeln von Gasen*, z. B. Befeuchten von Luft oder Beladen dieser mit einem Desinfektionsmittel. Der App., der auch zur Zuführung von Schmieröl zu Luft für Maschinen verwendet werden kann, besteht aus einem Flüssigkeitsbehälter, der Luftleitungsöffnungen umgibt u. eine oder mehrere, drehbare Scheiben besitzt, die in die Fl. eintauchen, die bei heftiger Drehung der Scheiben zerstäubt werden soll. (**E. P. 286 812** vom 23/12. 1926, ausg. 5/4. 1928.) Kau.

Seitz-Werke G. m. b. H., übert. von: **Friedrich Hermann Weil**, Kreuznach, *Filterstoffe*. Man behandelt Naturasbest mit einem nicht red. Gas unter Druck. Dieses Gas bildet mit den Verunreinigungen Verbb., die von den zu filtrierenden Fll. nicht angegriffen werden. (**A. P. 1 664 275** vom 24/2. 1927, ausg. 27/3. 1928. Prior. 22/5 1924.) Kausch.

R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Innenbeheizung von Vakuum-Filtertrommeln*, 1. dad. gek., daß durch seitlichen Abschluß der Trommel mittels Wände geschlossene Räume unter den Zellen gebildet werden, die unter sich durch Öffnungen in den inneren Trommelwänden in Verb. stehen, u. in welche die Heizmittel durch eine im Steuerkopflager vorgesehene, mit der Zuleitung in Verb. stehende Ringnut u. ein an diese angeschlossenes Verbindungsrohr dauernd eingeführt werden. — 2. dad. gek., daß durch eine zweite, durch das Filtertrommellager eingeführte Heizmittelleitung die Innenwandungen der Saugkanäle beheizt sind. (**D. R. P. 459 044** Kl. 12 d vom 28/5. 1925, ausg. 26/4. 1928.) Kausch.

Wilhelm Schwill, Dortmund, *Vollplatte für Filterpressen* aus Gußmaterial mit Mittelwand u. angegossenen, mit ihren Tuchstützflächen vom oberen bis zum unteren Plattenrand geschlossen durchlaufenden Rippen, die zwecks Bldg. von Querkanälen mit von Gußmaterial allseitig umgrenzten Durchbrechungen versehen sind, dad. gek., daß die Durchbrechungen beiderseits der durchgehenden Mittelwand angeordnet sind. (**D. R. P. 459 043** Kl. 12 d vom 16/9. 1924, ausg. 30/4. 1928.) Kausch.

Arthur Seligmann, Düsseldorf, *Trennung eines Gasgemisches in seine Bestandteile durch Rektifikation*, wobei der zur Trennung nötige Arbeitsaufwand in Gestalt eines Wärmetransportes durch Verflüssigung u. Wiederverdampfung eines Hilfsgases geleistet wird, dad gek., daß dieses Hilfsgas chem. mit dem zu zerlegenden Gasgemisch identisch ist, des in sämtlichen, von Gas durchströmten Räumen Überdruck über die Atm. herrscht u. daß die eigentliche Trennung unter einem solchen Drucke vorgenommen wird, daß die getrennten Bestandteile oder ein Teil davon zur Leistung von Arbeit oder Kälte herangezogen werden können. (**D. R. P. 459 255** Kl. 17g vom 27/5. 1922, ausg. 30/4. 1928.) Kausch.

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G., Höllriegelskreuth b. München, *Zerlegen von Gasgemischen*. (**D. R. P. 459 348** Kl. 17 g vom 1/6. 1923, ausg. 2/5. 1928. — C. **1924**. II. 1494.) Kausch.

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G., Höllriegelskreuth b. München, *Gasreinigung*. Die Reinigung von Gasen von H_2S u. CO_2 durch Absorption durch W. unter Druck, wird in 2 Stufen ausgeführt, in denen die Gase nacheinander herausgenommen werden. Das H_2S-haltige W. wird für sich regeneriert. (**E. P. 286 622** vom 5/3. 1928, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 5/3. 1927.) Kausch.

Koppers Co., übert. von: **H. A. Gollmar**, Pittsburgh, *Gasreinigung*. Um Gase vom H_2S o. dgl. zu befreien, wird eine alkal. Fl. verwendet, die eine As-Verb. oder ein Metall der analyt. Sn-Gruppe enthält. (**E. P. 286 633** vom 16/7. 1927, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 7/3. 1927.) Kausch.

Metallbank und Metallurgische Ges., Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Abscheiden von Schwebekörpern aus Gasen durch Elektrizität*. Das zu reinigende Gas wird in spiraliger Bahn durch das elektr. Feld u. einem achsialen Abzugskanal zugeführt. (**Oe. P. 109 344** vom 21/2. 1927, ausg. 10/4. 1928. D. Prior. 26/2. 1926.) Kausch.

Akt.-Ges. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Verdampfen oder Destillieren unter Rückgewinnung der Verdampfungswärme mittels Wärmepumpe*. (**D. R. P. 459 470** Kl. 12 a vom 15/2. 1921, ausg. 9/5. 1928. Schwz. Prior. 5/2. 1921. — C. **1923**. II. 309.) Kausch.

Aktiebolaget Svenska Maskinverken, Södertälje und **E. G. Erikson**, Hedemora, Schweden, *Schichtenverdampfer*. Fll. wie Celluloseablaugen, Salzlaugen usw. werden in App. verdampft, in denen das Heizmittel durch einen rotierenden hohlen Körper mit hohlen Scheiben strömt, deren unterer Teil in die Fl. eingetaucht ist. (**E. P. 286 982** vom 6/9. 1927, ausg. 5/4. 1928.) Kausch.

L'Air Liquide Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, übert. von: **Soc. Chimique de la Grande Paroisse [Azote et Produits Chimiques], Paris**, *Katalytischer Apparat.* Die Gase zirkulieren durch den inneren Kontakt behälter unter indirekter Berührung mit dem Katalysator. Der Überschuß wird nach dem Erhitzen an die Außenseite des App. geführt. (**E. P. 282 658** vom 13/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 24/12. 1926. **Zus. zu E. P. 268721; C. 1927. II. 620.**) Kausch.

Commercial Solvents Corp., V. St. A., *Methanolkatalysator*, bestehend aus *Nickel*, das durch Red. einer Ni-Verb., z. B. des *Hydrats, Oxyds, Nitrats*, des *weinsauren* oder *oxalsauren Salzes des Ni*, bei 300—950°, vorzugsweise bei 500—600°, erhalten wird. Das Ni soll bis zum Schmelzanfang reduziert sein. Zweckmäßig verwendet man $Ni(OH)_2$, das aus einer wss. Lsg. eines Nickelsalzes vor der Red. mit H_2 niedergeschlagen wird, unter Verwendung einer verd., wss. Lsg. eines Bindestoffes, wie z. B. *Dextrin.* — Das Gemisch von *CO* oder CO_2 u. H_2 wird unter einem Druck von mehr als 50 at u. bei einer Temp. von 250—450° über einen so hergestellten Katalysator geleitet. (**F. P. 636 337** vom 12/5. 1927, ausg. 6/4. 1928. A. Prior. 25/10. 1926.) Ullrich.

N. V. Montaan Metaalhandel, Amsterdam (Erfinder: **Hans Siegens**, Bad Homburg v. d. H.), *Wiederbeleben von Adsorptionsmitteln* unter Wiedergewinnung der adsorbierten Gase oder Dämpfe mittels elektr. Energie, 1. dad. gek., daß die erforderliche gleichmäßige Erhitzung der Adsorptionsmittel durch einfaches Einschalten derselben als Widerstand in einen elektr. Stromkreis bewirkt wird. — 2. dad. gek., daß dem Adsorptionsmittel von Anfang an durch Hinzufügung besser leitender Stoffe eine entsprechende elektr. Leitfähigkeit erteilt wird. — 3. dad. gek., daß dem Adsorptionsmittel durch physikal. oder chem. Behandlung eine entsprechende Leitfähigkeit erteilt wird. — 4. dad. gek., daß durch eingebaute Heizelemente eine direkt wirkende Beheizung des Adsorptionsmittels erzielt wird. — 5. dad. gek., daß überdies ein Spülgas oder ein Spüldampf, der außerhalb oder innerhalb des Adsorptionssystems erzeugt wird, zur Verwendung kommt, wobei das Spülmittel gleichzeitig als inertes Schutzgas wirken kann. (**D. R. P. 459 346** Kl. 12 i vom 24/11. 1922, ausg. 2/5. 1928.) Kausch.

Emile Javet, Chimie. A l'usage des chimistes, ingénieurs, industriels, professeurs, pharmaciens, directeurs et contremaîtres d'usines. 47e édit. Paris: Dunod 1927. (XLIV—432 S., 104—LXIV S.) 16°. 17 fr.

Enzyklopädie der technischen Chemie. Hrsg. von **Fritz Ullmann.** 2. Aufl. Lfg. 3. Bd. 1, S. 321—480. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4°. M. 8.—.

H. E. Wimperis and F. E. Smith, Physics in industry. New York: Oxford 1927. (54 S.) 8°. (Lectures delivered before the Inst. of Physics, v. 5: Oxford tech. pub'ns). Lw. 85 c.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Heinrich Demus, *Warnung beim Arbeiten mit Äther.* (Vgl. Brandt, C. **1928.** I. 897.) Vf. berichtet über einen Fall, bei dem sich in einer Ätherflasche weiße Flocken abgesetzt hatten. Nach Abdampfen des Ä. hatten die hinterbleibenden Präparate einen wiederkehrenden, würzig stechenden, mauerpfefferartigen Geruch angenommen. Am Schluß des zweiten Abdest. des Ä. von den Präparaten war heftige Explosion (ohne Brand) erfolgt. Sie rührte vom Ätherperoxyd her, welchem wohl der eigentümliche mauerpfefferartige Geruch zuzuschreiben ist. Nach Prüfung mit Jodkalistärkelsg. oder mit schwefelsaurem Titan sollten peroxydhaltige Äthersorten — verschiedene Äthersorten zeigen verschiedene Neigung zur Peroxydbldg. — über einer angesäuerten Eisen(2)sulfatlsg. stehen gelassen u. vor Gebrauch dest. werden. (Ztschr. angew. Chem. **41.** 426.) Bloch.

Leymann, *Staubexplosionen.* Vf. geht ein auf den Inhalt zweier Werke, „Staubexplosionen" von P. Beyersdorfer (bei Steinkopff, Dresden 1925) u. ein Buch gleichen Titels von J. Price u. H. Brown vom Landwirtschaftsamt der U. S. A., die beide zahlreiche Angaben über vorgekommene Staubexplosionen, Art des Materials, Explosionsgrenze des Staub-Luftgemisches, Ursachen u. Verhütung der Explosionen enthalten. (Chem. Fabrik **1928.** 179—80.) Berlitzer.

W. P. Jorissen, *Explosionen, auf die mancher seinen Verdacht nicht richtet.* Hinweis auf die Explodierbarkeit von Luft von 17,1—26,4 Vol.-% NH_3, die Erhöhung dieses Bereiches durch gleichzeitige Ggw. brennbarer Gase, von *Formaldehyd* mit Luft, sowie von techn. *Dichloräthylen* (3,3—15,3%). *Trichloräthylendämpfe* sind dagegen mit Luft nicht explosiv. (Chem. Weekbl. **25.** 228—30. Leiden.) Groszfeld.

Carl Malmendier, *Einfluß der Temperaturerhöhung auf die physikalische und chemische Beschaffenheit der Luft und die dadurch bedingten hygienischen Rückwirkungen.* Das Vorhandensein eines Staubnd. in der Nähe der Heizkörper oder bei Luftheizungen in der Nähe der Ausströmgitter erlaubt kein Urteil über den hygien. Wert oder Unwert einer Heizungsanlage; die Behauptung, daß sich durch Erwärmung des Luftstaubes über 70° hinaus NH_3-Dämpfe bilden u. Reizungen der Schleimhäute verursachen, ist unbewiesen. Die tatsächliche Trockenheit der Luft beruht auf physikal. Ursachen. (Gesundheitsing. **51**. 301—04. Duisburg.) SPLITTG.

Gebrüder Merz Merz-Werke, Frankfurt a. M.-Rödelheim, *Schutz gegen die schädliche Wirkung von einzuatmendem Quecksilberdampf*, dad. gek., daß die Atmungsluft durch großoberflächige luftdurchlässige Körper, wie Faserstoff, Pulver o. dgl. geleitet wird, die mit einer sehr dünnen Schicht von metall. Au überzogen sind. — Die Körper werden in Gasmaskenfiltern untergebracht. (**D. R. P. 455 974** Kl. 61 a vom 6/5. 1926, ausg. 13/2. 1928.) KÜHLING.

Julius Thiecke, Berlin-Pankow, **Minimax Akt.-Ges.**, Berlin und **Hermann Herzog**, Jamlitz, N.-L., *Erzeugung von Druckgas durch Verbrennen von langsam brennendem Pulver* in einem geschlossenen Raum zum Betrieb von Feuerlöschern o. dgl., 1. dad. gek., daß das Pulver zur Verringerung der Ladedichte durch einen Zündsatz unter Entzündung in einen besonderen Brennraum befördert wird, in dem es langsam abbrennt. — 2. Anordnung nach Anspruch 1, dad. gek., daß das verlängerte Patronenlager als Brennraum dient. — Die Einrichtung kann auch zum Zerstäuben von Desinfektions-, Schädlingsvertilgungsmitteln u. dgl. dienen. (**D. R. P. 456 251** Kl. 61 a vom 14/9. 1926, ausg. 18/2. 1928.) KÜHLING.

Joseph Rigby Watson, Berkeley, California, V. St. A., *Feuersichere Masse.* Man vermischt Leinöl mit Alaun, Asbestine, CCl_4; die Mischung dient zum Feuersichermachen von Dächern, Wänden usw. (**A. P. 1 663 577** vom 23/3. 1925, ausg. 27/3. 1928.) FRANZ.

Mines Dept., Safety in mines research board. Publications. Vol. 2, 1926: Report and papers relating to research into coal dust, fire-damp and other sources of danger in coal mines. London: H. M. S. O. 1928. 7 s. 6 d. net; Index, 2 d. net.

III. Elektrotechnik.

Rudolf Meingast, *Fortschritte der elektrochemischen Industrie.* (Chem.-Ztg. **52**. Nr. 37. Fortschrittsber. 29—52.) BERLITZER.

Werner Nagel und **Johannes Grüss**, *Untersuchungen über Kitte und Vergußmassen unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in der Elektrotechnik. I. Haftfestigkeit.* Es wird ein App. angegeben, welcher die Haftfestigkeit einer *Kittung* von Metallstiften in unglasiertem Porzellan zu messen gestattet. Eine Anzahl von Kitten (aus Zinkoxyd-Zinkchlorid, Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid u. Füllstoffen [Magnesiumoxychloridkitte], Marmorzement, Kunstharzkitte [Glyptal mit Füllstoffen, Cumaronharze mit Füllstoffen] u. Naturharzkitte [Kolophonium u. Füllstoffe]) wird auf ihre Brauchbarkeit für diesen Verwendungszweck geprüft u. das richtige Mischungsverhältnis der Komponenten festgestellt. Die Wirksamkeit des Zusatzes von Füllstoffen u. verschiedenartiger Behandlungsweise wird untersucht. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern **6**. 150—73. Siemensstadt, Forschungslab.) BLOCH.

Heraeus Vacuumschmelze Akt.-Ges. und **Wilhelm Rohn**, Hanau a. M., *Schmelzen kalten Einsatzes in Induktionsöfen* mit Zustellung aus elektr. nicht oder schwach leitendem, hoch feuerfestem Material, 1. dad. gek., daß durch Steigen des Ofens ein ungleichmäßiger Badquerschnitt erzeugt wird u. das Nachsetzen k. Guts an der Stelle erfolgt, an der infolge des verringerten Badquerschnittes die hauptsächlichste Wärmeentw. erfolgt. — 2. dad. gek., daß bei Öfen, bei denen das Schmelzbad durch ein besonderes metall. Gefäß begrenzt wird, die Neigung zeitweilig oder dauernd so groß gewählt wird, daß an der Seite geringsten Badquerschnittes die Stromleitung überhaupt nur noch durch das das Bad umschließende metall. Gefäß bewirkt wird. — Die bei nicht geneigten Öfen starke Überhitzung u. Abnutzung der Seitenrinnen der Öfen wird vermieden. (**D. R. P. 457 816** Kl. 21 h vom 28/2. 1925, ausg. 23/3. 1928.) KÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gleichmäßiges elektrisches Erhitzen körniger Substanzen*, dad. gek., daß die körnigen Materialien während der Einw. des elektr. Stroms mittels hindurchgeleiteter Gase dauernd in Bewegung gehalten werden. — Örtliche Überhitzung des Ofengutes oder der Elektroden ist ausgeschlossen. (**D. R. P. 457 179** Kl. 21 h vom 2/7. 1925, ausg. 9/3. 1928.) KÜHLING.

Felten & Guilleaume Carlswerk A.-G., Deutschland, *Herstellung von Isolierpapier* unter Verwendung von *kolloidaler Cellulose* aus Baumwolle oder Holzzellstoff, die durch elektrolyt. Fällung aus der kolloidalen Celluloselsg. gewonnen wird. Die kolloidale Cellulose wird für sich oder gemischt mit faserigem Papierstoff verwendet (vgl. C. **1926**. II. 2336, Oe. P. 103 613). (**F. P. 635 236** vom 30/5. 1927, ausg. 10/3. 1928. D. Prior. 1/6. 1926.) M. F. MÜLLER.

Charles William Jenner, New Westminster, Kanada, *Sammlerplatten*. Kugeln aus elektrolyt. hergestelltem Pb werden in gedrehten Trommeln gegeneinander verrieben u. das entstandene feinpulverige Pb_2O mit verd. H_2SO_4 zum Brei angerührt, welcher zu Platten geformt oder auf Bleigitter gestrichen u. getrocknet wird. Die $PbSO_4$ in feinster Verteilung enthaltenden Erzeugnisse werden in üblicher Weise formiert. Die entstandenen Platten sind sehr haltbar, werfen sich nicht u. besitzen hohe „elektrochem. Aktivität". (**A. P. 1 665 962** vom 2/6. 1927, ausg. 10/4. 1928.) KÜHLING.

Gould Storage Battery Co. Inc., übert. von: **William S. Gould** und **Willard B. Osborne**, New York, *Scheider für Sammlerplatten*. Geeignete Holzstücke werden etwa 8 Stdn. mit 3%ig., 100° h. NaOH behandelt, sorgfältig gewaschen, durch etwa 2-std. Behandlung mit verd. H_2SO_4, die völlig NaOH neutralisiert, anhaftende Säure durch mehrstd. Behandlung mit h. W. entfernt u. die Holzstücke getrocknet. Aus den Erzeugnissen geschnittene Scheider sind lagerbeständig u. auch im Sammler haltbar. (**A. P. 1 666 007** vom 23/10. 1923, ausg. 10/4. 1928.) KÜHLING.

U. S. Light & Heat Corp. (Austr.) Ltd., Sydney, *Sammlerelektroden*. Die Elektroden werden in üblicher Weise hergestellt, die Batterien zusammengestellt u. erheblich überladen. Dann wird die Säure abgezogen u. die Platten werden in dicht schließende Behälter gebracht u. darin bis zum Gebrauch belassen. In den Behältern entsteht infolge von Gasentw. aus den Platten Überdruck. Die Platten sind haltbar u. jederzeit verwendbar. (**Aust. P. 5307/1926** vom 22/12. 1926, ausg. 3/1. 1928.) KÜHLING.

E. Harsanyi, Budapest, *Kathoden oder Antikathoden für Vakuumröhren*. Metall-, z. B. Platin- oder Nickeldrähte werden elektrophoret. mit hochschm. Metallen, wie Mo, W oder Ti, Erdalkalioxyden, Th_2O_3, Ce_2O_3 o. dgl. oder Mischungen dieser Metalle oder Oxyde überzogen. Die auf den Drähten niederzuschlagenden Stoffe werden in möglichst kolloid-disperser Suspension verwendet u. die Elektrophorese mittels niedriggespannter Ströme, Verwendung eines Depolarisationsmittels an der Kathode u. eines Bades, welches an der Kathode keine gasförmigen Ionen bildet, durchgeführt. Der als Träger dienende Draht wird zweckmäßig aufgerauht, z. B. dadurch, daß man ihn in einem Elektrolytbade als Elektrode benutzt u. Wechselstrom durch das Bad leitet. (**E. P. 287 098** vom 14/3. 1928, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 14/3. 1927.) KÜHLING.

C. H. F. Müller, Hamburg, **Zweigniederlassung in Wien** und **Heinrich Halberstadt**, Wien, *Glühkathoden*. Lange, aus schwerschm., mit Stoffen von höherer Elektronenemissionsfähigkeit überzogenen Metallen bestehende Drähte, von denen kleinere Stücke abgeschnitten u. als Glühkathoden verwendet werden sollen, werden in der Weise hergestellt, daß in Abständen, welche der Länge der Glühkathoden entsprechen, Metallstücke vom Überzug frei bleiben, um gut leitende Verbindungsstücke für die Stromzuleitungsdrähte zu bilden. Bei der elektrolyt. Bldg. der Überzüge wird das z. B. dadurch erreicht, daß in passenden Zeitabschnitten die Stromspannung erniedrigt oder die Durchzugsgeschwindigkeit des Metalldrahtes erhöht wird. (**Oe. P. 109 114** vom 19/3. 1927, ausg. 26/3. 1928.) KÜHLING.

Radiowerk E. Schrack, Wien, *Glühkathoden*. Der Überzug von Erdalkalioxyden wird zweckmäßig auf den bereits in der Röhre an den Stromzuleitungsdrähten befestigten Metalldrähten mittels Zerstäubers aufgebracht. Zerstäubt werden Suspensionen des Erdalkalioxyds oder -carbonats in leichtflüchtigen, zweckmäßig noch ein Bindemittel, wie Harz, enthaltenden Fll., z. B. A. (**Oe. P. 109 261** vom 6/8. 1926, ausg. 10/4. 1928.) KÜHLING.

Akt.-Ges. Metrum, Wallisellen, Schweiz, *Metallische Absorptionsschichten in elektrischen Gleichrichtergefäßen*. Die aus metall. Mg, Ca oder Al bestehenden dünnen Absorptionsschichten werden aus Drähten o. dgl. dieser Metalle erzeugt, indem die

Drähte in unmittelbare Berührung mit der Kathode u. letzere zum Glühen gebracht wird. Das Metall verdampft dann u. die verdampften Teile schlagen sich auf den Gefäßwänden nieder. (**Schwz. P. 124 219** vom 31/12. 1926, ausg. 16/1. 1928.) KÜHLING.

Hans Vogtherr, Berlin, *Herstellung von Detektorsteinen*, 1. dad. gek., daß man radioakt. Substanzen, wie U, Th, Ra u. a., oder deren Verbb. oder Zerfallsprodd. mit reinem synthet. PbS, FeS oder ähnlichen Detektorsubstanzen verschm. — 2. dad. gek., daß man als radioakt. Substanz U wählt in einer Verbindungsform, die gegen hohe Tempp. verhältnismäßig beständig ist, wie Kalium- oder Natriumuranat, Thorianit u. a. — Die Erzeugnisse sind gut krystallisiert, besitzen die Härte des natürlichen Bleiglanzes u. zeigen gute Detektorwrkg. (**D. R. P. 458 705** Kl. 21 a vom 4/2. 1925, ausg. 17/4. 1928.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

Daniel N. Weedon, *Wasserreinigung für industrielle Zwecke.* Besprochen sind Trübung u. Farbe, die verwendeten Filter, Waschen der Filter, Kontrolle der Koagulierung, Kostenschätzung. (Amer. Dyestuff Reporter **17**. 141—45.) SÜVERN.

Richard V. Donnelly, *Was jeder Ingenieur und Wasserwerksleiter von der Chlorierung wissen soll.* Vf. behandelt die Dosierungsapparaturen, die sonstigen notwendigen Betriebsmaterialien u. die Anwendungsgebiete, ohne Neues zu bringen. (Journ. New England Water Works Assoc. **42**. 79—90. Arlington, N. J., Paradon-Manufacturing Company.) SPLITTGERBER.

F. C. Gaisser, *Über katalytische Wirkungen von Mineralwässern.* Eine Reihe württemberg. Mineralquellen wird auf ihr Verh. gegen ein Gemisch von H_2O_2 u. Benzidin (GLÉNARDs Probe) u. gegen H_2O_2 allein untersucht. Die Aktivität gegen Benzidin ist wahrscheinlich auf katalyt. Wrkg. der bei positivem Ausfall der Probe immer vorhandenen $Fe^{\cdot\cdot}$- u. $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen zurückzuführen; doch geben umgekehrt nicht alle Quellen mit $Fe^{\cdot\cdot}$- u. $Mn^{\cdot\cdot}$-Geh. die Rk. — Die Wässer mit größtem Geh. an $Fe^{\cdot\cdot}$ u. $Mn^{\cdot\cdot}$ beschleunigen auch den Zerfall von H_2O_2 am stärksten; es sind dies zugleich die am häufigsten zu Trinkkuren benutzten Wässer. Hemmend auf die H_2O_2-Zers. wirkt starker CO_2-Geh., wahrscheinlich auch kolloide Kieselsäure. Zum Schluß wird die katalyt. Wrkg. der Mineralwässer auf fermentative Prozesse (Verzuckerung von Stärke) gemessen u. hierfür eine neue Methode ausgearbeitet, bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. — Der Begriff der „Aktivität" von Mineralwässern, die bei längerem Stehen verloren gehen soll, ist zu streichen; die „Alterung" ist großenteils auf chem. Umsetzung der die katalyt. Wrkgg. bedingenden Salze zurückzuführen u. kann durch sachgemäße Aufbewahrung vermieden werden. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 401—07. Stuttgart, Württembergisches Statistisches Landesamt.) MARSSON.

Adolf Seiser, *Untersuchungen über das Wesen des Belebtschlammverfahrens.* Bei den Unterss. wurden in 19 Versuchsreihen einer Aufschwemmung von *aktiviertem Schlamm* jeweils organ. Substanzen (Rinder-, Pferdeserum, Pepton, Asparaginsäure, Harnstoff, Ammonsulfat mit Traubenzucker) zugesetzt u. ihr Verschwinden durch Absorption u. biolog. Abbau zeitlich verfolgt. Nach dem Ergebnis der Verss. ist die Reinigungswrkg. des Belebtschlammverf. an den Schlamm u. seine Organismen gebunden. Eine rein phys. Wrkg. des aufperlenden Bläschenstroms kommt für kolloidale Lsgg. in minimalem Grade, für krystalloide nicht in Frage. (Gesundheitsing. **51**. 253 bis 259. 273—76. Halle a. S., Hygien. Univ.-Inst.) SPLITTGERBER.

F. Sierp, *Eine neue Methode zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes.* Um den Übelstand der alten, mit verd. Lsgg. von O_2 arbeitenden Methode zu beseitigen, daß in den letzten Stadien der Zers. nur mehr geringe Konzz. an O_2 zur Verfügung stehen, hat Vf. einen App. konstruiert, der unter Verwendung von reinem O u. unverd. Schlamm den biochem. O_2-Bedarf als jenes Vol. O_2 ermittelt, das auf 0° u. 760 mm bezogen, in einer bestimmten Zeit bei der konstanten Temp. von 20° verbraucht wird. Bei Vergleich dieses durch 5—20 Tage fortgeführten Verf. mit der alten Verdünnungsmethode ergab jenes zwar etwas höhere, aber vergleichbare Werte, während die Resultate nach der alten Methode erheblich variieren (Kurven). (Ind. engin. Chem. **20**. 247. Essen.) HERZOG.

F. W. Mohlmann, G. P. Edwards und **Gladys Swope**, *Technik und Bedeutung der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs.* Vff. untersuchen die bekannten Methoden zur Best. des „biochem. Sauerstoffbedarfs" = B. O. D., nämlich die Methode

der Stabilität gegen Methylenblau (nach erfolgter Oxydation) I, die Nitratmethode II u. die Verdünnungsmethode III auf ihre Brauchbarkeit u. kommen hierbei zu folgenden Ergebnissen: Die Methode II gibt niedrigere Resultate als Methode III u. zeigt nicht den Bedarf während des Stadiums der Nitrifikation an. Methode III gibt befriedigende Resultate bei Beobachtung besonderer Maßnahmen bei ihrer techn. Ausführung. Die Ergebnisse variieren hierbei je nach der Natur des Verdünnungswassers. Es empfiehlt sich hierzu die Verwendung eines Standardwassers, besonders eines durch Zusatz anorgan. Salze, z. B. 500 T. $NaHCO_3$ zu 1 Million T. dest. W. bereiteten. Die Geschwindigkeit der Befriedigung des B. O. D. in verunreinigtem Flußwasser erfolgt in einer 2-Stufenkurve im Stadium fortschreitender Selbstreinigung, mit nahezu geradlinigem Verlauf der Geschwindigkeitskurve, sobald das Stadium der Nitrifikation erreicht ist. Die Geschwindigkeit der Befriedigung des B. O. D. variiert bei der Schlammbehandlung in derselben Weise, wie bei fortschreitender Selbstreinigung verunreinigter Flüsse, die Geschwindigkeit für nitrifizierte, schlammaktivierte Abwässer entspricht mehr einer geraden Linie als einer logarithm. Funktion. Der prozentuale Rückgang des B. O. D. ist geringer bei längeren Wartezeiten bei 20° als bei der 5-Tage-Wartezeit. Die in % ausgedrückten Methylenblaustabilitätszahlen (Methode I) sind nur auf verd., frisch verunreinigte Wässer, nicht aber auf nitrifizierte Abwässer anwendbar. Der Rückgang des B. O. D. desinfizierter Abwässer (CaO, Cl) sollte nur an Zeiträumen von 20 Tagen aufwärts bei 20° studiert werden, um die Wrkg. der ersten Verzögerungsphase in der O_2-Aufnahme auszuschalten (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. **20**. 242—46. Chicago [Ill.].) Herzog.

Stuart E. Coburn, *Beseitigung der sauren Eisenabfälle eines Stahlwerkes.* Vf. beschäftigt sich mit der Unschädlichmachung der beim Beizen von Stahl in bedeutenden Mengen anfallenden schwefelsauren Bäder, der sauren Spülwässer u. der erschöpften Kalkbäder von der Neutralisation der letzten, am Metall haftenden Säuremengen (Analysen), da die sauren Fll. wegen ihrer korrosiven Eigg. weder in die Flüsse (Fischsterben), noch in die Kanäle abgelassen werden können. Die einzige ökonom. Methode war die Gewinnung des in den sauren Fll. vorhandenen $FeSO_4$ nach vorhergehender Neutralisation der freien Säure mit Abfalleisen, folgender Konz. in verbleiten Tanks (Heizschlangen) u. Krystallisation der in neue Kessel abgezogenen Laugen. (Ind. engin. Chem. **20**. 248—49. Boston [Mass.].) Herzog.

Hans Sachau und **Waldemar Lüthje**, Hamburg, *Vorrichtung zur Reinigung des Kesselwassers* mittels eines dicht unter dem n. Wasserstande angeordneten, oben offenen u. unten geschlossenen Gefäßes. Das in das Gefäß tangential eingeführte Speisewasser wird mittels durch das Gefäß bis über den Wasserstand hindurchgeführter senkrechter Heizrohre erwärmt, denen Dampfblasen durch einen an der Unterseite des Gefäßes angeordneten Schirm zugeführt werden, u. das W. tritt radial aus dem Gefäß nach mehrfachem Richtungswechsel aus. Der Boden des Gefäßes besitzt einen nach oben umgebogenen überstehenden Rand, der das Eindringen aufsteigender Dampfblasen in das Gefäß verhindert. An dem Gefäß sind Zirkulationskanäle angebracht, deren Eintrittsöffnungen unterhalb des oberen Randes in das Gefäß münden u. deren Austritte beliebig weit unterhalb der Wasseroberfläche liegen sowie nach oben gerichtet sind. Zwischen dem oberen Rand des Gefäßes u. der Eintrittsöffnung der Zirkulationskanäle sind nach der Mitte des Gefäßes geneigte Leitbleche angeordnet. Die Reinigungsvorr. ist mit einer anderen nur den Schlamm an der Wasseroberfläche auffangenden bekannten Reinigungsvorr. vereinigt u. die Abführleitung bildet zweckmäßig die gemeinsame Abführleitung sämtlicher Reinigungsvorr. (**D. R. P. 451 483** Kl. 13b vom 31/8. 1926, ausg. 27/4. 1928.) M. F. Müller.

H. Breyer, Paris, *Mittel zur Verhinderung von Kesselsteinbildung*, bestehend aus *Myrobalanen*, *Quebracho*, $NaHCO_3$ u. NaF. (**E. P. 284 629** vom 1/2. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 1/2. 1927.) M. F. Müller.

V. Anorganische Industrie.

Giulio Buogo, *Schwefel und Motorkraft in Sizilien.* Vorschläge zur besseren Verwendung der sizil. Schwefelbestände. (Giorn. Chim. ind. appl. **10**. 131—35. Palermo.) Grimme.

Arthur Grounds, *Eine neue kontinentale Schwefelsäurefabrik nach dem System Schmiedel-Klencke.* Beschreibung der *Schwefelsäure*anlagen der „Silesia" Verein

Chemischer Fabriken in Saarau mit zahlreichen Abb. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **4**. 155—58.) SIEBERT.

A. Miolati, *Das synthetische Ammoniak und der Casaleprozeß.* (Vgl. C. **1928**. I. 2197.) Nach kurzer Besprechung des HABER-BOSCH- u. des CLAUDE-Verf. behandelt Vf. ausführlich die theoret. Grundlagen, die techn. Durchführung u. die wirtschaftliche Entw. des CASALE-Prozesses, sowie die Gewinnung von H_2 u. N_2. (Notiziario chim.-ind. **3**. 201—10.) KRÜGER.

Alfons Krause, *Die Darstellung von Salmiak aus den Salmiaklaugen der Ammoniaksodafabriken nach der Verdampfungsmethode.* Es wird ein Verf. angegeben, aus dem Verhältnis des NH_4Cl- zum NaCl-Gehalt der NH_3-freien Salmiaklauge im Solvayprozeß das Sättigungsgleichgewicht $NH_4Cl + NaCl/H_2O$ zu bestimmen, bis zu dem die Mutterlauge einzuengen ist. Ist der NH_4Cl- u. NaCl-Gehalt in Gewichts-% b bzw. a, so ist die Sättigungstemp. $t = 5\,[23 - 12\,\sqrt{3\,(a/b - 0{,}247)}]$. (Przemysl Chemiczny **11** [1927]. 625—28. Posen, Univ.) WAJZER.

J. R. Thoenen, *Bergbau auf griechischen Magnesit.* Beschreibung des Abbaus der Magnesitlager von Euböa, welche nach Ansicht des Vf. magmat. Ursprungs sind. Der *Magnesit* hat nur einen sehr geringen Geh. an Fe_2O_3 u. $CaCO_3$ u. ist sehr rein. (Engin. Mining Journ. **125**. 644—48.) ENSZLIN.

Hans Trapp, *Beiträge zur Chemie und Technologie des Zirkonoxyds.* Liegt das Zr als alkal. aufgeschlossenes, hydrat. etwa 90%ig. Oxyd vor, so kann präparativ fast das ganze ZrO_2 als $2\,(NH_4)_2O \cdot ZrO_2 \cdot 4\,(COOH)_2$ in Lsg. gebracht, durch Umkrystallisieren gereinigt u. daraus durch Glühen sehr reines ZrO_2 erhalten werden, aus Sulfatlaugen durch Ausfällen mit H_3PO_4 in Ggw. von H_2O_2. Bei etwa 1300° verflüchtigt sich P_2O_5 u. schwach gelbes ZrO_2 hinterbleibt. Auch kann das frische Phosphat durch Rk. mit Oxalaten, Zirkonoxalate vom obigen Typus geben, die ebenso weiterbehandelt werden. Letztere entstehen auch in konz. Lsgg. des ZrO_2. durch Zusatz von K_2SO_4 u. Oxalsäure, ähnlich auch Erdalkaliverbb. Als technisches Verf. kommt zunächst jenes von LEUCHS in Betracht, das über $ZrOCl_2 \cdot aq$ geht u. das Zr in verd. Lsg. mit H_2SO_4 als $ZrO_2 \cdot 0{,}4\,SO_3 \cdot aq$ ausfällt. Es hat aber viele Nachteile, insbesondere liefert es kein ganz reines ZrO_2. Ein neues Verf. nach D. R. P. 434 987 schließt mit konz. H_2SO_4 auf u. führt über die Verb. $2\,ZrO_2 \cdot 3\,SO_3 \cdot 5\,H_2O$ zu $4\,ZrO_2 \cdot 3\,SO_3$. Dieses u. ein neues zum Patent angemeldetes Verf. führen zu einer bedeutenden Preissenkung der Zr-Präparate, die ihre Einführung als Steine u. Ziegel in die Großindustrie erhoffen lassen. (Chem.-Ztg. **52**. 365—66. Berlin.) BERLITZER.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Elbe, Tschechoslowakei, *Herstellung von Natriumsuperoxyd.* (**D. R. P. 459 075** Kl. 12 i vom 26/11. 1922, ausg. 26/4. 1928. — C. **1926**. I. 2227.) KAUSCH.

Louis-Fernand Pollain, Frankreich (Seine), *Apparatur zur Gewinnung von Schwefeltrioxyd* durch Verbrennen von *Schwefel* unter Zusatz von Luft. Das Gemisch von SO_2, SO_3 u. Luft wird zur vollständigen Umsetzung der SO_2 in SO_3 vor dem Eintritt in den Kühler durch ein hocherhitztes Rohr geleitet, das unmittelbar über dem verbrennenden S entlang führt. (**F. P. 578 153** vom 6/3. 1924, ausg. 19/9. 1924.) M. F. MÜLLER.

Société Générale Metallurgique de Hoboken, Belgien, *Schwefelsäure.* Man denitriert die nitrose Säure in einem geeigneten Denitrierapp. mit Hilfe k. SO_2-Gase, während die Konz. der denitrierten H_2SO_4 in einem besonderen, zwischen dem Denitrierapp. u. den Röstöfen angeordneten Denitrierapp. erfolgt unter Verwendung der Hitze der Röstgase. (**F. P. 635 506** vom 3/6. 1927, ausg. 17/3. 1928.) KAUSCH.

Selden Co., übert. von: **A. O. Jaeger**, Pittsburgh, *Kontaktschwefelsäure.* Man verwendet als Katalysator Kombinationen eines katalyt. inaktiven Basenaustausches u. zwar eines Silicats des Al, Be, Cd Zr, Zn, Ti o. dgl. mit Vd, Mo, Wo, Ur, Cr, Mn, As, Sb, Ta, Nb, Bi usw. (**E. P. 286 708** vom 28/1. 1928, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 10/3. 1927.) KAUSCH.

Nitrogen Engineering Corp., New York, übert. von: **R. S. Richardson**, Teaneck, V. St. A., *Ammoniaksynthese.* Das im Kontaktraum entstandene NH_3 wird den Reaktionsgasen zum Teil vor, zum Teil hinter der Umlaufpumpe entzogen, welcher zugleich das Frischgas zugeführt wird. Die Maßnahme bewirkt die Ausscheidung von Schmieröl u. anderen Verunreinigung mit dem zuletzt ausgeschiedenen Ammoniakanteil vor der Zurückführung des unveränderten, mit Frischgas vermischten Gasgemisches zum Kontaktraum. (**E. P. 287 072** vom 12/3. 1928, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 12/3. 1927.) KÜHLING.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Ammoniumchlorid.* Das Salz wird aus gasförmigem NH_3 u. gasförmiger HCl bei Ggw. von H_2 hergestellt, welcher nach Abscheidung des entstandenen festen NH_4Cl zur Synthese von NH_3 oder HCl verwendet wird. Vorzugsweise verwendet man auch bei der Herst. des NH_4Cl synthet. NH_3 u. HCl. Ersteres kann in reinem Zustand oder mit H_2 u. N_2 vermischt verwendet werden. (**F. P. 635 626** vom 8/6. 1927, ausg. 20/3. 1928. E. Prior. 25/6. 1926.) KÜH.

Karl Niedenzu, Beuthen, O.-S., *Herstellung von Phosphorsäure aus Rohphosphaten*, Kieselsäure u. Kohle, dad. gek., daß ein Gemisch von Phosphat, Sand u. Kohle in fein gemahlener Form im Drehofen bei Tempp. von 900 bis 1600° in oxydierender Atmosphäre erhitzt u. das ausgetriebene P_2O_5 durch Wasserberieselung aus dem Gemisch mit den Heizgasen ausgewaschen wird. — 2. dad. gek., daß dem Gemisch einige Prozente Fe_2O_3 oder Al_2O_3 oder Silicate dieser Stoffe zugesetzt werden. (**D. R. P. 459 254** Kl. 12 i vom 17/10. 1925, ausg. 1/5. 1928.) KAUSCH.

Urbain Corp., New York, *Gewinnung von Phosphorsäure oder Phosphaten aus Phosphor und Wasserstoffphosphorverbindungen.* (**D. R. P. 459 360** Kl. 12 i vom 15/4. 1927. A. Prior. 21/4. 1926, ausg. 2/5. 1928. — C. **1927**. II. 968.) KAUSCH.

Leonard Hugh Bonnard, und **Alfred Henry Bonnard**, London, *Pflanzenkohle.* (**D. R. P. 458 949** Kl. 12 i vom 5/11. 1925, ausg. 27/4. 1928. E. Prior. 4/8. 1925. — C. **1927**. I. 1054.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Ges. und **Hans von Halbern**, Frankfurt a. M., *Herstellung oder Wiederbelebung von aktiven Kohlen*, 1. dad. gek., daß C-haltiges Material bzw. erschöpfte akt. Kohle elektrolyt. Oxydation bzw. Red. oder beiden unterworfen wird. — 2. dad. gek., daß die Kohle während der elektrolyt. Behandlung in geeigneten Fll. suspendiert gehalten wird. — 3. dad. gek., daß sich das zu aktivierende bzw. wieder zu belebende Material durch ein Diaphragma vom Kathodenraum bzw. Anodenraum getrennt im Anoden- bzw. Kathodenraum befindet. — 4. dad. gek., daß die elektrolyt. Oxydation u. Red. in kurzer, vorzugsweise unregelmäßiger Folge miteinander abwechseln, dadurch, daß die zu behandelnde akt. Kohle z. B. durch Rührvorr. entsprechend schnell zwischen Anoden u. Kathoden hin u. her geführt wird. — 5. Anwendung des Verf. im Zusammenhang oder abwechselnd mit Auswaschen oder rein chem. Behandlung des Materials. — 6. dad. gek., daß dem Elektrolyten Stoffe zugesetzt werden, die durch anod. Oxydation in Oxydationsmittel, durch kathod. Red. in Reduktionsmittel übergeführt werden. — 7. Anwendung des Verf. nach Anspruch zur Wiederbelebung anderer Adsorptionsmittel als akt. Kohle. (**D. R. P. 459 347** Kl. 12 i vom 14/8. 1925, ausg. 2/5. 1928.) KAUSCH.

Edmund Küchler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Krczil**, Jüterbog), *Herstellung und Wiederbelebung aktiver Kohle.* (**D. R. P. 459 403** Kl. 12 i vom 16/2. 1926, ausg. 3/5. 1928. **Zus. zu D. R. P. 453 972; C. 1928. I. 833.** — C. **1927**. I. 2765 [Verein für Chemische Industrie (E. KÜCHLER)].) KAUSCH.

Grasselli Chemical Company, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Herstellung von künstlichem Kryolith.* (**D. R. P. 459 253** Kl. 12 i vom 17/4. 1923, ausg. 30/4. 1928. — C. **1925**. I. 565.) KAUSCH.

Jean Charles Séailles, Frankreich, *Tonerde.* Man stellt aus nicht halogenhaltigem, Al-enthaltenden, gegebenenfalls calcinierten Mineralien mit Hilfe von Erdalkalibasen (CaO) in Ggw. von W. Erdalkalialuminate her, führt letztere in Alkalialuminate mit Hilfe von Na_2CO_3- oder Na_2SO_4-Lsgg. mit oder ohne Druck, in der Kälte oder Wärme über, worauf aus den erhaltenen Aluminatlsgg. in bekannter Weise Al_2O_3 gewonnen wird. (**F. P. 634 430** vom 18/9. 1926, ausg. 17/2. 1928.) KAUSCH.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, *Reinigen leicht oxydierbarer Metallpulver.* Die aus ihren Oxyden o. dgl. durch Red. erhaltenen Metallpulver, z. B. mittels $CaCl_2$ u. Na gewonnenes pulverförmiges U, werden von den Nebenerzeugnissen, z. B. NaCl u. CaO, durch Waschen mit nichtwäßrigen Fll., wie CH_3OH, befreit, welche eine wasserfreie Säure, z. B. HCl enthalten. (**A. P. 1 665 635** vom 21/8. 1922, ausg. 10/4. 1928.) KÜHLING.

René Daloze, Frankreich, *Reines Bleioxydhydrat* aus unreinem $PbSO_4$ (Bleikammerschlamm) u. Erdalkaliacetat: $PbSO_4 + Ca(C_2H_3O_2)_2 = Pb(C_2H_3O_2)_2 + CaSO_4$ die dabei erhaltene $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. wird mit $Ca(OH)_2$ behandelt: $Pb(C_2H_3O_2)_2 + Ca(OH)_2 = Pb(OH)_2 + Ca(C_2H_3O_2)_2$. (**F. P. 636 163** vom 12/10. 1926, ausg. 3/4. 1928.) KAUSCH.

Amédée Pujoulet Cassou, Frankreich, *Bleisulfat.* Man elektrolysiert unter Verwendung von Pb-Elektroden bei unter 40° mit Wechselstrom eine wss. Lsg. von H_2SO_4,

die einen Katalysator (PbS, Alkalisulfid oder eine l. oder sehr wenig l. Pb-Verb. oder ein Gemenge dieser) enthält. (F. P. **635 134** vom 30/5. 1927, ausg. 8/3. 1928.) Kausch.

Paul de Rousiers, Les Grandes Industries modernes. T. V. Les Industries chimiques. Le Régime légal des ententes. Paris: A. Colin 1928. 16°. Br.: 12 fr.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Wilfred Mavor, *Überblick über die Herstellung und Verwendung von Emaille.* Vf. beschreibt die Herst. von *Emaille*fritten u. die Technik des Emaillierens. (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. 435—37.) Siebert.

L. Vielhuber, *Carborundum als feuerfestes Material in der Emailleindustrie.* Man verwendet ein Material mit 10—40% Ton. Die Ersparnis beträgt 10—25%, die Lebensdauer 1 Jahr. (Feuerfest **4**. 33—34. Duisburg.) Salmang.

Hans Melzer, *Antimon-Weißemails.* Vf. hält solche Emails nicht für gesundheitsschädlich. Sb_2O_5 muß mit dem Versatz eingeschmolzen werden. Die Deckkraft ist stark. 8% Sb_2O_5 ist das Maximum. Abwesenheit von Reduktionsmitteln im Versatze verhindert Bldg. der giftigen Form Sb_2O_3. (Keram. Rdsch. **36**. 266—67. 288 bis 289.) Salmang.

J. Moore und **A. J. Campbell**, *Elektrische Beheizung keramischer Öfen. Einige Mitteilungen über den elektrischen Email-Tunnelofen von Moore & Campbell.* (Trans. ceramic. Soc. **27**. 12—20.) Salmang.

F. L. Bolt, *Brennverfahren mit Öl und ihre mögliche Anwendung in der Keramik.* Die verschiedenen Systeme der Ölfeuerung werden besprochen. (Céramique **31**. 69 bis 71.) Salmang.

Willi M. Cohn, *Über Glasschmelz-Wannenöfen.* Bericht über die gleichnamige Schrift der Wärmetechnischen Beratungsstelle der Deutschen Glasindustrie, Frankfurt [1927]. (Keram. Rdsch. **36**. 268—69. Kaiser Wilhelm-Institut f. Silicatforschung.) Salmang.

Mario Giordani, *Das neutrale Arzneiglas.* Bericht über vergleichende Unters. der verschiedensten Glasarten auf Zus. u. Haltbarkeit. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Die auftretenden Trübungen bei der Wasserprobe im Autoklaven hängen nicht mit der Entglasung zusammen. Trübung u. Entglasung haben nichts mit dem Geh. an ZnO zu tun, letzteres ist auch ohne Einfluß auf die Alkaliabgabe. Die Prüfung auf Alkalität mit $HgCl_2$ ist wenig eindeutig, bessere Werte erhält man mit 1%ig. Morphinchlorhydratlsg. oder mit äth. Jodeosinlsg. in der Kälte (Rk. nach Mylius). (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 818—29. Rom.) Gri.

—, *Inhomogenes Glas mit besonderer Berücksichtigung des Tafelglases.* Beschreibung der Fehler. (Keram. Rdsch. **36**. 309—10.) Salmang.

Berger, *Die Geschichte der ultraviolettdurchlässigen Gläser.* Überblick über die Geschichte u. die Entw. der Herst. von u. V-*Gläsern* u. ihre Verwendung. (Umschau **32**. 332—34.) Siebert.

Alfred Salmony, *Über für ultraviolette Strahlen durchlässiges Fensterglas.* Mitteilungen über Preis u. Vorzüge dieses Glases. (Chem.-Ztg. **52**. 269—70.) Salmang.

David Starkie und **W. E. S. Turner**, *Die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht bei einigen farblosen Flaschengläsern.* Die geringen Gehalte der technischen Gläser, auch der mit Se entfärbten an Fe beeinflussen mit zunehmendem Fe-Geh. die Durchlässigkeit stark. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. 27—31. Sheffield, Univ.) Salmang.

S. English, **H. W. Howes**, **W. E. S. Turner** und **Francis Winks**, *Der Einfluß von Eisenoxyd auf die Eigenschaften von Glas.* 10 Gläser mit verschiedenem Geh. an Fe_2O_3 wurden untersucht, wobei der Geh. daran von 4,4% bis 44,4% bezogen auf den eingeschmolzenen Sand wechselte. Die sehr Fe-reichen Gläser schäumten bis zum Ende der Schmelze stark, was auf Dissoziation von Fe_2O_3 zurückgeführt wurde. Der Sillimanithafen wurde wenig angegriffen. Die Gläser enthielten 3—25% Fe als Oxyd gerechnet. Die zu Oxydul reduzierten Mengen wechselten u. betrugen 10—20% des Gesamt-Fe. Sie entsprechen den bei Erhitzung von Oxyd an der Luft gebildeten Mengen. Die Farbe der Gläser veränderte sich mit steigendem Geh. von gelbgrün nach schwarz. Die Farbe wird von Oxydationsgrad u. Zus. des Glases beeinflußt. Fe_2O_3 steigert die Härte der Gläser bedeutend. D., Kühltemp. u. Wärmedehnung wurden bestimmt. Mit zunehmendem Geh. an Fe_2O_3 stieg die Temp. des Erweichungsbeginns von 435 auf 475°, die D. von 2,4807 auf 2,6442, die Kühltemp. von 492 auf 531°. Der Ausdehnungs-

koeffizient fiel um etwa 30%. (Journ. Soc. Glass Technol **12**. 31—52. Sheffield, Univ.) Salmang.

Violet Dimbleby und **W. E. S. Turner**, *Die Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und der Widerstandsfähigkeit von Gläsern gegen die Einwirkung chemischer Reagentien. II. Gläser, welche Eisenoxyd enthalten.* (I. vgl. C. **1927**. I. 1882.) Die in vorstehendem Referat angeführten 10 Gläser wurden nach 1-std. Kochen auf Löslichkeit gegenüber W., HCl, Na_2CO_3 u. NaOH untersucht. Mit steigendem Fe-Geh. betrug der Gewichtsverlust bei W. 2,26—0,089%, bei HCl 0,95—0,30%, bei Na_2CO_3 3,00—0,43%. Nur bei NaOH stieg die gel. Menge mit dem Fe-Geh. von 1,71 auf 3,97%. Fe-haltige Gläser sind also sehr beständig. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. 52 bis 57.) Salmang.

W. E. S. Turner und **Francis Winks**, *Eine Studie über das Überfangen von farblosem durch Kobaltblauglas. I. Die Wärmeausdehnungen.* Die Wärmedehnungen von 3 Glasarten wurde studiert. Durch Zusatz von 0,49% CoO wird die Wärmedehnung bis zu 3% beeinflußt, die Kühltemp. bis 5° verändert. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. 57—74. Sheffield, Univ.) Salmang.

S. English und **W. E. S. Turner**, *Eine Studie über das Überfangen von farblosem durch Kobaltblaugas. II. Die Frage der Erstarrungsgeschwindigkeit.* Zusätze von CoO erhöhen die Erstarrungsgeschwindigkeit. Das ist wahrscheinlich auf die größere Wärmeabstrahlung zurückzuführen. Viscositätsmessungen allein sind kein Maßstab für die Geschwindigkeit der Erstarrung. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. 75—82. Sheffield, Univ.) Salmang.

—, *Über die scheinbare Neutralität gewisser Flaschengläser und über die „p_H-Werte" nach Sörensen.* F-haltige Gläser verursachen hohe Werte für die $H^{\cdot}$-Ionenkonz. der darin aufbewahrten Fll. Man sollte daher diese bestimmen u. die rohe Autoklavenmethode fallen lassen. (Keram. Rdsch. **36**. 328—30.) Salmang.

Felix Singer, *Geschmolzener Quarz.* Schilderung der Fabrikation u. der Eigg. (Keram. Rdsch. **36**. 289—91. Berlin.) Salmang.

Maurizio Korach, *Kalkzersetzung in keramischen Massen.* Zers.-Erscheinungen u. Kraterbldgg. auf der Oberfläche von Steinzeug waren nach Ansicht des Vf. wahrscheinlich bedingt durch Anwesenheit von schmelzenden Fe-Verbb. u. ungenügende Zers. von $CaCO_3$ in der CO_2-haltigen Ofenluft. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 810—16. Faenza.) Grimme.

Georg Reuter, *Aufbereitung und Brennvorgang bei kalkhaltigem Rohmaterial.* (Dtsch. Ton-Ziegel-Ztg. **5**. 192—94.) Salmang.

C. R. Platzmann, *Wissenschaftliche und technische Zementforschung 1927.* Bericht über die Fortschritte der Forschung. (Zement **17**. 722—25.) Salmang.

Hans Kühl, *Die Chemie der hochwertigen Zemente.* Man kann aus jedem Rohmaterial hochwertigen Zement machen, doch ist eine günstige Einstellung der Hydraulefaktoren unerläßlich. Die höchsten Festigkeiten findet man bei den an SiO_2 reichsten u. ärmsten Zementen (Bauxitlandzement u. Velozement). Letzterer muß sehr genau auf der erprobten Kalkhöhe gehalten werden, ersterer kann einige Schwankungen ertragen, sein Klinker braucht auch nicht extrem fein gemahlen zu werden. Er neigt leicht zur Ringbldg. im Drehofen. Durch CaF_2-Zusatz läßt sich die Sintertemp. bis 1000° senken bei Erzielung hochwertigen Zements. Ähnlich wirken $CaCl_2$, auch Cl in anderer Bindung wirkte ähnlich. Die Metallchloride wirkten verschieden. Festigkeitssteigernd wirkten die Chloride von Li, Na, K, NH_4, Ca, Sr, Ba, Cd, Al, $FeCl_3$. Ohne Einfluß blieben: Mg, Cr, $FeCl_2$, Co, Ni. Mindernd wirkten: Mn, Sn, besonders Zn u. Cu. Zerstörend wirkte: Pb. $CaCl_2$ u. $Ca(NO_3)_2$ wirkten am stärksten. Die Wrkg. der Anionen wurde an Na-Salzen derselben erprobt. Am stärksten wirkt Br, die übrigen haben ähnliche Wrkgg., aber JO_3, PO_4, AsO_4, BO_3-Anionen setzen die Festigkeit bis auf Null herab; die günstigsten dieser Zusätze steigern die Festigkeit auf das 4-fache. (Zement **17**. 686—91.) Salmang.

Tutomu Maeda und **Sigeru Yamane**, *Das Gleichgewicht in dem System $MgO \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ bei 25° und 50° und die Zusammensetzung der Magnesiazemente.* (Vgl. C. **1926**. II. 481.) Bei dieser Unters. bedienten Vff. sich zur Feststellung der Zus. der festen Phasen der Methode von Schreinemakers mit den Schaubildern nach Jänicke. Aus den gezeichneten Schaubildern nach den bei 50° erhaltenen Zahlen ergibt sich, daß 3 feste Phasen in dem System bei 50° bestehen, nämlich $MgO \cdot H_2O$, $3\,MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$ u. $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Obgleich das Ergebnis bei 25° nicht genau dem bei 50° gleicht, kann man vielleicht dasselbe für die festen Phasen bei 25° sagen. Aber Robinson

u. Waggaman gaben früher die Formel $3\,MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11\,H_2O$ für das Doppelsalz bei 25°. Das Ergebnis bei 25° ist dieses: 1. Stabiles Gleichgewicht. Die Lsg., in der $MgO \cdot H_2O$ u. das Doppelsalz gleichzeitig als feste Phasen existieren, enthält 17,49% $MgCl_2$. Die Lsg., in der das Doppelsalz u. $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ gleichzeitig existieren, enthält 35,47% $MgCl_2$. 2. Instabiles Gleichgewicht. Wenigstens bis zur Lsg. von 19,56% $MgCl_2$ kann $MgO \cdot H_2O$ als feste Phase existieren, wenn das Doppelsalz nicht als feste Phase existiert. Aber $MgO \cdot H_2O$ verwandelt sich von selbst in das Doppelsalz in der Lsg. von 24,40% $MgCl_2$ oder in verdünnterer Lsg. Das Ergebnis bei 50° ist dieses: 1. Stabiles Gleichgewicht. Die Lsg., in der $MgO \cdot H_2O$ u. das Doppelsalz gleichzeitig als feste Phasen existieren, enthält 14,01% $MgCl_2$. Die Lsg., in der das Doppelsalz u. $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ gleichzeitig existieren, enthält 37,00% $MgCl_2$. 2. Instabiles Gleichgewicht. Wenigstens bis zur Lsg. von 20,95% $MgCl_2$ kann $MgO \cdot H_2O$ als feste Phase existieren, wenn das Doppelsalz nicht als feste Phase existiert. In etwas weniger verd. Lsg. als 20,95% $MgCl_2$ verwandelt sich $MgO \cdot H_2O$ von selbst in das Doppelsalz. Wenigstens bis zur Lsg. von 12,45% $MgCl_2$ kann das Doppelsalz als feste Phase existieren, wenn $MgO \cdot H_2O$ nicht als feste Phase existiert. Aber das Doppelsalz zerfällt in $MgO \cdot H_2O$ in der Lsg. von 9,81% $MgCl_2$ oder in weniger verd. Lsg. Für die Zus. der Magnesiazemente ergeben sich nur vom Gleichgewichtsgesichtspunkt aus 4 Fälle: 1. das Doppelsalz u. eine Lsg., 2. das Doppelsalz, $MgO \cdot H_2O$ u. eine Lsg., deren Zusammensetzung bei konstanter Temperatur konstant ist, 3. $MgO \cdot H_2O$ u. eine Lsg., 4. ein besonderer Fall ohne Gleichgewicht. Aber die gewöhnlichen prakt. Zuss. der Mischungen, die zur Herst. der Magnesiazemente dienen, geben den Fall 2., für den die folgenden Formeln zur Berechnung der Zus. der Zemente dienen: $x = [s(a - c) + b\,t]/(t - 9\,s)$, $y = a - 3\,x$, $z = (b - x)/s$, welche sich ableiten aus der Gleichung: $a\,MgO + b\,MgCl_2 + c\,H_2O = x\,(3\,MgO + MgCl_2 + 12\,H_2O) + y\,(MgO + H_2O) + z\,(s\,MgCl_2 + t\,H_2O)$; darin sind a, b u. c Mengen MgO, $MgCl_2$ u. H_2O in g-Mol., die sich in Mischung finden; x, y u. z sind Mengen $3\,MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$, $MgO \cdot H_2O$ u. konstante Lsg. in g-Mol., die sich im Zement bilden, s u. t sind Mengen $MgCl_2$ u. H_2O in g-Mol., die sich in konstanter Lsg. finden. Verwendet man $MgCl_2$-Lsg. von 23% u. s u. t bei 50°, so lassen sich beispielsweise 5 Zuss. von Magnesiazementen berechnen, welche prakt. benutzt werden. Das Ergebnis ist: das Doppelsalz 57,76—61,79%, $MgO \cdot H_2O$ 4,11—39,23%, die Lsg. (14,01% $MgCl_2$) 3,01—34,10%. In manchen Fällen ist die Menge der Lsg. sehr groß trotz solcher erhärteten M., daß man sogar ein trocknes Pulver erhalten kann. Wenn man nur der bekannten Theorie von Le Chatelier für das Abbinden u. Erhärten der Zemente folgt, so bleibt die Frage nach dem Verbleiben der Lsg. offen. (Bull. Inst. physical chem. Res., Tokyo **1**. 31—32 [in Esperanto].) G. Haas.

M. G. Levi und **A. Terni**, *Über die Vermehrung der Widerstandsfähigkeit von Zementmassen durch Behandlung mit geschmolzenem Schwefel.* Die Angaben von Kobbé, daß Behandlung mit geschmolzenem S die Widerstandsfähigkeit von Zement erhöht, konnten bestätigt werden. Gleichzeitig wurde analyt. festgestellt, daß bei dem Verf. der Geh. an gebundenem S steigt, sowohl als Sulfid als auch an Sulfat. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 797—809. Bologna.) Grimme.

A. J. Dale, *Die Wirkung von Hitze auf die mechanischen Eigenschaften von Silicaerzeugnissen. Mit Mikrountersuchungen von A. Scott.* 33 Silicasteine wurden verschiedenen Druck- u. Temperaturbedingungen ausgesetzt. Die Ergebnisse dieser eingehenden Unters. werden in einer Veröffentlichung zusammengefaßt werden. Beziehungen zwischen Kegelschmelzpunkt, D., Porosität, chem. Zus. u. Verh. der Steine unter Belastung bei verschiedenen Tempp. sind sehr unklar. Dagegen sind Aufbereitung, Brennen u. die Art des Bindemittels von der größten Bedeutung. (Trans. ceramic. Soc. **27**. 23—62.) Salmang.

E. Zschimmer, *Die Berechnung der Glaskonstanten auf Grund neuerer Untersuchungen.* Nach einer allgemeinen Würdigung der Systeme, besonders der von Gehlhoff eingeschlossenen Methode werden Regelmäßigkeiten der Entglasung u. der Viscosität in Abhängigkeit von der Zus. besprochen. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. 82—117. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) Salmang.

W. Singleton und **R. C. Chirnside**, *Die Analyse der Opalgläser.* Es werden Angaben über die Ann. solcher Gläser gemacht. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. 18 bis 27. Wembley, Gen. Electr. Co.) Salmang.

J. D. Cauwood, **J. H. Davidson** und **Violet Dimbleby**, *Die Analyse von Opal- und Alabastergläsern.* Die trübenden Bestandteile dieser Gläser erschweren die Analyse

Bei Ggw. von F u. Abwesenheit von P wird mit wenig Soda bei mäßiger Temp. eingeschmolzen. F ist im wss. Auszug, auch etwas Si u. Al. Genaue Anweisung über Best. der Bestandteile erfolgt nach J. J. BERZELIUS u. H. ROSE. Bei Ggw. von P u. Abwesenheit von F wird P vor der Trennung der Basen abgeschieden. Die zuerst gefällte SiO_2 enthält etwas P_2O_5, das mit NH_3 ausgewaschen werden muß (siehe Original). Bei Ggw. von F u. P wird die Sodaschmelze mit W. u. Ammonlsg. ausgezogen. Das Filtrat wird nach Trocknung mit W. aufgenommen u. mit HNO_3 neutralisiert, wobei der Rest von SiO_2 nach BERZELIUS u. SEEMANN gefällt wird. Im Filtrat wird P als Ag_3PO_4 gefällt. Nach Entfernung des Ag aus der Lsg. wird F gefällt. Sn-haltige Gläser werden wie üblich analysiert, nur wird statt HCl HNO_3 beim Ausziehen der Schmelze verwendet. (Journ. Soc. Glass Technol. **12.** 7—18. London, Barnsley u. Sheffield.) SALM.

A. F. Joseph, *Die Charakterisierung von Ton.* Der keram. Ton ist zu unterscheiden von den Tonen der Bodenkunde. Letztere enthalten meist mehr SiO_2 u. W. als erstere, vermögen auch mehr W. zu binden. (Trans. ceramic. Soc. **27.** 1—5. Sudan Government.) SALMANG.

Elbert E. Fisher, übert. an: **George W. Batchell**, Toledo, V. St. A., *Glasherstellung.* Bei den üblichen Glasansätzen wird die Menge des Na_2CO_3 verringert, an Stelle von CaO $CaCO_3$ verwendet u. den Ansätzen $BaSO_4$ zugesetzt. Die Schmelzen können mittels Se oder MnO_2 entfärbt werden. Es entstehen klare durchsichtige Erzeugnisse, welche Spuren von Schwefel enthalten. An Stelle von $BaSO_4$ u. in größerer Menge als dieses kann auch BaS verwendet werden, wodurch die Schmelztemp. erniedrigt u. die Bldg. von sogenanntem „Salzwasser" vermieden wird. (**A. PP. 1 665 693** vom 5/4. 1927 u. **1 665 694** vom 6/4. 1927. ausg. 10/4. 1928.) KÜHLING.

Percy Herbert Head, Attenborough, England, *Verbundglas.* Die zu verbindenden Glasplatten werden einseitig mit einer Gelatineschicht überzogen, in eine Mischung von A., Amylacetat u. CCl_4 getaucht u. mit den gelatinierten Flächen auf bzw. unter eine Celluloidplatte gelegt, welche ebenfalls in die Mischung von A., Amylacetat u. CCl_4 getaucht worden war, u. das Ganze mehr oder weniger stark zusammenpreßt. Die Erzeugnisse sind klar durchsichtig u. fleckenlos. (**A. P. 1 665 413** vom 4/4. 1927, ausg. 10/4. 1928. E. Prior. 15/3. 1926.) KÜHLING.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Georg Gehlhoff**, Berlin-Zehlendorf), *Gläser für Isolationszwecke, die Kieselsäure, Kaliumoxyd, Natriumoxyd und mindestens ein zwei- oder dreiwertiges Metalloxyd enthalten.* (**D. R. P. 455 749** Kl. 21 c vom 2/8. 1925, ausg. 7/2. 1928. — C. **1926.** II. 2010 [E. P. 254 174].) KÜHLING.

Walter Dällenbach, Zürich, *Verschmelzen von Gläsern oder keramischen Massen mit Metallteilen.* Das zu verschm. Metall wird mit einem dünnen Überzug von Cr oder einer Legierung des Cr versehen. Das Cr wird im Gegensatz zu vielen anderen Metallen von Glas benetzt. (**Schwz. P. 124 309** vom 15/9. 1926, ausg. 16/1. 1928.) KÜHLING.

Vincent Molinari, Frankreich, *Kunstmarmor.* Geformte Stücke aus Gips oder Alabaster werden scharf getrocknet u. dann nacheinander in Lsgg. von Alaun, K_2SO_3 u. Metallsalzen, wie $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ o. dgl. getaucht. Die Erzeugnisse werden poliert. Sie besitzen das Aussehen u. die Härte des natürlichen Marmors. (**F. P. 636 140** vom 8/10. 1926, ausg. 2/4. 1928.) KÜHLING.

Soc. an. des Ciments Français und **Bureau d'Organisation Économique**, Paris, *Verfahren und Drehrohrofen zum Herstellen von Schmelzzement* in einem, aus einer einheitlichen Drehtrommel bestehenden Drehrohrofen, 1. dad. gek., daß ein Drehrohrofen verwendet wird, dessen vor der Flamme liegender Vorwärmteil so kurz ist, daß das Rohgut beim Eintritt in die Zone der höchsten Flammentemp. von 1600—1700° noch einen erheblichen Geh. an Carbonat hat. — 2. Drehrohrofen zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der der Entwässerung u. Entsäuerung dienende Ofenteil ein Futter von hoher Wärmeleitfähigkeit, z. B. Carborundum, geschmolzener Al_2O_3 o. dgl. besitzt. — Ringbldg. innerhalb des Ofens tritt nicht ein. (**D. R. P. 459 041** Kl. 80 c vom 18/4. 1924, ausg. 24/4. 1928.) KÜHLING.

Wicking'sche Portland-Cement- und Wasserkalkwerke, Münster, Westf., *Inniges Mischen von Gütern*, dad. gek., daß das bereits grob gemischte Gut durch eine Preß- oder Saugluftförderleitung hindurchgetrieben u. dann in den Ausgangsbehälter zurückgeleitet wird. — Das Verf. ist besonders für die Herst. von *Portlandzementrohmehl* von Wichtigkeit. (**D. R. P. 458 637** Kl. 81 e vom 4/6. 1925, ausg. 16/4. 1928.) KÜ.

Robert B. Lammens, Los Angeles, V. St. A., *Färben und Härten von Baustoffen.* Portlandzement, Mörtel, Gips, Sorelzement u. dgl. werden nacheinander mit verschiedenen Lsgg. behandelt, welche unter Bldg. gefärbter Erzeugnisse miteinander reagieren, z. B. mit einer Gerbsäure- u. einer Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ oder mit der Lsg. eines Mangansalzes u. Alkalilauge. (**A. P. 1 666 423** vom 2/4. 1923, ausg. 17/4. 1928.) KÜH.

Amédée Martial Castaing, Frankreich, *Behandlung von Asbest- und Faserzementen.* Die Oberfläche der frischen, d. h. noch nicht abgebundenen Asbest- oder Faserzementgegenstände wird mit körnigem Sand, Kies, Carborundum o. dgl. beladen, z. B. durch Gebläse, Druck o. dgl. Die Erzeugnisse können mittels Mörtels auf Mauerwerk, Metallen oder anderen Trägern befestigt werden. (**F. P. 636 127** vom 17/6. 1927, ausg. 2/4. 1928.) KÜHLING.

U. St. Gypsum Co., Chicago, übert. von: **Carlisle K. Roos** und **Murrell G. Allison**, Fort Dodge, V. St. A., *Leichte Gipsgegenstände.* Dem Anmachewasser des Gipses werden etwa 2,3% vom Gewicht des Gipses an Na_2SiO_3 zugefügt. Der Zusatz vermehrt die Festigkeit der Erzeugnisse u. verringert ihr Gewicht infolge größerer Aufnahme von W. (**A. P. 1 666 180** vom 23/10. 1924, ausg. 17/4. 1928.) KÜHLING.

E. A. Lundin, Stockholm (Erfinder: **E. W. Tillberg**), *Baustoffe.* Ziegelabfall wird zu Gruß vermahlen, die dabei entstandenen feineren Anteile auf Zementfeinheit gebracht, mit CaO, $Ca(OH)_2$, Portlandzement oder CaO u. Portlandzement gemischt, der Mischung die gröberen Grußteile zugefügt, das Ganze geformt u. mit Druckdampf behandelt. (**Schwed. P. 60 338** vom 23/12. 1924, ausg. 2/3. 1926.) KÜHLING.

Oscar Tetens, Oerlinghausen, *Hydraulische Bindemittel.* Aus Mischungen von Ölschiefer u. wenigstens 35% kalkhaltiger Stoffe wie Kalkmergel, werden die destillierbaren Anteile abgetrieben u. der in den Rückständen enthaltene Koks mittels vorgewärmter Luft verbrannt, wobei die kalkhaltigen Anteile entsäuert werden. Die Erzeugnisse werden gemahlen. (**A. P. 1 665 993** vom 26/1. 1924, ausg. 10/4. 1928. D. Prior. 21/5. 1922.) KÜHLING.

Albert Charles Delphin Boulanger, Frankreich, *Wärmeschutzmassen.* Aus Asche von verbrannter fester Staubkohle werden Überzüge der gegen Wärmeverluste zu schützenden Gegenstände, wie Leitungsröhren für überhitzten Dampf u. dgl., hergestellt. Zu diesem Zweck bedeckt man die Gegenstände entweder mit Mischungen von fein gepulverter Asche, W. u. einem Bindemittel, wie Wasserglas u. trocknet, oder man schneidet aus der verglasten Asche Stücke, welche die Form der zu schützenden Gegenstände haben u. bedeckt diese mit den Stücken. (**F. P. 636 263** vom 20/6. 1927, ausg. 5/4. 1928.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

F. Trilling, *Die Kalkfrage in den Nordseemarschen.* Literaturzusammenstellung über die Frage. (Landwirtschl. Jahrbch. **67**. 547—87.) TRÉNEL.

F. W. Wacker, *Der Einfluß der Acidität und des Sättigungszustandes der Böden bei Phosphorsäure- und Kaliaufnahme.* Vf. bestimmt die Rk. colorimetr. im Bodenauszug vor u. nach dem Kochen. Er übernimmt von DIRKS für die Rk. des ausgekochten (also CO_2-freien) Filtrats den Ausdruck „physiolog. Rk.", u. glaubt, einen Zusammenhang zwischen den nach NEUBAUER ermittelten Werten u. dieser sogenannten „physiolog. Bodenrk." herstellen zu können. Bei dem angewandten Tonboden zeigte die NEUBAUER-Methode den „vollen" Nährstoffgeh. des Bodens zwischen p_H 5,5—8,3, beim Sandboden zwischen p_H 6,0—8,4, u. beim Moorboden zwischen p_H 5,6—8,1. Alkal. Rk. über $p_H = 8,3$ beeinträchtigt den Keimpflanzenvers. nach NEUBAUER. Die Best. der „hydrolyt. Acidität" ermöglicht die Berechnung der günstigsten Kalkgabe für diesen Zweck. (Landwirtschl. Jahrbch. **67**. 589—628. Inst. f. Pflanzenbau, Univ. Halle.) TRÉNEL.

J. Ruszkowski und **K. Zaleski**, *Bekämpfungsversuch mancher Krankheiten und Schädlinge der Obstbäume, der Obst- und Ziersträucher im Jahre 1927.* Es wurde eine Reihe von Präparaten der Firma „Universum"-Posen, zur Bekämpfung der Pflanzenschädlinge ausprobiert. Sie erwiesen sich sämtlich für die Pflanzen als unschädlich. *Bordin* u. *Arsobordin* haben die Wrkg. der Bordeauxbrühe. *Arsobordin* ist gut wirksam gegen Oidium farinosum auf Apfelbäumen, gegen Larven von Tortriciden, Hyponomeuta malinella u. besonders Malacosoma neustria, *kaliforn. Schwefelkalkbrühe* gegen Peronospora visicola, *Folsalin* gegen die Blattlaus, *Arbosalus-Karbolineum*, *Kortisan* u. *Ustin*

gegen die Blutlaus. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych **19**. 89—112. Posen, Univ.) WAJZER.

Vittorio Casaburi, *Cellulosebrühen in der Landwirtschaft.* Alkal. Celluloseabwässer eignen sich sehr gut als Haftmittel bei der Verwendung von Pflanzenschutzmitteln. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1045—52. Neapel.) GRIMME.

Lamberg, *Erfahrungen mit der pflanzenphysiologischen Bodenanalyse nach Professor Mitscherlich.* Die dreijährigen Gefäß- u. Feldverss. (wechselseitig in Kontrolle) mit Gerste, Weizen, Hafer, Roggen, Rüben u. Kartoffeln hatten folgendes Ergebnis: Von 100 Verss. stimmten bzgl. K_2O 1—6, bzgl. P_2O_5 7—18 u. bzgl. N bis zu 63 nicht überein. Vf. hält danach die Methode MITSCHERLICH für prakt. brauchbar u. betont den Vorteil der Methode hinsichtlich der quantitativen Voraussage von Mehrerträgen. (Landwirtschl. Jahrbch. **67**. 457—83. Versuchsring Prassen, Ostpr.) TRÉNEL.

J. Paderewski, *Ein Apparat zur mechanischen Bodenanalyse.* App. zur mechan. Aufschlämmung der Bodenprobe mit automat. Regulierung der Wasserzufuhr. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych **19**. 41—46.) WAJZER.

Chemische Fabrik Dr. Heppes & Co., G. m. b. H., Hamburg, **Joh. Benedict Carpzow**, Börnsen, und **Julius Heppes**, Hamburg, *Düngemittel.* Beliebige anorgan. oder organ. Pflanzennährstoffe werden mit Stoffen, wie Schlick oder Faulschlamm gemischt, welche aus in Gewässern abgelagerten, abgestorbenen Lebewesen entstanden sind. (**Schwz. P. 124143** vom 31/10. 1925, ausg. 2/1. 1928. D. Prior. 31/10. 1924.) KÜHLING.

Elektrizitätswerk Lonza [Gampel und Basel] und **Emil Lüscher**, Basel, *Düngemittel.* Der bei der Umsetzung von Gips mit NH_3 u. CO_2 entfallende abgepreßte Rückstand enthält noch beträchtliche Mengen $(NH_4)_2SO_4$, welche nur mit verhältnismäßig großen Mengen W. ausgewaschen werden können. Er wird unausgewaschen mit der dem vorhandenen $CaCO_3$ äquivalenten Menge HNO_3 behandelt. Bei genügender Konz. der verwendeten HNO_3 wird ohne weiteres ein annähernd trockenes Gemisch von $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3 u. etwas $CaSO_4$ erhalten. (**Schwz. P. 124 358** vom 18/12. 1926, ausg. 16/1. 1928.) KÜHLING.

B. T. G. V. H. O. Mellerborg, Foliën, Schweden, *Kalidüngemittel.* Kaliumhaltige Erze werden mit CaO gemischt, die Mischung im Autoklaven mit der zum Löschen des CaO erforderlichen Menge W. versetzt u. der Autoklav geschlossen. Unter Einw. der beim Löschen des CaO entwickelten Wärme u. der dadurch bedingten Druckerhöhung wird das im Erz enthaltene K wasserl. (**Schwed. P. 60 306** vom 5/7. 1924, ausg. 2/3. 1926.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

C. Matzel, *Das Metallhüttenwesen im Jahre 1927.* Richtigstellung einiger Irrtümer in dem Aufsatz von TAFEL (vgl. C. **1928**. I. 1908), welche das Wälzverf., den WIGTON-Prozeß u. die Zers. der Blende durch Kalk betreffen, mit einer Erwiderung von V. TAFEL. (Metall u. Erz **25**. 208—10.) ENSZLIN.

Giuseppe Tomarchio, *Über in italienischen Hochöfen verwendete Eisenerze.* Analysendaten von italien., nordafrikan., span., griech., russ. u. bosn. Erzen. Die Methoden zur Unters. werden genau beschrieben. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 659—78.) GRIMME.

Frank A. Bird, *Grundlagen der Flotation sulfidierter oxydischer Erze.* Durch Mahlen in der Kugelmühle werden die Erzteilchen mit einer Eisenoxydschicht umgeben, welche sulfidierende Reagentien absorbiert. Diese Störung vermeidet Vf. durch Verwendung einer Achatmühle, wodurch die Erze nur mit SiO_2 in Berührung kommen. Die Erze werden unterschieden in solche mit einem hohen Geh. an Gangart u. einem niedrigen säurelöslichen Geh. u. in solche mit einem niederen Geh. an Gangart u. einem hohen Geh. an Säurelöslichem. Zu der ersten Klasse gehören viele Cu-Erze. Die Gangart nimmt die sulfidierende Substanz schwer auf, auch bei einer hohen Konz. derselben. Oxydierte Bleierze gehören zur zweiten Klasse. Diese nehmen das sulfidierende Reagenz leicht auf. Vf. findet, daß sich Polysulfide weniger gut eignen als normale. Soda u. Metallsalzzusätze steigern die Ausbeute. Ätzalkalien begünstigen die Flotation von Cu-Erzen. CaS wirkt schlechter als Alkalisulfide. Zur Sulfidierung carbonat. Bleierze wird als bestes Mittel NaHS empfohlen. Im allgemeinen sind die

Flotationsausbeuten bei oxyd. Erzen niedriger als bei sulfidischen. Durch Sulfidieren wird die Flotationszeit erheblich gekürzt u. dadurch die Durchsatzgeschwindigkeit erhöht. (Engin. Mining Journ. **125**. 652—54.) ENSZLIN.

Edwin A. Sperry, *Der Sperry-Konzentrator.* Beschreibung des Konzentrators u. seiner Wirkungsweise. (Engin. Mining Journ. **125**. 663—64.) ENSZLIN.

Paul T. Bruhl, *Der Mills-Crowe-Cyanidrückgewinnungsprozeß in Honduras.* Beschreibung der Anlage. (Engin. Mining Journ. **125**. 658—59.) ENSZLIN.

E. Kothny, *Entwicklung der Verwendung des Elektroofens in den einzelnen Zweigen der Eisenindustrie und Untersuchung über seine Wirtschaftlichkeit und Zukunftsaussichten in dieser Industrie.* (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **32**. 207—16. Prag.) SCHULZ.

Joseph Laissus, *Beitrag zum Studium der metallischen Zementation. Zementation der Eisenlegierungen durch Titan und Zirkonium.* (Vgl. C. **1928**. I. 248.) Bei der *Zementation* der *Eisenlegierungen* mit *Ti* u. mit *Zr* nimmt die Dicke der charakterist. Oberflächenschicht mit wachsender Temp. u. Zeit zu u. fällt mit steigendem C-Geh. der zu zementierenden Legierung. Durch die Zementierung nimmt die Härte zu u. wird die Oxydierbarkeit herabgesetzt. Durch Polieren der mit Zr zementierten Proben werden gute, sich an der Luft schwer trübende Polierungen erhalten. Die mit Zr zementierten Proben sind durch 50% HCl schwer angreifbar. (Rev. Metallurgie **24** [1927]. 764 bis 775.) LESZYNSKI.

Joseph Laissus, *Beitrag zum Studium der metallischen Zementationen. Zementation der Eisenlegierungen durch das Uran.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Zementationstempp. betrugen 800, 900, 1000 u. 1100°. Die Diffusion von U in Fe findet ihren Ausdruck in der Bldg. des Eutektikums, dessen Menge mit der Temp. u. Zementationsdauer zunimmt. Andererseits erfolgt durch die Erhöhung des C-Geh. in der Fe-Legierung eine Verzögerung der Zementation. Die durch U zementierten Stücke erhalten eine größere Härte, eine schöne Politur u. erweisen sich als beständiger gegen Salpetersäure. (Rev. Metallurgie **25**. 50—54.) KALPERS.

K. Th. Kürten, *Ferromangan.* Mindestens 90% der auf den Markt kommenden Mn-Erze werden in der Eisenhüttenindustrie verwendet. Das in der Stahlerzeugung benötigte *Ferromangan* — mindestens 25%, meist aber 70—80% Mn enthaltend — wird aus Mn-Erzen im Hochofen oder Elektroofen gewonnen. Im Hochofen ist von Bedeutung die Verwendung möglichst Mn-reicher Erze, aschenarmen Kokses, möglichst bas. Schlacke, heißer u. langsamer Ofengang, grobstückiges Erz. Der Koksverbrauch ist dreifach, der Kalksteinverbrauch doppelt so hoch wie bei Roheisen. Eingehende Angaben über Rkk. u. Prod. u. über Herst. des Ferromangans im Elektroofen, Vergleich der Wirtschaftlichkeit beider Verff. Ferromangan enthält mit steigendem Mn-Geh. einen steigenden C-Geh. bis etwa 7,5%; Si-Geh. meist max. 1%, P-Geh. 0,2 bis 0,25%. C-armes Ferromangan wird zweckmäßig aus dem leichter C-arm zu erhaltenden Ferrosiliciummangan durch Schmelzen unter oxyd. Schlacke (Oxydation des Si) erhalten. Reinstes Ferromangan u. Reinmangan (C-frei aber teuer) werden aluminotherm. erzeugt. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **32**. 193—97. 216 bis 218.) SCHULZ.

G. Hoppe, *Kupfergewinnung auf nassem Wege nach dem Zementationsverfahren im Distrikt von Huelva in Südspanien.* Beschreibung der Anlagen zur Gewinnung des Cu aus den 0—8% Cu enthaltenden Pyriten von Huelva nach der Zementationsmethode u. Angabe einer Rentabilitätsberechnung. (Metall u. Erz **25**. 197—204. Berlin.) ENSZ.

P. Schwerber, *Technisch nutzbare Eigenschaften des Leichtmetalls Beryllium.* Nach Zurückweisung übertriebener Angaben über techn. Verwertung des *Be* wird als wichtig hingewiesen auf geringe Dichte (1,8) bei hohem Schmelzpunkt (1285°), hohe Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen sowie hohen Korrosionswiderstand u. Härte. Techn. bedeutsam erscheint bis jetzt nur die Vergütungswrkg. kleiner Zusätze von Be in Schwermetallen, insbesondere in Cu, worüber G. MASING u. P. DAHL berichteten (C. **1928**. I. 1804). Nach W. KROLL (C. **1926**. II. 640) werden auch in Be-Al-Legierungen entsprechende Vergütungseffekte erzielt, die aber durch die für Al bislang üblichen Zusätze erheblich wirtschaftlicher erhalten werden können. Wichtig kann in der Leichtmetalltechnik der hohe Elastizitätsmodul des Be werden, der sich — allerdings nur rechner. — zu 30000 kg/qmm, also höher als der des Stahls ergibt. Durch Zulegieren des Be zu Leichtmetallen soll sich deren Elastizitätsmodul erheblich steigern lassen, was nach Ausführungen des Vf. techn. sehr bedeutsam wäre. (Metallbörse **18**. 649—50. 705—06.) SCHULZ.

Sinkiti Sekito, *Röntgenographische Untersuchungen über die Dichte abgeschreckter Stähle und die damit zusammenhängenden inneren Spannungen.* Untersucht wurden nach der Pulvermethode eine Reihe von *Stählen* mit 0,1—1% C, die von den Tempp. zwischen 800—945° in W. abgeschreckt waren. Aus den Verss. ging hervor, daß sich das Gitter bei dem Stahl mit 1% C gegenüber dem von 0,1% um 0,45% erweitert hatte. Der Wert $\Delta\, a/a$ für die Änderung der Gitterkonstante errechnet sich für 1% C zu 0,0045 in guter Übereinstimmung mit dem von K. TAMURA aus den Dichten abgeschreckter Stähle erhaltenen Wert von 0,0044. Die Verss. des Vf. bestätigen also, daß das Sinken der D. in C-Stählen zurückzuführen ist auf die Gitterausdehnung. Wie ferner bekannt ist, werden die *Spektrallinien* von abgeschreckten Stählen breiter u. verwaschener. Vf. bestimmt dann die Linienbreite dreier Linien (211 α, 200 α u. 110 α); aus ihnen errechnet sich für $\Delta\, a/a$ ein mittlerer Wert von 0,0100. Die Größe P der inneren Spannung wurde dann nach der Formel $P = E \times \Delta\, a/a$ berechnet u. zu $P_{(\text{mittl. Wert})} = 192$ kg/qmm gefunden. In der obigen Formel ist E der YOUNGsche Modul $= 2 \times 10^4$ kg/qmm. Dieser so gefundene Wert von P ist von derselben Größenordnung wie die *Zugfestigkeit* von abgeschreckten hochprozentigen Kohlenstoffstählen. Diese Resultate sind eine gute Bestätigung der Annahme, daß die C-Atome in den abgeschreckten Stählen in den Zwischenräumen des Eisengitters eingelagert sein sollen u. so die Verzerrung verursachen. Diese Verzerrung ihrerseits bewirkt die inneren Spannungen u. die Diffusion der Spektrallinien. Weiter wird aus der Verbreiterung der Spektrallinien mittels der SCHERRERschen Formel $B = 2\sqrt{\frac{\log_e 2\lambda}{\pi}} \cdot \lambda/D \cdot 1/\cos\Theta + K$ Größe D der Krystallite berechnet. Für die drei Linien erhält man als D-Werte 116, 148 u. 210 Å. Im Vergleich zu diesen Werten beträgt die Größe eines Martensitkornes etwa $^1/_{100}$ mm. (Ztschr. Krystallogr. Mineral **67**. 285 bis 294.) GOTTFRIED.

J. Silwestrowitsch und **P. Grigorjew**, *Zur Frage der Normierung von emailliertem Gußeisen- und Blechgeschirr.* Die Prüfverff. für Email sollen genormt werden. Es werden Vorschläge gemacht. (Keram. Rdsch. **36**. 325—28.) SALMANG.

F. Dietzsch, Kingston-on-Thames, England, *Erzbehandlung.* Oxyd. oder geröstete, Cu, Pb, Zn u. gegebenenfalls Ag enthaltende Erze werden nacheinander oder gleichzeitig mit Lsgg. von SO_2 u. einem Thiosulfat behandelt, u. aus den erhaltenen, Cu u. Pb enthaltenden Lsgg. die Metalle mittels H_2S oder des Sulfids, Carbonats, Hydroxyds eines Alkali- oder Erdalkalimetalles gefällt. Die von den Ndd. abfiltrierten Lsgg. werden, gegebenenfalls nach Erhitzen mit Ca u. SO_2 zu weiteren Erzaufschlüssen gebraucht. (**E. P. 287 207** vom 8/12. 1926, ausg. 12/4. 1928.) KÜHLNG.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges. (Erfinder: **Hans Klencke**), Frankfurt a. M., *Abröstung von Schwefelkiesschlamm u. dgl.* bei gleichzeitiger Agglomerierung des Abbrandes unter Durchdrücken u. Durchsaugen von Luft durch die Beschickung, dad. gek., daß ein Gemisch von Kies u. zerkleinertem prakt. schwefelfreiem Agglomerat, dessen Korngröße größer ist als diejenige des Kieses, verwendet wird. — Das Verf. erleichtert die Verarbeitung der bei der Schwimmaufbereitung häufig erhaltenen Schlämme von Erzteilchen sehr geringer Korngröße. (**D. R. P. 458 604** Kl. 40 a vom 3/1. 1926, ausg. 25/4. 1928.) KÜHLING.

F. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Härten eiserner Gegenstände.* Aus Gußeisen, welches Al, Si, Mn, Cr, Ni, Co, V, Mo, W, Ti, Zr oder mehrere von diesen Elementen enthält, bestehende Gegenstände werden zwecks Härtung ihrer Oberflächenschichten bei etwa 500° der Einw. von N_2 bildenden Stoffen ausgesetzt. (**E. P. 287 156** vom 20/1. 1928, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 17/1. 1927.) KÜHLING.

H. G. E. Cornelius, Stockholm (Erfinder: **G. H. Flodin**), *Entkohlen von Metallen oder Metallegierungen, besonders Eisenlegierungen.* Die zu entkohlenden Metalle werden mit dem Oxyd, Silicat u. dgl. eines unterhalb 1500°, vorzugsweise 1000—1200° flüchtigen Metalles verschmolzen. Diese Verbb., besonders ZnO oder Zinksilicat, oxydieren den in freier oder gebundener Form enthaltenen C zu CO. (**Schwed. P. 60 627** vom 20/4. 1923, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

William B. Runyan, Dayton, V. St. A., *Briketts für metallurgische Zwecke.* Die Briketts bestehen aus gemahlenem Koks, $Ca(OH)_2$, Sand u. gegebenenfalls fein verteiltem Ferromangan o. dgl. Sie dienen als Reduktions-, Kohlungsmittel o. dgl. bei der Herst. von Fe. (**A. P. 1 666 312** vom 31/3. 1921, ausg. 17/4. 1928.) KÜHLING.

Karl Stobrawa, Gleiwitz, *Behandlung von Roheisen.* Kohlenstoffreiches Roheisen wird in hoch erhitzten Herdöfen mit kohlenstoffarmem Abfalleisen gemischt, welches vorher auf hohe Temp., aber nicht bis zum Schmelzen erhitzt worden war. Das Verf. bewirkt die Verringerung des Geh. des Roheisens an C, P u. Si. (**A. P. 1 666 428** vom 22/1. 1927, ausg. 17/4. 1928. D. Prior. 16/2. 1926.) KÜHLING.

Fritz Wüst, Deutschland, *Reinigen von Roheisen.* Im mit Koks betriebenen Hochofen erschmolzenes Roheisen wird in fl. Zustande in einen Drehrohrofen gebracht, mittels CaO u. Eisenerz eine Schlacke erzeugt u. der in beliebiger Art geheizte Ofen in Drehung versetzt. Die Schlacke nimmt aus dem Roheisen Schwefel u. P auf. Ist sie erschöpft, so wird sie abgelassen, in gleicher Weise eine neue Schlacke erzeugt u. der Ofen wieder in Drehung gesetzt. Das Erzeugnis wird abgelassen u. die im Ofen verbleibende Schlacke gegebenenfalls zur Reinigung weiteren Roheisens gebraucht. Es wird ein Roheisen gewonnen, das in seiner Zus. dem mittels Holzkohle erzeugten schwed. Fe gleicht. (**F. P. 636 281** vom 20/6. 1927, ausg. 5/4. 1928. D. Prior. 17/7. 1926.) KÜHLING.

Norsk Handels-og Industrilaboratorium A/S., Oslo (Erfinder: **F. Tharaldsen**), *Elektrische Herstellung von Zink.* Bei der Herst. von Zn im elektr. Ofen wird als Heizwiderstand eine Schlacke verwendet, welche Fe u. SiO_2 vorzugsweise 15—25% Fe u. 45—60% SiO_2 enthält. (**Schwed. P. 60 684** vom 19/9. 1923, ausg. 27/4. 1926. N. Prior. 23/9. 1922.) KÜHLING.

Cecil Woods Le Plastrier, Melbourne, *Reduktion zinkhaltiger Stoffe.* Lose geschichtete Mischungen von zinkführenden u. reduzierenden Stoffen werden in einem Ofen von außen erhitzt, welcher unterhalb der Abzugsöffnung für die Erzeugnisse der Red. eine oder mehrere Öffnungen besitzt, mittels welcher der im Ofen herrschende Zug nach Bedarf geregelt werden kann. (**Aust. P. 9107/1927** vom 29/8. 1927, ausg. 28/2. 1928.) KÜHLING.

Società Italiana di Elettrochimica, Italien, *Aluminium.* Bei der Gewinnung von Al im elektr. Ofen wird als Rohstoff an Stelle von Al_2O_3 durch Hitzezers. von Aluminiumchloridhydrat gewonnenes, gegebenenfalls noch unzersetztes $AlCl_3$ enthaltendes $Al(OH)_3$, Aluminiumchloridhydrat selbst oder gegebenenfalls mit letzterem vermischtes aus Aluminat gewonnenes $Al(OH)_3$ verwendet. (**F. P. 634 727** vom 20/5. 1927, ausg. 24/2. 1928.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., Deutschland, *Aluminiumlegierungen.* Die Legierungen enthalten neben Al als Hauptbestandteil Mg u. Zn in dem Verhältnis, welches der Formel $MgZn_2$ entspricht. Neben diesen Stoffen u. gegebenenfalls an Stelle entsprechender Mengen Zn können die Legierungen Be, Si, Cu u. dgl. sowie bis zu 1% Ni, Ti, W, Mo u. dgl. enthalten. Nach der üblichen Hitzebehandlung unterwirft man die Legierungen einer künstlichen Alterung bei erhöhter Temp., z. B. 50—150°. (**F. P. 634 885** vom 23/5. 1927, ausg. 1/3. 1928.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Drei- und Mehrstofflegierungen des Aluminiums* mit mehr als 2% Ag oder Ni oder Co oder Cr oder Mn, die einen Geh. an Al von mindestens 50% haben u. ein sehr gleichmäßiges u. feinkrystallin. Gefüge ergeben, 1. gek. durch einen Geh. an Si, der höher ist als er in den bekannten Legierungen des Al mit den genannten Metallen bisher für zulässig gehalten wurde. — 2. dad. gek., daß von den Metallen Ag, Ni, Co, Cr u. Mn 2 oder mehr in den Legierungen enthalten sind, wobei der Gesamtgeh. an Schwermetallen größer als 2% ist. — Die Legierungen besitzen gute Festigkeits- u. Härteeigg., verhältnismäßig geringe D. u. zeichnen sich durch Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einflüsse u. Atmosphärilien aus. (**D. R. P. 456 343** Kl. 40 d vom 18/12. 1921, ausg. 18/2. 1928.) KÜHL.

Oskar Grünbaum, Wien, *Bleilagermetalle*, bestehend aus Pb, einem Alkalimetall u. einer Menge Zn, welche das 0,47- bis 1,5-fache der Menge des Alkalimetalles beträgt. Prakt. kommen nur Legierungen mit einem Geh. bis zu 5% Na in Betracht. Die Legierungen sind bei guten mechan. Eigg. völlig luftbeständig. (**Oe. P. 109 161** vom 30/6. 1926, ausg. 26/3. 1928.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Veredelung von Münzmetall*, dad. gek., daß das Münzmetall vor oder nach der Prägung in einen Einzelkrystall oder wenige große Krystalle in bekannter Weise übergeführt wird. — Die Erzeugnisse sind schwer nachzuahmen, Fälschungen sind leicht zu erkennen. (**D. R. P. 455 252** Kl. 40 d vom 2/5. 1923, ausg. 27/1. 1928.) KÜHLING.

Western Electric Co. Inc., New York, übert. von: **Adolph Francis Bandur**, Berwyn, V. St. A., *Erhöhung der magnetischen Permeabilität von Legierungen.* Die

Metalle, besonders Nickeleisenlegierungen werden auf oberhalb 900° liegende Tempp. erhitzt, in Luft auf etwa 300° abgekühlt, wieder auf zwischen 600—800° liegende Tempp. erhitzt u. dann mit einer Geschwindigkeit abgekühlt, welche 15 bis höchstens 25° je Sek. beträgt. (**A. P. 1 666 191** vom 12/12. 1924, ausg. 17/4. 1928.) KÜHLING.

W. S. Smith, Newton Poppleford, **H. J. Garnett**, Sevenoaks, und **J. A. Holden**, Gidea Park, England, *Nichtmagnetische Legierungen*, bestehend aus 67—71% Fe, 23 bis 27% Ni, 1,5—4% Cr, 1,5—4% Al oder Si u. gegebenenfalls bis zu 1% Mn. (**E. P. 287 236** vom 17/12. 1926, ausg. 12/4. 1928.) KÜHLING.

British Maxium, Ltd., London, *Gießen von Magnesium in Sandformen.* Dem Formsand werden Ammoniumsalze, wie $(NH_4)_2B_4O_7$ oder NH_4F, zugesetzt oder solche Salze, trocken oder feucht, auf die inneren Oberflächen der Sandformen aufgebracht. Die Salze schützen das Mg vor Oxydation. Bindemittel, wie Lsgg. von Harzen in Ölen können mitverwendet werden. (**E. P. 287 164** vom 27/2. 1928, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 18/3. 1927.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Gußstücken aus Aluminiumlegierungen mit erheblichem Siliciumgehalt*, 1. dad. gek., daß der geschmolzenen Legierung ein Alkalimetall, wie K oder Na, einverleibt wird u. die Legierung vergossen oder erstarren gelassen wird, während genügend Alkalimetall in der Legierung zurückbleibt, wodurch eine feinkörnige u. gleichmäßige Verteilung des Si im Gefüge der erstarrten Legierung bewirkt wird. — 2. dad. gek., daß ein Alkalimetall in einer Menge bis zu etwa 0,1% einverleibt wird. — 3. dad. gek., daß metall. K oder Na in einer Menge von nicht mehr als je 0,05% zugesetzt werden. — Die Legierungen sind besonders gut zum Walzen oder Schmieden in h. oder k. Zustand geeignet. (**D. R. P. 459 132** Kl. 40 d vom 25/11. 1921, ausg. 27/4. 1928. A. Prior. 27/11. 1920.) KÜHLING.

Cyrill Auer, Wien, *Kerne und Formen für Metall-, besonders Eisenguß.* Eine geeignete breiförmige, z. B. aus Gips, Sand, Schwefel u. W. bestehende Mischung wird in einen geschlossenen Kern- oder Formkasten eingefüllt u. während oder nach dem Einfüllen unter Druck gesetzt, bis das überschüssige, d. h. nicht zum Abbinden nötige W. durch die Fugen bzw. Luftkanäle ausgetreten ist. (**Oe. P. 109 181** vom 17/11. 1925, ausg. 26/3. 1928.) KÜHLING.

Ohio Brass Co., Mansfield, übert. von: **Robert Applegate**, Cleveland, V. St. A., *Verschweißen von Metallen.* Die Verschweißung erfolgt mittels Lichtbogens bei Ggw. eines Entgasungsmittels, wie Al, Mn, Si, Ca, Mg oder, besonders, Calciumsilicid. Das Verf. dient vorzugsweise zum Anschweißen von Kupferstücken an Eisenbahnschienen. Das Cu wird bis zum Schmelzen erhitzt, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem von einem Lötstab abgeschmolzenen Cu; das Entgasungsmittel wird entweder neben dem anzuschweißenden Stück in der hitzebeständigen Form angeordnet oder es ist Bestandteil des Lötstabes. (**A. P. 1 666 026** vom 10/10. 1921, ausg. 10/4. 1928.) KÜH.

Georg Brunhübner, Pforzheim, *Fluß- und Lötmittel*, das borsaure Salze oder H_3BO_3 enthält, gek. durch eine Mischung borsaurer Salze mit Oxalsäure oder oxalsaurer Salze mit H_3BO_3 in molekularem oder annähernd molekularem Verhältnis. — Das Mittel kann leicht mit Lötmetallpulver vermischt werden. (**D. R. P. 457 024** Kl. 49 h vom 16/10. 1925, ausg. 7/3. 1928.) KÜHLING.

Allgemeine Elekricitäts-Ges., Berlin, *Löten von Metallen oder Legierungen*, deren Bestandteile durch rasches Eingehen einer Legierung mit dem Lot dieses zum Löten unbrauchbar machen, 1. dad. gek., daß der zu lötende Gegenstand mit einer Metallschicht überzogen wird, die bei der Löttemp. nicht schm. u. einen Übergang des zu lötenden Metalls oder von Legierungsbestandteilen des letzteren in das Lot verhindert, selbst aber gut lötbar ist. — 2. dad. gek., daß ein Gegenstand aus Monelmetall vor dem Löten mit einer dünnen Eisen- oder Stahlschicht überzogen wird. — Das Verf. dient z. B. zur Herst. gelöteter Zwischenwände für Labyrintstopfbüchsen. (**D. R. P. 457 702** Kl. 49 h vom 17/10. 1926, ausg. 22/3. 1928. A. Prior. 16/10. 1925.) KÜHLING.

Johann Franz Lotzkat, Berlin-Neukölln, *Lot für Magnesiumaluminiumlegierungen mit überwiegendem Magnesiumgehalt*, gek. durch einen Zusatz von etwa 50 Teilen Sn, 30 Teilen Zn, 10 Teilen Pb u. 20 Teilen Cd. — Das Lot besitzt die gleiche Zugfestigkeit wie die zu lötenden Legierungen. (**D. R. P. 457 592** Kl. 49 h vom 22/3. 1925, ausg. 17/3. 1928.) KÜHLING.

H. Williams, Pontardulais, England, *Verzinnte Platten.* Die frisch verzinnten Platten werden durch ein, gegebenenfalls Natriumphosphat enthaltendes Wasserbad

gezogen, welches mittels überhitzten Dampfes auf 90—100° erhitzt wird. (**E. P. 287 238** vom 9/2. 1927, ausg. 12/4. 1928.) Kühling.

T. E. Murray, Brooklyn, V. St. A., *Schutzschichten auf eisernen Gegenständen.* Die zu schützenden Gegenstände werden, vorzugsweise elektrolyt., mit Ni überzogen. Auf das Ni kann Cr u. auf dieses Ni oder Fe aufgebracht u. der Überzug nochmals mit Cr bedeckt werden. Schließlich wird auf Tempp. erhitzt, bei denen sich das zunächst aufgebrachte Ni mit dem Fe legiert u. eine festhaftende oxyd. Außenschicht entsteht. (**E. P. 287 194** vom 8/11. 1926, ausg. 12/4. 1928.) Kühling.

E. A. Atkins, Liverpool, und **Rylands Bros., Ltd.**, Warrington, England, *Schutzschichten auf Stahlgegenständen.* Die zu schützenden Gegenstände, vorzugsweise Drähte, werden zunächst durch ein 600—800° w. Bleibad u. anschließend u. ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, durch ein aus Zn oder einer Zinklegierung bestehendes Bad gezogen. (**E. P. 287 201** vom 19/11. 1926, ausg. 12/4. 1928.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Willy Uebe**, Bitterfeld), *Schutz von Verbindungselementen, wie Schrauben, Bolzen u. dgl., gegen die Einwirkung von Flüssigkeiten,* dad. gek., daß über den Kopf u. Schaft des Verbindungselements ein Schlauch aus Gummi gestreift wird, dessen eines Ende geschlossen oder mit Gummi abgedeckt ist, u. dessen anderes Ende nach Umstülpen u. Aufsetzen einer topfartig ausgebildeten Unterlegscheibe aus säurebeständigem Stoff, wie Hartgummi, durch die Mutter (bzw. die Unterlegscheibe u. Splint) festgehalten wird, worauf der topfartige Hohlraum der Unterlegscheibe mit säurefestem Kitt ausgefüllt wird. (**D. R. P. 459 202** Kl. 12 f vom 3/2. 1927, ausg. 27/4. 1928.) Kausch.

Arthur W. Brearley et Harry Brearley, Lingots et Lingotières. Paris: Ch. Béranger 1928. (224 S.) Rel.: 50 fr.

Engineering Research Ctte., Special reports. 6, Properties of materials at high temperatures: 3, Note on the „creep" of Armco Iron. London: H. M. S. O. 1928. 6 d. net.

Eugen Mayer-Sidd, Moderne Metallbearbeitung. Ein umfassendes Lehr- u. Nachschlageb. Tl. 1. Leipzig: Bernh. Friedr. Voigt 1928. gr. 8°. = Die Werkstatt. Bd. 78. 1. Das autogene Schweißen u. Schneiden d. verschiedenen Metalle; d. Gasschmelzschweißg. u. ihre Gase; d. Apparate u. Werkzeuge d. autogenen Schweißtechnik: d. elektr. Schweißverfahren; d. Löten. (VIII, 184 S.) M. 7.50; Lw. M. 9.50.

Maximilian Camillo Neuburger, Röntgenographie des Eisens und seiner Legierungen mit bes. Berücks. d. Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden. Stuttgart: F. Enke 1928. (IV, 124 S.) gr. 8°. Aus: Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge Bd. 30. m. 11. 25.

IX. Organische Präparate.

Egidius Terlinek, *Neuerungen und Verbesserungen in der Herstellung der Essigsäure und ihrer Derivate.* I.—IV. Mitt. Ausführlicher Überblick über die Darst., Eigg., u. Verwendung des *Ba-*, *Na-* u. *Ca*-Acetats, der *Essigsäure* u. des *Acetanhydrids.* (Chem.-Ztg. **52**. 249—50. 270—72. 307—09. 326—28. Brüssel.) Siebert.

Henri Dolter, Frankreich, *Trockene Destillation, insbesondere von Calciumbutyrat,* dad. gek., daß das zu dest. Prod. in einem Behälter von einem Strom erhitzter indifferenter Gase durchquert wird, die dasselbe bis zur Temp. der Dest. erhitzen u. die Dest.-Dämpfe mitnehmen. Das Prod. wird gleichzeitig durch Rühren mit Kugeln aus Metall, Kieselgur, gebranntem Ton oder einem anderen geeigneten Stoff, verteilt, wobei die Gastemp. eine solche ist, daß das zu dest. Prod. zähe wird. Das aus dem Behälter austretende Gas wird abgekühlt u. nach Abscheidung des Kondensats (*Butyron*) im Kreislauf dem Behälter wieder zugeführt. Das Vol. des zu dest. Prod. soll kleiner sein als das gesamte Vol. der Kugeln. Der Behälter besteht aus einer drehbaren Trommel mit wagerechter Achse. (**F. P. 634 959** vom 23/9. 1926, ausg. 3/3. 1928.) Ullrich.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von inaktivem Menthol,* dem *Racemat des natürlichen Menthols,* F. 34—36°, unter gleichzeitiger Gewinnung eines *isomeren rac. Menthols,* F. 52—53°. Aus dem Hydrierungsprod. des *Thymols* oder *inakt. Menthons* oder *Isomenthons,* mittels Ni unter H_2-Druck erhalten, wird durch Ausfrieren u. Zentrifugieren oder durch fraktionierte Dest. das rohe inakt. Menthol gewonnen, das durch fraktionierte Krystallisation seiner Ester gereinigt wird, wie Phthalsäure-, Bernsteinsäure-, p-Nitrobenzoesäure-, Kohlensäure- oder Borsäureester. — 100 Teile Thymol werden mit 5 Teilen Ni-Katalysator bei 180° u. 10—30 at H_2 hydriert u. so lange unter H_2-Druck weitergerührt, bis der F. der Masse 15—20° beträgt,

die dann fraktioniert dest. wird. Zunächst gehen die niedrig sd. Isomeren des Menthols über, insbesondere *Neomenthol* bei 212—214°. Der Mittellauf, Kp. 215—217°, besteht zum großen Teil aus dem Racemat des natürlichen Menthols u. die höhere Fraktion, Kp. 218°, aus dem isomeren Menthol F. 52—53°, *Phthalsäureester*, F. 113—115°. Der Mittellauf wird nochmals dest. u. liefert ein inakt. Menthol F. 30—34°, das geringe Mengen eines Menthols mit hohem Kp. enthält. 100 Teile dieses inakt. Menthols werden 2 Stdn. lang bei 120° mit 95 Teilen *Phthalsäureanhydrid* verrührt u. 80 Teile A. zugesetzt. Aus der alkoh. Lsg. krystallisiert beim Abkühlen der *saure Phthalsäureester*, der nach nochmaligem Krystallisieren aus A. den F. 133° besitzt. Der Ester wird mit W.-Dampf zersetzt u. dabei das reine *inakt. Menthol* F. 34—36° gewonnen. — In gleicher Weise werden 100 Teile rohes inakt. Menthol mit 56 Teilen *Bernsteinsäureanhydrid* verestert u. mit 150 Teilen Bzn., Kp. 90—100°, aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisiert der *saure Bernsteinsäureester des inakt. Menthols*, F. 85°, aus, der beim Verseifen mit Alkalilauge reines inakt. Menthol liefert. — 100 Teile rohes inakt. Menthol werden in 100 Teilen Toluol u. 80 Teilen wasserfreiem Pyridin gelöst u. unter Kühlung eine Lsg. von 33 Teilen *Phosgen* in 150 Teilen Toluol zugegeben. Nach mehrstd. Stehen wird mit W.-Dampf dest. u. es bleibt *inakt. Mentholcarbonat* zurück, das aus A. umkrystallisiert den F. 97—98° besitzt u. durch Verseifung reines inkt. Menthol liefert. (**F. P. 627 694** vom 18/1. 1927, ausg. 10/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

F. Mayer, *Fortschritte der Farbstoffchemie im Jahre 1927.* (Chem.-Ztg. **52.** Nr 37. Fortschrittsber. 52—68.) BERLITZER.

L. J. Hooley, *Farbstoffe und ihre Anwendung: Technischer Fortschritt in 1927.* Patente aus dem Gebiete der indigoiden, S-, bas., Triarylmethan-, Anthrachinon- u. Benzanthronfarbstoffe sind besprochen. (Chem. Age **18.** Nr. 446. Dyestuffs Monthly Suppl. 5—6.) SÜVERN.

Emilio Crespi, *Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Baumwollfarbstoffe.* Die Einw. ultravioletter Farben auf Baumwollfarbstoffe ist auf noch nicht bekannte physikal.-chem. Rkk. zurückzuführen, keineswegs auf Bldg. von O_3. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926.** 833—35. Crespi.) GRIMME.

E. de Careffe, *Terpenosol oder Industria.* Ein Terpenpräparat mit Alkalicarbonat u. dient als Reinigungsmittel für Gespinstfasern. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **6.** 81—83. 203—05.) SÜVERN.

Mario Michels, *Studien über die Beizen für basische Farbstoffe und ein neues Verfahren zur Photographie in Farben auf Geweben.* Die Arbeiten über das Färben des Celluloseacetats sind besprochen. Als Beizen für bas. Farbstoffe sind behandelt Silicate u. SiO_2, Trioxyde, Zn-Sulfite, Sulfocyanide u. komplexe Cyanide. Eine echte Fixierung bas. Farbstoffe kommt zustande, wenn die Beize akt. Gruppen enthält, nicht als Ionen, sondern als Radikale, welche einen Teil eines komplexen Moleküls bilden. Die akt. Gruppen müssen in heterogenen Molekülen verteilt sein, d. h. es müssen auch gegenüber bas. Farbstoffen inerte Radikale vorhanden sein. Die die akt. Gruppen enthaltenden Komplexe dürfen nicht krystallisiert sein, die Moleküle dürfen nicht symmetr. angeordnet sein. Cuproferrocyanid, in welchem die akt. Gruppen im Molekül mehr dispergiert sind, fixiert bas. Farbstoffe besser als Cupriferrocyanid. Das Verf. zum photograph. Druck gemäß D.R.P. 441690 reduziert das Cupriferrocyanidbild vor der Färbung mittels schwach alkal. Na_2SO_3-Lsg. in Ggw. eines Katalysators wie Chinon oder Ferrocyankalium, das Cuproferrocyanidbild ist auf dem Stoff kaum sichtbar, die Färbung findet statt bei etwa 80°. Die mit bas. Farbstoffen erhaltene Färbung ist erstaunlich echt gegen Licht u. Wäsche, sie ist echter als eine Färbung auf Tannin u. der Farbstoff ist in seiner ganzen Reinheit u. Lebhaftigkeit fixiert. (Rev. gén. Teinture, Impression Blanchiment, Apprêt **6.** 39—45. 153—57.) SÜVERN.

Anton Volz, *Naßbehandlung von Baumwoll- und Kunstseidentrikot (Stückware).* Waschen, Netzen u. Beuchen ist eingehend beschrieben. (Ztschr. ges. Textilind. **31.** 237—38. 260—62. 277—78.) SÜVERN.

Noel D. White, *Färberei ABC. Der Gebrauch von Natrium- und Wasserstoffsuperoxyd, sowie von Kaliumpermanganat zum Bleichen von Strumpfwaren aus Mischgarn.* Die wichtigsten bei der Bleiche zu beachtenden Punkte sind besprochen. (Cotton **92.** 629—30.) SÜVERN.

Karl Gapp, *Indanthren im Seidenwarenhandel.* Strangseide kann indanthrenfarbig hergestellt werden, bei der Stückfärbung kann man aber nicht genau nach Muster färben u. die Zahl der Farbstoffe ist beschränkt. Indanthrengefärbte Stoffe sollten an der Leiste irgendwie kenntlich gemacht werden. (Ztschr. ges. Textilind. **31.** 313—14. Berlin.) SÜVERN.

Steinau, *Erdfarben- und Mineralmühlen-Anlagen.* Durch die Einschaltung brauchbarer Windsichteranlagen kann die Leistung der Steinmahlgänge um 50% u. mehr gesteigert werden. Eine brauchbare, neuzeitliche Mahlanlage, deren Arbeitsweise beschrieben ist, ist die automat. arbeitende RAYMOND-Pendelmühle mit Hochleistungswindsichter, die sich für die verschiedensten Zwecke der Hartmüllerei bewährt hat. (Farbe u. Lack **1928.** 87.) BARZ.

Johannes Scheiber, *Die Bindemittel für Anstrichstoffe.* Zusammenfassender, ausführlicher Vortrag über die die verschiedensten Bindemittel betreffenden Probleme chem. u. physikal. Art. (Farbe u. Lack **1928.** 68—69. 80—81. 93—94. 106. Leipzig.) BARZ.

E. E. Sparrow, *Untersuchungen über das Anreiben von Öl- und Lackfarben.* Bei Mühlen mit 30 engl. Zoll Scheibendurchmesser wird für feine Lackfarben u. Emaillen eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 42—43 Umdrehungen in der Minute u. für schwere u. dicke Pasten eine solche von 50 in der Minute gewählt. Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit von 40 auf 50 Umdrehungen/Minute bewirkt nur unbedeutende Temp.-Erhöhung. Der günstigste Rillenabstand beträgt $^3/_8$ engl. Zoll. Der mit zunehmender Rillenzahl erhöhte Verschleiß wird durch die gesteigerte Produktion mehr als ausgeglichen. (Farbe u. Lack **1928.** 86.) BARZ.

A. Eibner, L. Widenmayer und **E. Schild**, *Zur Frage der anstrichtechnischen Bedeutung der Isomerie der höheren ungesättigten Fettsäuren und Glyceride.* Die Angaben von VONGERICHTEN u. KÖHLER über die aus *Petersiliensamenöl* isolierte *Petroselinsäure*, sowie deren Konstitution als *6,7-Ölsäure* werden bestätigt. — Das Bromid der von HEIDUSCHKA u. LÜFT aus dem *Öl der Nachtkerze* (Oenothera biennis) solierten *γ-Linolensäure* schm. scharf bei 203° verkohlt aber nicht. Es ist ein Hexabromid. Bei der Ozonidspaltung der freien γ-Linolensäure entstehen Capronaldehyd u. Adipinsäure als endständige Spaltstücke. Die γ-Linolensäure ist also das Analogon der symm. Ölsäure u. steht zur α-Linolensäure im Verhältnis der Ortsisomerie. Formel: $H_3C\cdot(CH_2)_4\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot(CH_2)_7CO_2H$. Nach dem Verf. von SCHMIDINGER wurde aus *Bombayleinöl* (I, Jodzahl 183—184), *baltischem Leinöl* (II, Jodzahl 177—178) u. aus *Laplataleinöl* (III, Jodzahl 175) das gleiche *Bromglycerid* vom F. 155—156° abgeschieden, das nach seinem Br-Geh. von 59,4% dem *Bromid des Dilinolenmonolinolsäureglycerides* entspricht. Aus den wechselnden Ausbeuten an Bromid folgt, daß das genannte Glycerid vorhanden ist in I zu 36,8%, in II zu 32,7%, in III zu 24,3%. Es ist das stärkste „Trockenprinzip" in Leinölen. — Ferner konnte isoliert werden das *Bromid der Dilinolenmonoölsäure* vom F. 72—73,5°, weiße Krystalle, l. in Aceton, unl. in A. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34** [1927]. 312—20. München, Techn. Hochsch.) HELLER.

F. T. Walker, *Bemerkungen über hitzebeständige Anstriche.* Vf. untersucht *Anstriche*, die unter Verwendung von Graphit, Al-Pulver u. Pigmenten in Bindemitteln (trocknende u. halbtrocknende Öle, Wasserglas, Schellacklsgg. u. a.) hergestellt wurden, auf ihre Hitzebeständigkeit nach Laboratoriumprüfungsmethoden. Die besten Ergebnisse wurden mit *Aluminiumbronze*pulver erzielt. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **4.** 138—40.) SIEBERT.

Walter Obst, *Schutzanstrich gegen Schwefelgehalt der Öle bei Öltanks.* (Farbe u. Lack **1928.** 73. Altona-Bahrenfeld.) BARZ.

Walter M. Scott, *Die Echtheit von Farbstoffen auf Seide.* Die von verschiedenen Kommissionen aufgestellten Echtheitsprüfungen sind besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter **17.** 185—90.) SÜVERN.

F. R. Mc Crumb, *Wasserstoffionenkontrolle durch die colorimetrische Methode.* Die Grundlagen der Best. u. das Arbeiten mit dem Block- u. dem Roulette-Komparator sowie die Anwendung der Best. in der Textilindustrie sind beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **17.** 148—57.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Nachweis von Cumaronharz in Anstrichstoffen.* Das am besten quantitativ nach SPITZ-HÖNIG isolierte Unverseifbare des Lackes oder Bindemittels gibt bei der STORCH-MORAWSKI-Rk. einen ganz charakterist., sehr lange bleibenden rotgelben bis Orangefarbton. Bei der gleichzeitigen Ggw. von Kolophonium tritt eine

die Orangefärbung überdeckende, aber bald verblassende Violett- bis Blaufärbung auf. Der Nachweis ist schon bei kleinen Substanzmengen sicher. (Farbe u. Lack **1928.** 85. Berlin.) BARZ.

Henry Dreyfus, London, *Färben von Celluloseäthern.* Man färbt Celluloseäther mit einer wss. Dispersion von unl. oder nahezu unl. Farbstoffen. Man vermischt eine 20%ig. Paste von 2,4-Dinitro-4'-oxydiphenylamin mit einer 50%ig. wss. Lsg. von sulforicinusölsaurem Na u. erwärmt bis zur Bldg. einer gleichförmigen M.; man verd. dann mit W. u. färbt eine Kunstseide aus unl. Äthylcellulose, man erhält gelbe Färbungen. Der Farbstoff Stilbendisazophenol färbt in W. unl. Methylcellulose gelb. (E. P. **285 104** vom 8/10. 1926, ausg. 8/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben, Bedrucken und Verzieren von Filmen aus Celluloseestern oder -äthern.* Man verwendet hierzu Lsgg. von Celluloseestern oder -äthern, die l. oder unl. organ. oder anorgan. Farbstoffe enthalten. (E. P. **284 999** vom 7/2. 1928, Auszug veröff. 4/4. 1928. Prior. 7/2. 1927.) FRANZ.

F. Ullmann G. m. b. H., Zwickau, Sa., *Herstellung von tiefgeätzten Druckformen für Tiefdruck- und Flachdruckmaschinen.* (D. R. P. **457 789** Kl. 57 l vom 15/8. 1926, ausg. 23/3. 1928. — C. **1928.** I. 2228.) KÜHLING.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Edward R. Allen** und **Wilford E. Kaufmann**, East Orange, V. St. A., *Leicht benetzbare Deckfarbstoffpulver.* Die wäßrigen Pasten anorgan. Farbstoffe, wie $PbCrO_4$, $PbSO_4$, $KFe_2(CN)_6$ u. dgl., werden mit 1—10% eines Dispersionsmittels, wie Seife, Saponin, Türkischrotöl u. dgl., innig gemischt u. die Mischung getrocknet. Die Erzeugnisse verteilen sich leicht in W. Sie dienen als Tapeten- u. andere Wasserfarben. (A. P. **1 665 945** vom 3/7. 1925, ausg. 10/4. 1928.) KÜHLING.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Walther Herzog, *Studien über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen.* Zusammenstellung einer Reihe von Beispielen, die die engen Beziehungen zwischen Verharzungsfähigkeit u. Konst. chem. Verbb. zeigen. (Metallbörse **18.** 229—30. 287—88.) EISNER.

F. C. Palazzo und **E. Alinari**, *Die Harzgewinnung bei der Fichte nach dem Schabeverfahren.* Genaue Beschreibung des Schabeverf. zur Fichtenharzgewinnung u. Verarbeitung des Harzes auf wertvolle Prodd. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926.** 215—23. Florenz.) GRIMME.

C. Plonait, *Über den sicheren Nachweis des echten Ostsee-Bernsteins bei Verwechslung oder Fälschung mit besonderer Berücksichtigung einer optischen Unterscheidungsmethode.* (Vgl. C. **1927.** II. 1221.) Bei der Unters. der Methoden zur Feststellung des echten *Bernsteins* wurde gefunden, daß das mkr. Bild des Bernsteins u. seiner Verwechslungen sehr verschieden ist u. sich zur Erkennung des echten Bernsteins besonders gut eignet. Die elektr. Eigg. des Bernsteins eignen sich nicht zu seiner Unterscheidung von *Phenolkunstharzen. Kopale* geben beim Ritzen mit der Stahlnadel gesplitterten Strich, während Bernstein u. Phenolharze einen glatten ergeben. Die D. wurde durch Massenunters. bestimmt u. bzgl. der einzelnen Varietäten neu festgelegt. Es ergaben sich dabei wichtige Unterschiede der einzelnen Bernsteinvarietäten. Kopal hat ähnliche D. wie Bernstein, Phenolharz eine weit höhere. Gesätt. NaCl ist ein einfaches Mittel zur Erkennung des letzteren. Die Löslichkeit des Bernsteins in Cajeputöl ist unsicher. Kopal ist ll. in Ä. Die Bernsteinvarietäten zeigen keinen einheitlichen F., sondern Schmelzintervalle. Der spezif. schwerste Rotblank hat die höchstliegende Schmelzzone, der spezif. leichteste Schwarzfirnis die niedrigste. Der Brechungsindex schwankt zwischen 1,5388 u. 1,5451 für n_D. Kopal zeigt ähnlichen, aber schwankenderen Brechungsindex. Phenolharze haben einen bedeutend höheren Brechungsindex, nämlich 1,650—1,662. Dieser Unterschied ist sehr wichtig für die Identifizierung. (Mitt. Abt. f. Gesteins- etc. Unters. d. preuß. geolog. Landesanstalt **2** [1926]. 30—74; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928.** I. 112—13. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.) ENSZLIN.

Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak Ges. m. b. H., *Über das spezifische Gewicht der unlöslichen Phenolkunstharze.* Auf die Äußerungen von PLONAIT (C. **1928.** I. 977) wird erwidert, daß die bemängelte Broschürenstelle dahin abgeändert ist, daß als D. für „Juvelith" nunmehr 1,22—1,27 angegeben ist. (Kunststoffe **18.** 61—62 Wien.) BARZ.

C. Th. Frömming, *Neuzeitliche Lacke und Lackiermethoden.* Allgemeinverständliche Schilderung der Lackiertechnik mit *Celluloselacken*, insbesondere nach dem Spritzverf. der Firma A. KRAUTZBERGER & Co., Leipzig-Holzhausen. (Umschau **32**. 382—85.) HELLER.

F. W. Hopkins, *Gewöhnlicher Lack versus Celluloselack.* Nitrolacküberzüge haben bei Holz ihre Schranken. Ein Nitrolackfilm verzerrt sich auf Holz stärker als auf Metall, weil das Holz durch Feuchtigkeitsaufnahme quellen kann u. sich dann wieder zusammenzieht. Je elastischer der Nitrolack ist, desto größer ist also seine Widerstandsfähigkeit beim Quellen des Holzes. Man nimmt zum Lackieren von Holz am besten einen elast. Nitrolack, der nicht abgeschliffen zu werden braucht, oder vollendet den zunächst aufgebrachten Nitrolack mit gewöhnlichem Lack (Schleiflack). (Farbe u. Lack **1928**. 72—73.) BARZ.

Hans Friedrich Hadert, *Asphalt und Teer in der Lackindustrie.* Anführung einer Anzahl von Vorschriften für Lacke, Firnisse u. Druckfarben, deren Grundmaterial Asphalt u. Teer darstellen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25**. 208—09. Asphalt-Teerind.-Ztg. **28**. 473—75.) SCHWARZKOPF.

M. Venugopalan, *Die Lackbleichung.* Zwei Methoden möglich: physikalische Bleichung in alkoh. Lsg. durch Kohle oder Sonnenlicht; chem. Bleichung durch Oxydantien, wie Cl oder Hypochlorite. Red.-Bleiche führt zu grünen unansehnlichen Farbtönen. Die Cl-Bleiche ist am wirksamsten nach Verbrauch von 10—14% Cl; Ausbeute 93—95%. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. **2**. 17—22. Bangalore, Inst. of Science.) HELLER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Kurt Geisler, *Kautschukmilch in der Industrie.* Einleitend wird die zunehmende Bedeutung der plantagenmäßigen Gewinnung von Kautschuk an Hand statist. Daten erörtert. Auf die in den letzten Jahren einsetzenden Verss. der unmittelbaren Verwendung von Kautschukmilch zu techn. Zwecken wird hingewiesen u. die Verschiffungszahlen fl. Kautschukmilch der letzten Jahre angeführt. Die bedeutendsten Fortschritte auf dem Gebiete der direkten Anwendung von Latex in der Kautschukindustrie, sowie die wichtigsten bekannt gewordenen Anwendungsgebiete, die außerhalb der Kautschukindustrie liegen, werden zusammenfassend erörtert. (Umschau **32**. 349—51.) HAUSER.

G. B. Deodhar und **D. S. Kothari**, *Weitere Untersuchungen über die elastischen Eigenschaften von Kautschuk.* Die Veränderungen des Elastizitätsmoduls von Kautschuk bei der Dehnung werden experimentell untersucht. Es wurde ein linearer Anstieg des Elastizitätsmoduls mit der Dehnung bis zum Bruch nachgewiesen. Der Einfluß von Hitze auf den Modul wird bei Vorverss. studiert. Durch Vergleich mit den an anderen Substanzen erhaltenen Werten wird festgestellt, daß Kautschuk sich im allgemeinen analog zu vielen anderen Substanzen verhält u. daß bei Kautschuk nachweisliche Unterschiede lediglich der Größenordnung nach zutreffen. (Indian Journ. Physics **2**. 305—18.) HAUSER.

P. Rosbaud und **E. Schmid**, *Dehnungsversuche an Rohkautschuk.* Unter Anwendung des Fadendehnungsapp. nach POLANYI wurde der Einfluß von Dehnungsgeschwindigkeit u. Temp. auf das Verh. von Rohkautschuk untersucht. Den Verss. wurde ein Temperaturintervall von —185 bis +80° u. eine Veränderung des Dehnungsgeschwindigkeit von extrem kleinen Werten bis zu 50%/Sek. zugrunde gelegt. Die in diesem Gebiet auftretende Abhängigkeit der Festigkeit von Temp. u. Dehnungsgeschwindigkeit wird in Form eines Modells angegeben. (Ztschr. techn. Physik **9**. 98—106.) HAUSER.

Takeji Yamazaki, *Studien über die Alterung von vulkanisiertem Kautschuk. V. Der Einfluß von Sonnenlicht und Hitze auf die mechanischen Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk.* (IV. vgl. C. **1928**. I. 1811.) Vergleichsverss. an reinen Kautschuk-Schwefelmischungen mit hohem Kautschukgeh., die verschieden lange Zeit vulkanisiert worden waren, wurden einerseits dem Sonnenlicht der verschiedenen Jahreszeiten bis zu 64 Stdn. ausgesetzt, andererseits nach GEER bis zu 100 Stdn. künstlich gealtert. Die Unterss. ergaben, daß die dem Sonnenlicht ausgesetzten Proben an der Oberfläche Alterung aufwiesen, während die nach GEER gealterten noch keine derartigen Erscheinungen zeigten. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Einw. von Licht bei Alterungsverss. mit berücksichtigt werden müßte. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 65B bis 66B.) HAUSER.

Takeji Yamazaki, *Untersuchungen über die Alterung von vulkanisiertem Kautschuk. VI. Die Einwirkung von Sonnenlicht, welches durch gefärbte Gläser filtriert wurde, auf die mechanischen Eigenschaften von Kautschuk.* (V. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Vulkanisate ein u. derselben Mischung unter Anwendung von smoked sheet u. pale crepe dem Sonnenlicht ausgesetzt, welches durch verschiedene gefärbte Gläser filtriert worden war mit der Absicht, bestimmte Wellenbereiche des Lichtes zur Einw. gelangen zu lassen. Gleichzeitig wurde die Temp. während der Unterss. variiert. Strahlen von einer Wellenlänge 3,300 Å schädigen Kautschuk merklich bereits unter 40°, Wellenlängen über 4,360 Å verursachen unterhalb 40° keine merkliche Einw. Die Verss. haben ferner gezeigt, daß die Alterung von pale crepe rascher vor sich geht wie bei smoked sheet. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 66B bis 67B.) HAUSER.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, England, **P. Klein**, Budapest, Ungarn und **A. Healey**, Erdington, Birmingham, England, *Niederschlagen von Kautschuk aus Kautschukmilch auf elektrophoretischem Wege.* Man setzt der Kautschukmilch eine wss. Dispersion von Peptisierungsmitteln zu, wie Schutzkolloide, weiche Seife (z.B 6—12 g weiche Seife auf ein Liter Kautschukmilch mit 30% Kautschuk). (**E. P. 284 736** vom 4/8. 1926, ausg. 1/3. 1928.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **H. A. Bruson**, Akron, Ohio, *Herstellung von Polymerisationsprodukten des Kautschuks.* Man behandelt Kautschuk mit Metallsalzen, insbesondere Haliden, die Nebenvalenzen besitzen, wie $SnCl_4$, $SbCl_5$ $TiCl_4$, $FeCl_3$, BCl_3, u. spaltet dann die Metallsalze ab. Beim Arbeiten in einer indifferenten Atmosphäre erhält man ein in Bzl. l. Prod., in Ggw. von Luft oder O_2 entstehen teilweise unl. Prodd. Man vermischt eine Lsg. von Kautschuk mit $SnCl_4$ u. läßt 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen, durch Erwärmen wird die Rk. beschleunigt. Man erhält das Additionsprod. durch Verdampfen des Lösungsm. im Vakuum oder man fällt das Polymerisationsprod. durch A.; beide Prodd. absorbieren O_2 aus der Luft. Nach dem Schmelzen erhält man eine brüchige, schellackähnliche M. (**E. P. 285 071** vom 16/12. 1927, Auszug veröff. 4/4. 1928. 11/2. 1927.) FRANZ.

Soc. Italiana Pirelli und **U. Pestalozza**, Mailand, Italien, *Herstellung von Kautschukgegenständen aus Kautschukmilch.* Man versetzt die Kautschukmilch bei niedriger Temp. mit geringen Mengen von Lsgg. oder Suspensionen von Salzen der zwei- oder dreiwertigen Metalle. Man vermischt 1000 g eines mit NH_3 konservierten Kautschukmilchsaftes mit 50% Kautschuk mit 1,5 g eines l. Ca-Salzes u. 1 g in NH_3-W. suspendierten ZnO, hierbei tritt zunächst keine Verdickung ein, beim Erwärmen auf 95—97° tritt rasche Koagulation ein. Vor dem Erwärmen kann man der Kautschukmilch noch Füllstoffe, Vulkanisiermittel usw. zusetzen. Das Verf. eignet sich zur Herst. von hohlen Kautschukgegenständen durch Eintauchen der erhitzten Form in den vorbehandelten Kautschukmilchsaft oder durch Eingießen in erhitzte Formen u. Abgießen des abgeschiedenen Serums. (**E. P. 284 608** vom 30/1. 1928, Ausg. veröff. 28/3. 1928. Prior. 31/1. 1927.) FRANZ.

R. J. Noar, Pendleton, Lancashire, England, *Herstellung von Gegenständen aus Schwammkautschuk.* Vor dem Vulkanisieren der Schwammkautschukmasse wird durch Vulkanisieren bei niedriger Temp. eine Haut von vulkanisiertem Kautschuk erzeugt; man kann die Gegenstände ohne Form vulkanisieren. Die oberflächliche Vulkanisation kann durch Behandeln mit einer Lsg. von Chlorschwefel oder durch Anwendung der bei niedrigen Tempp. wirksamen Vulkanisationsbeschleuniger, wie piperidyldithiocarbaminsaures Piperidin, Tetramethylthiuramdisulfid erfolgen. (**E. P. 284 938** vom 19/7. 1927. ausg. 1/3. 1928.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Ernest R. Bridgwater**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung gefärbter Kautschukvulkanisate.* Man versetzt die Kautschukmischungen mit dem Alkalisalz des Monoazofarbstoffes aus diazotierter 2-Chlor-5-toluidin-4-sulfosäure u. β-Naphthol. Man erhält lebhaft organgerot gefärbte Vulkanisate. (**A. P. 1 663 436** vom 29/1. 1926, ausg. 20/3. 1928.) FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk.* Man setzt den Kautschukmischungen vor der Vulkanisation Stoffe zu, die beschleunigend auf die Vulkanisation wirken u. gleichzeitig das Vulkanisat gegen den zerstörenden Einfluß durch Oxydation schützen. Man verwendet die durch Kondensation von *Anilin* mit *Acetaldehyd* in neutraler oder saurer Lsg. erhältlichen *Kondensationsprodukte.* Man setzt

den Kautschukmischungen mehr als 1% dieses Kondensationsprod. zu. (**A. P. 1 662 182** vom 14/5. 1926, ausg. 13/3. 1928.) FRANZ.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, Ohio, übert. von: **James M. Cranz**, Buffalo, New York, *Mittel zum Schmieren der Formen für das Vulkanisieren von Kautschukgegenständen.* Man verwendet eine Mischung von *Alkalihyposulfiten* mit Zuckerarten u. Glycerin in W. Die Gegenstände haften dann nicht an der Form. Das Mittel eignet sich auch zum Schmieren von Formen für das Härten von Phenolformaldehydkondensationsprodd. usw. (**A. P. 1 662 958** vom 28/9. 1926, ausg. 20/3. 1928.) FRANZ.

A. de Waele, London, *Vulkanisieren von Ölen.* Man läßt Schwefelchlorid, Schwefelthiocyanat, Dithiocyan oder ähnliche vulkanisierend wirkende Stoffe auf Glyceride von ungesättigten Oxyfettsäuren, Ester ungesättigter Fettsäuren oder auf Ester ungesättigter Fettsäuren, in denen ein H-Atom des Fettsäurerestes durch ein elektronegatives Atom oder durch Gruppen, welche weniger negativ sind als die Hydroxylgruppe, wie Cl, Acetyl, Formyl, Carbonat einwirken. Man kann den Ölen andere Fettsäuren, Öle, Fette, Wachse, die mit den Vulkanisiermitteln zu reagieren vermögen, Füllstoffe, Verdünnungsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger usw. zusetzen. Besonders geeignet sind Acetylricinusöl, acetylierte oxydierte oder geblasene Öle. Bei der Herst. von Druckwalzen wird zur Vermeidung der Blasenbildung zweckmäßig eine drehbare Form verwendet. (**E. P. 284 415** vom 3/11. 1926, ausg. 23/2. 1928.) FRANZ.

E. Yoshioka, Tokyo, *Kautschukmischungen.* Sie besteht aus 3% Factis, 5% Schwefel, 3% einer in Mineralölen unl. u. bei Vulkanisationtemp. schmelzenden Alkaliseife, 1% Diphenylguanidin u. 80 u. mehr % Kautschuk; die Mischung dient zur Herst. von Ölschläuchen. (**E. P. 284 912** vom 19/5. 1927. ausg. 1/3. 1928; FRANZ.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **D. F. Twiss** und **F. Thomas**, Erdington, Birmingham, *Verwertung von Altkautschuk.* Man vermischt den zerkleinerten vulkanisierten Altkautschuk mit einem das Altern verhütenden Stoff, wie *Chinon, Aminophenol, Diaminophenol*, Kondensationsprod. von Aldehyden mit aromat. Aminen u. Schwefel u. vulkanisiert. (**E. P. 284 829** vom 20/12. 1926, ausg. 1/3. 1928.) FRANZ.

George J. Miller, Douglas, Arizona, V. St. A., *Herstellung von Füllmitteln für Polster, Kissen usw. aus Altkautschuk.* Man legt den Altkautschuk, z. B. alte Radreifen, in Petroleum u. zerkleinert das erweichte Prod.; der zerkleinerte Altkautschuk wird dann mit h. Petroleum behandelt, bis er den gewünschten Grad der Weichheit erhalten hat, die M. wird dann getrocknet. (**A. P. 1 663 852** vom 14/6. 1927, ausg. 27/3. 1928.) FRANZ.

Rubber industry; tables and diagrams relating to the rubber industry, London: H. M. S. O. 1928. 6 d. net.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Pietro Leone, *Entterpenung von Citronenölen.* Die wichtigsten Kennzahlen von natürlichem Citronenöl u. die physikal. Kennzahlen der Einzelbestandteile werden mitgeteilt. Besprechung der bekannteren Verss. zur Herst. terpenfreien Öles. Durch die Entterpenung wird der Geh. an O-haltigen Verbb. auf das 10—15-fache heraufgedrückt, wodurch das Aroma bedeutend veredelt wird. Sie erfolgt in der Praxis durch Abdest. von 80% (Terpene) unter beständigem Rühren u. weitere fraktionierte Dest. des Rückstandes. Analysendaten der einzelnen Fraktionen im Original. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 839—69. Palermo.) GRI.

Giovanni Romeo, *Entterpenung von Citronenölen.* Beschreibung einer techn. Anlage zur Herst. *terpen-* u. *sesquiterpenfreier Citronenöle* u. Zusammenstellung der brauchbaren Methoden zu ihrer Unters. Verschiedene Öle ergaben folgende Kennzahlen: Terpenfreies Citronenöl: $D._{15}$ 0,8935—0,900, $\alpha_D^{20} = -5^0$ bis $-8^0\ 30'$, n_D = ca. 1,481, Citral 40—52%, Ester (Linalylacetat) 10—25%, Sesquiterpen: 20—24%, Löslichkeit in 80°ig. A. 1:1. — Sesquiterpenfreies Citronenöl: $D._{15}$ 0,898—0,902, $\alpha_D^{20} = -3^0\ 45'$ bis $+1^0$, Citral 60—65%, Ester 15—25%, Sesquiterpene Spuren, Löslichkeit in 70°ig. A. 1:1—3. — Terpenfreies Süßorangenöl (Protogallöl): $D._{15}$ 0,886—0,900. $\alpha_D^{20} = +20^0$ bis $+35^0$, Aldehyde (Citral) 25—35%, Löslichkeit in 70—75°ig. A. 1:2—4. — Terpenfreies Bitterorangenöl: $D._{15}$ 0,8921—0,9083, $\alpha_D^{20} = +8^0\ 10'$ bis $+10^0\ 5'$, Aldehyde (Citral) 17,27—25,03%, Ester (Linalylacetat) 47,46%, Löslichkeit in 75

bis 80°ig. A. 1:12—1,5. — Terpenfreies Mandarinenöl: $D._{15}$ 0,930 bis 0,960, $\alpha_D^{20} = +10°$ bis $+21°$, Löslichkeit in 80°ig. A. 1:2—3. Sesquiterpenfreies Mandarinenöl: $D._{15}$ 0,9548, $\alpha_D^{20} = +7° 6'$, Aldehyde (Citral) 22,84%, Ester 30,34%, l. in 3,6 Vol. 70°ig. A. — Terpenfreies Bergamotteöl: $D._{15}$ 0,890—0,898, $\alpha_D^{20} = -3°$ bis $-10°$, Ester (Linalylacetat) 60—70%, Löslichkeit in 70°ig. A. 1:2. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 870—99. Messina.) GRIMME.

C. W. Cornwell, *Die Esterifizierung von Äthylalkohol in Citronensäurelösung.* In einer Lsg. von Zitronensäure bei Ggw. von A. wurde in frisch bereitetem Zustand ein Geh. von 25,5% Citronensäure u. 87,3% A. festgestellt. Nach 3 Jahren betrug der A.-Geh. 72,4%, nach 5 Jahren 68,1%, der Citronensäuregeh. 12,16% u. das gebildete Triäthylcitrat 17,16%. Bei der Dest. dest. nur ganz geringe Mengen des Esters mit A. u. W. über, auch konnten nur ganz geringe Mengen hydrolysiert werden. Trennung des Esters aus der alkoh. Lsg. mittels PAe. erwies sich als unmöglich. Bei Abwesenheit von äther. Ölen u. Alkalien läßt sich in solchen Lsgg. der Geh. an freiem A. durch direkte Dest. bestimmen. (Pharmac. Journ. **120**. 391.) L. JOSEPHY.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

C. F. Bardorf, *Wanderung des Rohrwachskomplexes durch die Stationen einer Raffinerie.* (Vgl. C. **1927**. II. 2726.) Vf. beschreibt die Isolierung des kolloiden Rohrwachses aus den verschiedenen Prodd. der *Zuckerraffinerie*, wie Zuckerlaugen, Rohzucker, Schäumen, Melassen etc., durch Fällung mit flockenden Substanzen [$Zn(OH)_2$, Na_3PO_4 + etwas $Ca(OH)_2$] bzw. Entfernung der wasserl. Stoffe der bzgl. Prodd. durch Dialyse, die fraktionierte Zerlegung des Gesamtwachskomplexes durch Extraktion mit Aceton, A. u. W., die Eigg. dieser verschiedenen Fraktionen u. des verbleibenden Rückstands u. gewinnt so ein Bild über die Änderung der Zus. der Extrakte bei Fortschreiten von den Anfangs- zu den Endprodd. der Raffination. Schließlich werden noch Gewinnung u. Eigg. des von Filtertuch, Papierpülpe usw. zurückgehaltenen Wachses besprochen, worauf noch auf die mögliche Beeinflussung der Prodd. der Raffination durch einzelne Anteile des Wachses, sowie auf künftige Probleme, wie Adsorption des Wachses durch Knochenkohle u. den Grad der Zerstörung desselben bei Regenerierung der Kohle im Glühofen hingewiesen wird (Tabellen). (Ind. engin. Chem. **20**. 258—61. Montreal Canada.) HERZOG.

J. Dědek und **J. Nováček**, *Oberflächenspannung und Adsorptionsmittel.* Vff. erörtern die Bedeutung der Oberflächenspannung auf die physikal. Eigg. von Zuckerlsgg. (vgl. DĚDEK, C. **1928**. I. 1813), u. deren Best. mit einem schnellen u. dabei verläßlichen Verf.; als solches haben Vff. das Verf. nach DU NOUY erwählt. Weiter berichten die Vff. über die Ergebnisse ihrer Unterss. u. leiten daraus die Beziehungen der akt. Kohlen auf die Oberflächenspannung von Zuckerlsgg. ab. (Sugar **30**. 99 bis 101. 149—51.) RÜHLE.

E. W. Rice und **G. W. Murray jr.**, *Über die die Kohlefiltration beeinflussenden Faktoren.* II. (I. vgl. C. **1927**. I. 2779.) In Fortführung früherer Unterss. werden Filtrationsverss. über Knochenkohle unter Verwendung von Salzlsgg. (Na_2SO_4, Na-Citrat, NaCl, Ca-Acetat) verschiedener Konz. u. von Gemischen von Salz- (Na_2SO_4 bzw. Ca-Acetat) u. *Zucker*lsgg. unter Messung der Absorptionsverhältnisse nach der früher (l. c.) beschriebenen Methodik durchgeführt (Tabellen). Aus diesen Verss. wird gefolgert, daß bei Raffination von *Zucker* mit Knochenkohle die Lsgg. möglichst konz. gehalten werden sollten, da in diesem Falle die Hauptmenge der Aschenbestandteile der Lsgg. durch die Knochenkohle zurückgehalten wird. (Ind. engin. Chem. **20**. 276 bis 277. Yonkers [N. Y.].) HERZOG.

H. S. Paine, **J. C. Keane** und **M. A. Mc Calip**, *Einfluß des Phosphat- und Kolloidgehaltes von Zuckerrohrsäften auf die Klärung.* Vff. konnten in ausgedehnten Laboratoriumsverss. den Nachweis erbringen, daß die Phosphate im Rohrsaft einen wichtigen Bestandteil desselben vom Standpunkt der Klärung durch einfache Kalkkochung vorstellen, da deren Geh. in annähernd linearem Verhältnis zu der durch die Farbenprobe-wechselseitige elektr. Neutralisation u. Flockung der Farbstoffe u. Kolloide des Saftes — festgestellten Beseitigung der Kolloide steht. Die vermehrte Beseitigung der Kolloide bei höherem Phosphatgeh. war begleitet von einer Steigerung des Gewichtes u. besonders Volumens des anfallenden Schlammes. Eine Erhöhung von p_H (Best.

mit der Chinhydronelektrode) auf dem Wege der Kalkung ergab eine vermehrte Kolloidbeseitigung zugleich mit der Steigerung des Geh. an Ca-Salzen im geklärten Saft. Überschüssiger Kalk bei der Klärung hat anscheinend eine peptisierende Wrkg. auf die Gummisubstanzen im Saft, wobei auch eine Vermehrung der Menge der reversiblen Kolloide im geklärten Saft (von 100° Brix) festgestellt, wurde proportional der Steigerung der Ca-Salze, die teilweise kolloiden Charakter aufweisen. Ca-Verbb., scheinen also die Kochhausarbeit ungünstig zu beeinflussen. Der Zusatz von Phosphaten zu Rohsäften von zu geringem Phosphatgeh. vor der Kalkung ergab eine deutlich verstärkte Kolloidbeseitigung (bestimmt durch Ultrafiltration) u. zwar durchschnittlich von 70% für die irreversibeln, 20% für die reversibeln u. 28% für die Gesamtkolloide. Überdies hatte der Zusatz von Phosphaten einen deutlichen Rückgang des Geh. an Ca-Salzen im geklärten Saft (von 100° Brix) zur Folge. Doppelte Kalkung bewirkte eine deutliche günstige Beeinflussung der Kolloidbeseitigung (Farbenprobe), der scheinbaren Reinheit u. des äußeren Aussehens des geklärten Saftes. Schließlich wird noch auf den fraglichen Wert einer Überhitzung (110°) des Rohsaftes bei der Klärung hingewiesen. (Tabellen u. Kurven.) (Ind. engin. Chem. **20**. 262—67. Washington.) HERZOG.

V. Birckner und **H. S. Paine**, *Invertasefreie Hefen und ihre Verwendung zur selektiven Vergärung von Endzuckerrohrmelassen als Vorstufe der Entzuckerung.* Vff. untersuchen die Vergärung der Monosen (Dextrose u. Lävulose) in den verd. Endmelassen der Rohrzuckerfabrikation mit 10 verschiedenen invertasefreien Hefen der Gattung *Saccharomyces, Pseudosaccharomyces* u. *Schizosaccharomyces* bei 25° zum Zwecke der anschließenden Gewinnung der unangegriffenen *Saccharose*, vorteilhaft nach dem Kalksaccharatverf., wobei überdies die nach vorangehender Gewinnung des gebildeten A. (Motorbrennstoff) rückbleibenden Endlaugen zu Düngungszwecken Verwendung finden können. Nach Vorverss. mit synthet. Medien, wie Dextrose u. Nährsalzen, mit verschiedenen Nährmedien für die Hefen u. verschiedenen Melassen, wird eine Auswahl der geeignetsten, in ihrer Wirksamkeit hinsichtlich einer selektiven, raschen u. vollständigen Vergärung der Monosen stark schwankenden Hefen getroffen, deren Tätigkeit durch geringe Konzz. an NaF, sowie durch neutralisierte Lsgg. von CaH_2PO_4 stimuliert wird. Es wird dann weiter festgestellt, daß in Melasselsgg. von nicht erheblich größerer Konz. als 25° Brix die Saccharose durch diese Hefen nicht angegriffen wird u. daß Rührung (Schütteln) eine raschere Vergärung bewirkt. Die erfolgreichen Verss. in größerem Maßstabe ergaben, daß bei Verwendung von genügenden Mengen Impfmaterial das Arbeiten mit absol. Reinkulturen nicht unbedingt erforderlich ist. (Tabellen.) (Ind. engin. Chem. **20**. 267—75. Washington.) HERZOG.

Antonio Vallée y Guma, Habana, Cuba, *Klären von Flüssigkeiten* (Zuckersäfte). Die zu klärenden Fll. werden alkal. gemacht u. von Gasen u. Dämpfen befreit, indem man sie von außen auf 100° während der Klärung u. des Absitzenlassens der in Suspension dazu befindlichen Stoffe erhitzt. (**A. P. 1 665 167** vom 7/11. 1921, ausg. 3/4. 1928. Cuban. Prior. 21/10. 1921.) KAUSCH.

Camille Deguide, Frankreich, *Entzuckerung von Zuckerrohrmelasse* mit Ba-Hydrat ($Ba\cdot(OH)_2\cdot 8\,H_2O$). Eine *Melasse*, die beispielsweise 17% Glucose u. Lävulose u. 36% Saccharose enthält, wird mit der gleichen Menge k. W. verdünnt u. zunächst soviel Ba-Hydrat zugesetzt, als dem Geh. an Glucose u. Lävulose entspricht. Nach dem Sieden wird die Lsg. filtriert, wobei die Ba-Verbb. der Glucose u. Lävulose, sowie Schleimstoffe u. a. Verunreinigungen entfernt werden. Dann wird die Saccharose mit Ba-Hydrat als feinkörniger Nd. gefällt, der sich leicht filtrieren u. carbonisieren läßt, was ohne vorherige Abtrennung der Glucose u. Lävulose nicht möglich ist. (**F. P. 569 489** vom 26/10. 1922, ausg. 12/4. 1924.) M. F. MÜLLER.

Government and People of the United States of America, übert. von: **John, W. Sale** und **John B. Wilson**, Washington, *Echte Ahornzuckerwürze.* Man nimmt rohen Ahornzucker (D. etwa 28° Bé), erhitzt ihn auf 175—180° F., entfernt den Zucker aus der Lösung durch Fällung u. konz. diese. (**A. P. 1 642 789** vom 1/4. 1927, ausg. 20/9. 1927.) KAUSCH.

Max Maria Muchka, Automatische Regelungen im Zuckerfabriks-Betriebe. Ein neuer Regler. Magdeburg: Rudolf Rathke 1928. (37 S.) 8°. = Tagesfragen aus d. Zuckerindustrie H. Nr. 8. nn. M. 2.—.

XV. Gärungsgewerbe.

H. T. S. Britton, *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration in der Brauerei.* Zusammenfassender Überblick. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **4**. 150—53. 162.) SIEBERT.

G. Mezzadroli und **S. Schiavi**, *Über die Möglichkeit der Verwendung von Fruchtzucker zur Herstellung von Preß- und Nährhefe, mit besonderer Berücksichtigung des Johannisbrotzuckers.* Durch geeignete Führung der Gärung von Johannisbrotabkochung unter Zusatz von Ammonphosphat läßt sich die Ausbeute an Hefe auf 12—14 kg steigern, während die A.-Ausbeute von ca. 20 l auf 12 l fällt bei Verarbeitung von 100 kg Material. Der höhere Preis der Hefe macht die Minderausbeute an A. sehr gut bezahlt. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1015—18. Bologna.) GRI.

J. L. Gendre, *Absoluter Alkohol in der Industrie.* (Vgl. C. **1928**. I. 856.) Vf. bespricht die verschiedenen Verff. zur techn. Herst. von absol. *Äthylalkohol* u. dessen Verwendung mit Kalkulationsangaben. (Chim. et Ind. **19**. 396—401.) SIEBERT.

—, *Industrieller Alkohol.* Beschreibung der Anlagen der Solvent Products Ltd., Dagenham, zur Herst. von *Äthylalkohol* aus Melasse. Zahlreiche Abb. im Original. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **4**. 141—49.) SIEBERT.

Guido Rimini, *Alkoholherstellung aus Johannisbrot und Verwertung der Nebenprodukte.* Johannisbrot läßt sich mit Vorteil auf A. vergären, die Kerne sind ein gutes Material zur Klebstoffherst. 100 g Johannisbrot liefern 23 l A., 3 kg CO_2 u. 3 kg Klebstoff. Zusammenstellung der techn. Verff. u. Rentabilitätsberechnungen. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 995—1014. Catania.) GRI.

G. Mezzadroli und **I. Mutti**, *Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Alkohol und weinsauren Salzen aus den Rückständen der Weinbereitung.* Weintreber werden mit Sodalsg. ausgelaugt. Hierbei gehen alle Tartrate als K-Na-Tartrat bzw. neutrales Na-Tartrat u. der A. in Lsg. Der A. wird abdest. u. die Tartrate mit SO_2 ausgefällt. Der getrocknete, ausgelaugte Treber wird auf Öl extrahiert. Bei einer durchschnittlichen Weingewinnung in Italien von 45 Millionen hl je Jahr kann man so als Nebenprodd. 150 000 dz Weinstein, 30 000 dz Öl u. 200 000 hl A. gewinnen. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1053—62. Bologna.) GRIMME.

F. Segre, *Über die Zusammensetzung von Marsalaweinen.* Die Zus. von Marsalaweinen schwankt sehr nach der Art der Herst. Bei der Unters. von 37 verschiedenen Proben wurden folgende Grenzzahlen ermittelt: A. 15,36—20,15 Vol.-%, Trockenextrakt 45,70—174,30‰, reduzierender Zucker 6,42—139,20‰, zuckerfreie Trockensubstanz 30—40‰, Gesamtsäure 5—7‰, Glycerin 1,98—14,04‰, Asche 2,82 bis 4,70‰. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. Pura Applicata, Palermo **1926**. 1038 bis 1044. Turin.) GRIMME.

H. Serger, *Verbesserung von Essig und Essiggemüse durch Maggis Würze.* Durch Zusatz von MAGGIs Würze, sowie Salz u. Zucker läßt sich ein sehr aromat. Essig herstellen, der besonders auch zur Bereitung von Essiggemüsen (Mixed-Pickles) geeignet ist. (Konserven-Ind. **15**. 225—27. Braunschweig.) GROSZFELD.

I. Werder und **C. Zäch**, *Die Unterscheidung des Weines aus trockenen Trauben von natürlichem Wein mit Hilfe der Quarzlampe.* (Vgl. C. **1928**. I. 1917.) Beim Bestrahlen mit der Quarzlampe zeigen natürliche Weine eine schwach grüne oder blaßblaue Luminescenz, solche aus trockenen Trauben dagegen eine intensiv blaue. Die Weißweine wurden zwecks Reinigung zuvor mit Kohle behandelt, die roten Weine mit Chlorwasser u. Kohle. Es dürfen aber nur geringe Mengen Kohle verwendet werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **66**. 33—34. Bern.) L. JOSEPHY.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Wachstumhindernde Mittel von Hefe und Bakterien*, bestehend aus *organ. Fluorverbb.*, wie *Fluoressigsäure, Fluorbenzoesäure, Fluorbenzolsulfonsäure.* — Z. B. wird ein mit Fluorbenzoesäure versetztes Bier für Tropenländer haltbar. (**E. P. 284 643** vom 5/1. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 2/2. 1927.) M. F. MÜLLER.

Lucien Sémichon und **Soc. an. Anciens Établissements Égrot et Grangé**, Frankreich, *Verfahren und Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung alkoholischer Getränke durch Gärung*, wie Wein etc., darin bestehend, daß in den mit Entlüftungsöffnungen versehenen geschlossenen Gärbehälter ein kontinuierlicher Strom von frischer zu vergärender Lsg. zufließt u. gleichzeitig die entsprechende Menge alkoholhaltiger Gärprodd. abgeführt wird. (**F. P. 578 174** vom 1/5. 1923, ausg. 19/9. 1924.) M. F. MÜ-

Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp A.-G., Berndorf, *Innenkühlung für Metallbehälter zur Aufnahme von angesäuerten Flüssigkeiten*, insbesondere Al-Lagerbehälter für Bier. Das Kühlrohr oder Kühlrohrsystem ist vom Behälter isoliert oder am Behälter isoliert befestigt, um es ohne Gefahr aus einem dem Kühlmittel widerstehenden Metall von hohem Leitungsvermögen herstellen zu können. Das Kühlrohr oder Rohrsystem besitzt einen äußeren Mantel oder Überzug aus einem Material, das die zwischen dem verschiedenen Material der Kühlrohre u. der Behälterwandung bestehende elektr. Potentialdifferenz vermindert oder aufhebt. Der Mantel oder Überzug für die Kühlrohre besteht aus einem Metall, Metalloxyd o. dgl., dessen elektr. Potential dem des Behältermetalles nahe oder gleich kommt. Der Überzug besteht z. B. aus einem nichtleitenden Material, insbesondere Email o. dgl. Die Metallmäntel oder Überzüge der Kühlrohre sind an ihrer Außenfläche oxydiert. Die Kühlrohre stehen mit ihren Metallmänteln oder Überzügen mittels einer Oxydschicht des einen oder anderen Metalls oder beider Metalle in Berührung. (**Oe. P. 109 381** vom 14/5. 1925, ausg. 25/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Henri Louis Ricard, Frankreich (Côte-d'Or), *Behandlung von Weintrestern.* Das Trestermark wird abgepreßt u. dann durch einen Luftstrom von 80—100° Wärme getrocknet. Die getrocknete M. wird schließlich in ihre einzelnen Bestandteile (Schalen usw.) zerlegt. (**F. P. 631 824** vom 30/3. 1927, ausg. 27/12. 1927.) RÖHMER.

Hans Schnegg, Die biologische Betriebskontrolle des Brauereibetriebs. Stuttgart: F. Enke 1928. (X, 436 S.) gr. 8°. = Enkes Bibliothek f. Chemie u. Technik. Bd. 14. M. 20.—; Lw. M. 22.—.

Heinrich Zellner, Leitfaden für die Untersuchung und Beurteilung der Weinbrennprodukte: Weindestillate, Weinbrände und Weinbrand-Verschnitte. Unter techn. Mitw. von **Erich Walter.** 1. Aufl. Berlin: Verlag Chemie [Komm.: H. Haessel Komm.-Gesch., Leipzig] 1928. (68 S.) 8°. M. 3.50.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

E. Bottini, *Über die Konservierung von Kastanien in frischem Zustande.* Prakt. Verss. ergaben, daß frische Kastanien am besten mit $(CH_2)_6N_4$ konserviert werden. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1033—37. Turin.) GRIMME.

E. R. Harding, *Eigenschaften und Verwertungsmöglichkeiten einer genießbaren Reiscellulose.* Vf. befürwortet den geschützten (A. PP. 1 459 789 u. 1 547 582; C. **1925**. II. 2115) Zusatz einer aus Reishülsen durch Soda u. folgende W.-Kochung erhältlichen, gelblichen, geruch- u. geschmacklosen, ca. 1% Asche enthaltenden, hauptsächlich aus α-Cellulose neben etwas Hydratcellulose bestehenden Reiscellulose (Analyse), zu gemahlenem Reis u. anderen Nahrungsmitteln zwecks Erhöhung der Motilität des Darmes. Der Wert solcher Derbkostdiät im Kampf gegen Verstopfung, sowie deren Unschädlichkeit, wurde an einer großen Reihe junger u. älterer Versuchspersonen, wie auch an weißen Ratten erwiesen. (Ind. engin. Chem. **20**. 310—11. Pittsburgh [Pa.], Univ.) HERZOG.

A. Juliá Sauri, *Die Verwertung von Fischresten.* Übersicht über die verschiedenen Verff. zur Aufarbeitung von Resten in Fischkonservenfabriken auf Fett, Tran u. Fischmehl. (Quimica e Industria **5**. 38—41.) R. K. MÜLLER.

Giovanni Issoglio, *Nährmittel aus Eiern.* Zur eindeutigen Feststellung des Eigehalts in Nährmitteln kann nur die Best. der Lecithin-P_2O_5 herangezogen werden. Die N-Best. gibt irreführende Resultate. Färbung müßte verboten sein. Vf. fordert gesetzliche Regelung. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1023—24. Turin.) GRIMME.

R. Strohecker, *Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie.* Übersicht über die im letzten Jahr erschienenen Arbeiten. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**. 329—46.) RAKOW.

Jean Bartholomé, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dichte fester Körper. Seine Anwendung auf die Bestimmung der Mehle.* Ausführung der D.-Best. fester Körper mit einem App., der aus einer in einen engen Hals auslaufenden, mit einer Meßskala versehenen Glocke besteht, die auf einer Ni-bronzenen Scheibe sitzt. Füllen des App. mit einer bestimmten Anzahl ccm W. bis zu einer Marke. Nach Entfernung des W. wird der zu bestimmende Stoff auf die Scheibe gebracht, die Glocke wieder aufgesetzt u. wieder bis zur Marke mit W. gefüllt. Die Differenz der verbrauchten ccm W. ent-

spricht dem Vol. des Körpers, dessen Gewicht vorher festgestellt worden ist. Berechnung von D. aus Vol. u. Gewicht. Anwendung dieses Verf. zur Best. des Glutens in Mehlen. Je geringer D., desto besser ist das Gluten. (Journ. Pharmac. Belg. **10**. 319—22.) L. JOS.

Giovanni Issoglio, *Pektin und Nahrungsmittelkonserven.* Schilderung der Vorgänge bei der Geleebldg. durch Pektin, Zusammenstellung der Pektingehalte der wichtigsten Geleefrüchte u. Analysenzahlen für Handelspektine. Die Gelierung erfolgt am besten bei $p_H = 4—4,5$. Zur Best. von Pektin in Marmeladen u. Gelees löst man 25 g im doppelten Vol. W., versetzt mit 10 ccm Tanninessigsäure (15 g Gerbsäure, 20 g Eg. u. W. auf 100 ccm), Proteinnd. abfiltrieren, Filtrat mit 20 ccm 5%ig. $CuSO_4$-Lsg. fällen u. Nd. im Goochtiegel sammeln. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 1025—29. Turin.) GRIMME.

E. Renaux, *Einige Bemerkungen über die Fruchtsirupe.* Zur Prüfung der Qualität von Fruchtsirupen hält Vf. folgende Unterss. für notwendig: 1. Feststellung des Färbemittels im Falle künstlicher Färbung nach der Wollfadenmethode. 2. Feststellung der flüchtigen u. festen Antiseptica, erstere durch Dest., die letzten nach der Tropfenmethode. (Der mit W. u. HCl versetzte Sirup tropft langsam in Ä.) 3. Unters. auf Zusatz von Glucose. (Journ. Pharmac. Belg. **10**. 303—04.) L. JOSEPHY.

Ward Baking Co., New York, übert. von: **Nathan Minton Cregor**, Los Angeles, *Herstellung eines Nährmittels.* Das Verf. nach A. P. 1640193; C. **1928**. I. 2549 kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß die filtrierte Fl. einer nochmaligen Verzuckerung durch eine Malzinfusion unterworfen wird. (**A. P. 1 640 182** vom 20/8. 1924, ausg. 23/8. 1927.) RÖHMER.

Suzanne Pauline Marie Senart, Frankreich, Seine, *Masse zum Aromatisieren von Getränken und Speisen aller Art.* Die M. besteht aus einem Gemisch von Milchzucker, gewöhnlichem Zucker, Weinsäure, Citronensäure u. geeigneten Fruchtessenzen o. dgl. (**F. P. 623 865** vom 6/10. 1926, ausg. 2/7. 1927.) RÖHMER.

Alfred-Marie-Joseph Sorel, Frankreich (Somme), *Herstellung von Brot* ohne Zusatz von Sauerteig oder Hefe unter Anwendung von CO_2 als Treibmittel, die bei der Teigbereitung unter Druck u. unter Verwendung von möglichst k. mit CO_2 gesätt. W. in den Teig eingeführt wird. (**F. P. 569 990** vom 22/8. 1923, ausg. 22/4. 1924.) M. F. MÜLLER.

Anton Samuel Pollak, Wien, *Veredeln von Getreide und dessen Mahlprodukten, sowie auch von Mehlprodukten.* Das gleichmäßig u. fein verteilte Gut wird mit einem Nebel von verd. Lsgg. von H_2O_2 behandelt. Zu diesem Zweck kann man z. B. das Mehl auf ein Rüttelsieb bringen u. die H_2O_2-Lsg. durch eine Düse mittels Preßluft in den vom Rüttelsieb herabsinkenden Mehlschleier einblasen. (**Oe. P. 109 163** vom 31/7. 1926, ausg. 26/3. 1928.) RÖHMER.

Thermokept Corp., New York, übert. von: **Walter W. Willison**, Brooklyn, *Behandlung von Nahrungsmitteln, um sie verdaulicher zu machen.* Reis, Getreide, Nüsse u. dgl. bringt man in einen Behälter, in dem man durch Absaugen der Luft ein hohes Vakuum herstellt u. man dann unter Aufrechterhaltung des Vakuums eine geeignete Fl., z. B. W. oder eine NaCl-Lsg. bei einer Temp. von etwa 38° einströmen läßt. Das Vakuum wird hierauf aufgehoben, wodurch die Fl. in alle Teile des Getreides o. dgl. hineingepreßt wird u. nun die mit der Fl. gefüllte M. zwecks Verkleisterung der Stärke auf etwa 100° erhitzt. (**A. P. 1 637 068** vom 2/2. 1924, ausg. 26/7. 1927.) RÖHMER.

Hazelton S. Avery, San Juan, Porto Rico, *Beschleunigung des Reifens von Früchten.* Die Früchte werden kurz vor dem Reifwerden mit einer Mischung aus einer Ölemulsion, einer CaS-Verb. u. einem Abfallprod. von Milch bespritzt. (**A. P. 1 636 452** vom 27/11. 1925, ausg. 19/7. 1927.) RÖHMER.

Cartel Colonial, S. A., Côte-d'Ivoire, *Konservierung von Bananen und ähnlichen Früchten.* Aus entschälten Bananen gewonnener Brei wird bei sehr hohem Vakuum bei einer Temp. von 20 bis 40° so lange getrocknet, bis er den größten Teil seines natürlichen Wassergeh. verloren hat. (**F. P. 631 779** vom 2/7. 1926, ausg. 26/12. 1927.) RÖHMER.

Brogdex Co., Winter Haven, Florida, übert. von: **Ernest M. Brogden**, Santa Monica, *Masse zur Behandlung von Früchten u. dgl.* Die zur Herst. eines konservierenden Überzuges auf Früchten dienende M. besteht aus einem wachsartigen Stoff, z. B. Paraffin u. einem fl. Mineralöl, z. B. Kerosin, als Lösungsm. für das Paraffin. Die Menge des Paraffins beträgt etwa 25—75%. (**A. P. 1 628 945** vom 9/8. 1924, ausg. 17/5. 1927.) RÖHMER.

Wilhelm Loeben, Dresden, *Herstellung künstlicher Früchte u. dgl. mit eßbarem, insbesondere auch aus Schokolade bestehendem Körper*, dad. gek., daß der gegebenenfalls mit Stanniol umhüllte Kern mit einer mit Deckfarbe bedruckten Haut aus schmiegsamer Folie versehen u. diese Haut außen mit einer dünnen Schicht aus Wachs oder wachsartigem Stoff überzogen wird, wobei zur Wiedergabe der von der Grundfarbe abweichenden Tönung oder Musterung der natürlichen Frucht usw. die Außenseite der Folie oder auch die Wachsschicht mit einer Bemalung o. dgl. versehen sein kann. (**D. R. P. 455 912** Kl. 53 l vom 25/3. 1927, ausg. 11/2. 1928.) RÖHMER.

Charles Chase Mac Pherran, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Früchten oder Gemüsen.* Die Früchte o. dgl. werden zunächst auf eine zum Trocknen geeignete Temp. erhitzt u. dann der Einw. eines im Gegenstrom zu dem Trockengut durch die Trockenkammer geführten Luftstromes ausgesetzt, der beim Eintritt in die Kammer eine hohe Temp. u. einen geringen Feuchtigkeitsgrad, beim Austritt eine verhältnismäßig niedrige Temp. u. einen höheren, von der weiter vorgetrockneten M. stammenden Feuchtigkeitsgrad besitzt. Die Vorr. besteht aus einem Behälter, an dessen oberem Ende sich die Zuführungsöffnung für die Früchte befindet, unter der mehrere wagerecht untereinander liegende Transportbänder laufen. Die Früchte fallen durch den Behälter von einem Transportband auf das andere u. werden hierbei der Einw. des von unten zugeführten h. Luftstromes ausgesetzt. (**F. P. 623 866** vom 6/10. 1926, ausg. 2/7. 1927.) RÖHMER.

Otto Czadek, Lang Enzersdorf b. Wien, *Verfahren, Sojabohnen oder Sojabohnenmehl zum menschlichen Genuß geeignet zu machen.* Die Bohne oder das Mehl werden auf Platten o. dgl. unter Abzug des verdampfenden W. so lange erhitzt, bis der rauhe Bohnengeschmack verschwunden ist. (**Schwz. P. 121 554** vom 30/1. 1926, ausg. 1/7. 1927.) RÖHMER.

Walter W. Somerford, Rosslyn, Virginien, *Raffinieren von Bienenhonig.* Der Bienenhonig wird mit W. u. einem Filtermaterial, z. B. Holzkohle, vermischt u. unter Erwärmen filtriert. Die Fl. bringt man in einen Vakuumapp., in dem sie durch ein erwärmtes Rührwerk so lange erhitzt u. durchgerührt wird, bis die M. die gewünschte Konsistenz angenommen hat. Das Vakuum wird schließlich aufgehoben u. der Honig abgezogen. (**A. P. 1 636 719** vom 24/8. 1922, ausg. 26/7. 1927.) RÖHMER.

Le Saurage Français, Frankreich, Seine, *Herstellung einer Fischpaste.* Geräuchertes Seefischfleisch wird fein zerkleinert u. mit zerkleinertem geräuchertem Schweinefleisch vermischt. Nach Zusatz von Gewürzen wird die M. nochmals fein zerkleinert, gekocht u. oberflächlich eingefettet. Zwecks längerer Haltbarmachung kann man das Prod. noch in üblicher Weise in Büchsen sterilisieren. (**F. P. 623 827** vom 29/10. 1926, ausg. 1/7. 1927.) RÖHMER.

Smith Brothers, Port Washington, übert. von: **Delos H. Smith**, Port Washington, *Herstellung von Kaviar.* Fischrogen wird durch ein Sieb gedrückt, die ablaufende Fl. auf eine Temp. von etwa 83° erhitzt u. dann dem inzwischen gesalzenen festen Rückstand wieder beigemengt. Diese M. wird in Büchsen gefüllt u. bei einer Temp. von etwa 65—71° pasteurisiert. (**A. P. 1 623 601** vom 9/10. 1925, ausg. 5/4. 1927.) RÖHMER.

Merrell-Soule Co., Syracuse, New York, übert. von: **William Gree Heawley**, Syracuse, *Behandlung von Milchpulver und daraus hergestellten Produkten.* Das Verf. nach E. P. 265323; C. **1927**. I. 2953 kann auch so ausgeführt werden, daß nach dem Evakuieren der Behälter ein Gemisch von O_2 u. N_2 in die Behälter geleitet wird. (**A. P. 1 637 311** vom 29/1. 1927, ausg. 26/7. 1927.) RÖHMER.

Marius Auguste Joseph Léonidas Fernand Girault, Frankreich, Landes, *Herstellung eines Futtermittels aus Cellulose.* Holzmehl, Stroh o. dgl. wird nach Zusatz von H_2SO_4 unter Erwärmen, z. B. Einleiten von Dampf, verzuckert, worauf die H_2SO_4 durch $CaCO_3$ unter Umrühren neutralisiert wird. Man kann das Prod. direkt oder nach Zusatz von Mehl, Melasse o. dgl. verfüttern. (**F. P. 623 663** vom 25/10. 1926, ausg. 28/6. 1927.) RÖHMER.

Otto Martens, Hamburg, *Herstellung von Futtermitteln*, dad. gek., daß Molkereirückstände, z. B. Molkeneiweiß oder Milchzuckermelasse, mit Milchsäure angereichert, sodann mit eiweißhaltigen Pflanzenstoffen, wie Sojaschrot, vermischt u. getrocknet werden, worauf man das trockene Erzeugnis unter Zusatz von kohlehydratreichen Futtermitteln mit w. W. zu einem Brei anrührt u. schließlich diesen der Hefegärung unterwirft. (**D. R. P. 459 172** Kl. 53g vom 2/12. 1925, ausg. 28/4. 1928.) RÖHMER.

A. Sala e G. Besana, L'acidità del latte e la sua determinazione. Lodi: tip. succ. Wilmant. 1927. (16 S.) 8°. Estr. dalla rivista Latte e latticini. n. 2—3—4. 1927.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Francesco Occhipinti, *Über das Samenöl von Citrus Limonum.* Das fette Öl der Citronensamen ist bernsteingelb mit grünlicher Fluorescenz, charakterist. Geruch u. bitterem Geschmack, Ausbeute ca. 33%, l. in den üblichen Fettlösungsmitteln, wl. in A. u. w. Essigsäure. Beim Überschichten mit H_2SO_4 bildet sich ein gelbbrauner Ring, beim Umschütteln wird es braun u. verdickt sich. Schütteln mit k. HNO_3 gelb, beim Erwärmen orange, bei längerem Stehen nimmt die Mischung butterartige Konsistenz an. Rk. nach HAUCHECORNE: orange, nach BRULLÉ orange, beim Abkühlen fest. Kennzahlen des Öles: $D.^{15}$ 0,922, E. —6°, n_D^{-20} = 70,8, TORTELLI-Zahl 83°, SZ. 21,1, VZ. 194,6, EZ. 173,5, Jodzahl 103,5, HEHNER-Zahl 94,5—95, REICHERT-MEISZL-Zahl 0,5. Unverseifbares 0,5, Trockenkraft (LIVACHE) 5%; Kennzahlen der Fettsäuren: F. 41,5°, SZ. 202,0, Acetyl-SZ. 191,3, AZ. 33,0, Jodzahl 114,0. Mittleres Mol.-Gew. 277,7. Die Fettsäuren bestehen zu ca. 25% aus festen Säuren (30% Stearin-, 70% Palmitinsäure) u. 75% fl. Säuren (Öl- u. Linolsäure). Verwendung als Seifenöl u. zu techn. Zwecken. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 945—50. Palermo.) GRIMME.

Felix Fritz, *Die Streitfragen um den Leinölschleim.* In der ausführlichen Darst. werden erörtert: Das Auftreten des Leinölschleims unter verschiedenen Bedingungen, seine chem. Zus. bzw. Identität mit dem Schleim der Leinsamen, seine Schädlichkeit bei der Verwendung des Leinöls u. zahlreiche Verff. zu seiner Abscheidung. (Farbe u. Lack **1928**. 59—60. 70—71. 82—85. Berlin.) BARZ.

Herbert Joyce, *Fehler bei der Herstellung von Rasiercreme.* Zusammenstellung über die Auswahl u. über die Berechnung der zur Herst. von Rasiercremes nötigen Materialien. (Seifensieder-Ztg. **55**. 143—44.) SCHWARZKOPF.

B. M. Margosches, Karl Fuchs und **Walter Ruzicka**, *Zur Kenntnis des Sättigungsvermögens der Harzsäuren.* III. (II. vgl. C. **1927**. I. 3157.) Zur Unterstützung ihrer Ansicht über die Bldg. der „Plussäure" bei Best. der Jodzahl der Abietinsäure nach der Jodzahlschnellmethode bestimmen die Vff. die Jodzahl u. die „Plussäure" von d- u. l-Pinen. Sie finden bei d-Pinen Jodzahl = 373; 36% Plussäure, bei l-Pinen Jodzahl = 251; 18% Plussäure; sie weisen auf das gleiche Verh. der Abietinsäure hin u. ziehen daraus Schlüsse auf deren Konst. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34** [1927]. 215. Berlin.) WITTKA.

S. Fachini, *Die Probleme raffinierter Sulfuröle.* Besprechung der Methoden zum Nachweis von *Sansaöl* (mit CS_2 aus Olivenpreßrückständen extrahiertes Öl). Die Rk. von SACCARDI, basierend auf dem S-Gehalt, ist nicht eindeutig, da sie auch mit gewissen Cruciferenölen eintritt. Der exakte Nachweis müßte sich auf gel. Farbstoffe stützen. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 936—40. Mailand.) GRIMME.

M. Dittmer, *Über die Zusammensetzung normaler Oleine. Eine kritische Betrachtung über die Anwendbarkeit der Rhodanometrie in der Oleinanalyse.* Durch Vergleich der Analysenergebnisse eines garantiert reinen Oleins mit den entsprechenden KAUFMANNschen Rhodanzahlen, fällt Vf. auf, daß der Geh. an gesätt. Fettsäuren u. der Linolsäuregeh. nach KAUFMANN im Widerspruch steht zu der MACKEY-Zahl u. der Verharzungsprobe. Durch weiteren Vergleich der Kennzahlen von Olivenöl u. Olein ergäbe sich, daß die reine Olivenölfettsäure das beste Olein sein müßte, wenn die KAUFMANNschen Zahlen richtig wären. Durch die entsprechenden analyt. Unterss. bringt Vf. den Beweis, daß die Rhodanzahl bei Oleinen keine Geltung hat, da die Differenzen zwischen Rhodanzahl u. Jodzahl sehr groß sind. Durch Abtrennung der festen Fettsäuren u. durch die nähere Unters. der neutralen u. unverseifbaren Bestandteile gewinnt Vf. das Ergebnis, daß in einem n. Olein nicht mehr als 3—4% gesätt. Fettsäuren u. nicht mehr als 1—2% Linolsäure vorhanden ist. Außerdem ist je nach Art der Azidifikation u. Dest. ein mehr oder weniger hoher Geh. an Isoölsäure vorhanden. Diese Resultate stehen aber im stärksten Widerspruch zu den KAUFMANNschen Ergebnissen. Vf. ist nicht in der Lage, diese Differenzen aufklären zu können, er vermutet, daß auch das Unverseifbare die Rhodanzahl beeinträchtige. (Seifensieder-Ztg. **55**. 141—43. 150—51.) SCHWARZKOPF.

S. Fachini und **G. Dorta**, *Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl.* Nach einer krit.

Besprechung des einschlägigen Schrifttums empfehlen Vff. folgende Methode: Aus 20—30 g Öl scheidet man nach dem Verseifen die Fettsäuren ab, wäscht sie mineralsäurefrei u. filtriert sie warm. 5 g im 150 ccm-Kolben in 50 ccm Aceton (Kp. 56—57°) gel., bei genau 20° 10 ccm $^1/_{10}$-n. wss. KOH zugeben u. auf gleicher Temp. halten. Bei Ggw. von ca. 10% Erdnußöl entsteht sofort eine Trübung, bald darauf ein Nd., welcher abfiltriert, mit wenig W.-freiem Aceton gewaschen u. in wenig w. W. gel. wird. Alkali titrieren mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 gegen Methylorange, zugeben von neutraler Mischung von Ä. + A. u. Fettsäuren titrieren mit $^1/_{10}$-n. KOH gegen Phenolphthalein. Aus der gefundenen SZ. läßt sich der Gehalt an Erdnußöl berechnen. Man kann auch die Lsg. des Nd. durch verd. HCl zers., mit Ä. ausschütteln u. Arachin- + Lignocerinsäure wägen. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 941—44. Mailand.) GRIMME.

H. Th. Böhme A.-G., Chemnitz, *Sulfonierung von Fetten, Ölen und deren Säuren.* Zu den Reff. nach E. PP. 261385 u. 263117 (C. **1928**. I. 606) ist nachzutragen, daß die durch Sulfonieren in Ggw. nicht wss. organ. Säuren der aliphat. oder aromat. Reihe, deren Anhydriden oder Chloriden, vorzugsweise Eg., Essigsäureanhydrid oder $CH_3CO \cdot Cl$, erhältlichen Prodd. gegen Säuren wesentlich beständiger sind als die in üblicher Weise gewonnenen Sulfofettsäuren. Auch die Beständigkeit gegen Ca- u. Mg-Salze ist erheblich gesteigert. (**Oe. P. 109176** vom 8/11. 1926, ausg. 26/3. 1928. D. Priorr. 11/11. u. 16/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

A. Ehrenreich, London, *Extraktion und Reinigung von Lebertran*, insbesondere von Haifischen. Die Leber wird durch Auspressen oder mittels direktem Wasserdampf zum größten Teil von Öl befreit, u. die Rückstände werden mit einem organ. Lösungsm., wie Bzn. oder $CHCl = CCl_2$, extrahiert. Das Rohöl wird durch Infusorienerde oder gefällte SiO_2 filtriert u. zunächst durch Dest. mit Wasserdampf im Vakuum u. dann durch Zusatz von 2—3% Kalk oder Ba-Hydrat, die durch Einleiten von CO_2 ausgefällt werden, ein Teil der Geruchsstoffe entfernt, während der Rest der Geruchsträger durch Behandlung des Trans mit H_2 bei ca. 5 at. Druck zerstört wird. Der Tran ist bei —15° fl. u. dient zur Herst. von Nahrungsmitteln u. pharmazeut. Prodd. In gleicher Weise können auch die Fette von Reptilien, Schildkröten u. Seetieren behandelt werden. (**E. P. 284657** vom 2/2. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 2/2. 1927.) M. F. MÜ.

Gérard Laporte, Frankreich, *Herstellung von Seife* in einem einzigen Arbeitsgang. Eine Lsg. von 5—7 kg Ätznatron in 35 kg W., 5 kg Na_2CO_3 in 10 kg W. wird miteinander gemischt u. langsam in 60 kg sd. *Kokosöl* gegeben u. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 5 kg gepulvertem *Kolophonium* u. einer Lsg. von 5 kg NaCl in 25 kg W. wird die M. 20 Min. lang gekocht u. in Formen gegossen. (**F. P. 577923** vom 18/2. 1924, ausg. 12/9. 1924.) M. F. MÜLLER.

Pine Institute of America, Jacksonville (Florida), übert. von: **Carl C. Kesler**, Pittsburgh (Pennsylvanien), *Herstellung von Harzseifen* aus natürlichem *Harz*, das reich an *Abietinsäure* ist. Das Harz wird zunächst durch Erhitzen auf 300° oder durch Einleiten von HCl-Gas in das geschmolzene Harz isomerisiert u. dann in einem Lösungsm., wie A., $CH_3 \cdot OH$ oder einem anderen Alkohol, gel. u. mit Natronlauge oder einem anderen Alkali unter Erwärmen verrührt, wobei saures abietinsaures Alkali ausfällt, das in einer Filterpresse von der Harzlsg. befreit wird u. das nach dem Auswaschen des anhaftenden Harzes mit einem Lösungsm. zu der Fettsäure, die zur Herst. von Seife dient, zugesetzt wird. Durch Zers. des sauren Alkalisalzes mit HCl wird reine *Abietinsäure* erhalten. Das vom Lösungsm. befreite neutrale Harz dient zur Herst. von Lacken. (**A. P. 1663764** vom 30/7. 1925, ausg. 27/3. 1928.) M. F. M.

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

Justin Hausner, *Ein Streifzug durch kolloidchemisches Gebiet.* Die Tatsachen der Kolloidchemie sind besprochen, besonders soweit sie bei der Textilveredlung in Betracht kommen. (Ztschr. ges. Textilind. **31**. 310—13.) SÜVERN.

Ryuji Yamamoto, *Über die Nutzbarmachung der „Kaoliang"-Stengel. I. Die Behandlung der Stengel durch Sodalösung und der Einfluß der Vorbehandlung auf diesen Prozeß.* Eins der Haupterzeugnisse der Mandschurei ist „Kaoliang". Da man früher annahm, daß die Verarbeitung sehr umständlich u. die nach dem Sodaprozeß gewonnene

Pülpe schwer gebleicht werden könne, hat Vf. vorher mit h. W. behandelt u. so nach dem Sodaaufschluß eine gut zu bleichende Pülpe erhalten. — Die Gestalt der Fasern wechselte stark in den verschiedenen Stengelteilen, aber es konnten durchschnittlich Fasern von der Länge 0,726—2,235 mm u. dem Durchmesser 0,009—0,014 mm gemessen werden. In einer Tabelle werden die Bestandteile u. chem. Konstanten von „Kaoliang" angegeben. Die Rinde ergab beim Sodaprozeß die beste Pülpe. Die Schwierigkeit des Bleichens der Sodapülpe besteht in der Anwesenheit gewisser schwer zu bleichender Substanzen, die durch den Sodaprozeß aus den l. Kohlehydraten gebildet werden. Daher muß man „Kaoliang" zuvor mit h. W. behandeln, um die l. Kohlehydrate so weit als möglich zu entfernen. Das Rohmaterial wurde in einem verschlossenen Kessel mit der 10-fachen Menge W. bei 100—120° 30—40 Min. erhitzt u. dann durch Filtrieren u. Abpressen vom W. befreit. Der Verlust an organ. Substanzen betrug dabei 11,2%, an Asche 56,7% u. 95,7% an reduzierenden Bestandteilen, Cellulose blieb unverändert. — Beim Sodaprozeß wurde Ätznatron verwendet u. 12% Rohmaterial, Temp. 130—140° u. Kochdauer 3—4 Stdn. Ausbeute an ungebleichter Pülpe betrug 46% des Ausgangsmaterials. Die schwach braun gefärbte Pülpe konnte mit 2,97% akt. Chlor gebleicht werden, Ausbeute 36%. Vf. schließt aus diesen Ergebnissen, daß für 100 Teile Rohmaterial der Verbrauch an Ätznatron auf 4% u. der von akt. Chlor auf 5,8% herabgedrückt werden kann. (Cellulose Industry **4**. Nr. 3. 9—10. Dairen, Centrallaboratorium der Süd-Mandschurischen Eisenbahnges.) Micheel.

Fred. Grove-Palmer, *Der „Mehltau"-Effekt auf Seide. Seidenläuse oder Scheuermarken. Ihre Ursache und Verbesserung.* Die hier u. da in Seidenstoffen sich zeigenden haarigen Stellen weißlicher Fasern, die besonders in dunkel gefärbten Stücken auftreten, werden auf mechan. Einflüsse zurückgeführt. Der Fehler kann vermieden werden, wenn die Kette vor dem Weben mit Tragasolgummi geschlichtet wird. Das Abkochen muß möglichst vorsichtig erfolgen, es muß vermieden werden, daß die einzelnen Stofflagen sich aufeinander reiben. Arbeiten auf dem Sternreifen ist empfehlenswert. Die haarigen Stellen lassen sich durch näher beschriebenes Mangeln bessern. (Amer. Dyestuff Reporter **17**. 171—74.) Süvern.

Rudolf Lorenz, *Die zukünftige Rohstoffversorgung der Papierindustrie und die Hölzer des westafrikanischen Urwaldes.* Die raschwachsende Murrayskiefer (Pinus Murrayana Balf., lodgepole pine) läßt sich nach dem Sulfitverf. mit guter Ausbeute aufschließen. Mikrophotographien aus westafrikan. Hölzern gewonnener Zellstoffe sind beigefügt. (Zellstoff u. Papier **8**. 209—16. Tharandt.) Süvern.

E. Liebeherr, *Die Verarbeitung von Altpapier.* Das Auflösen in einem gewöhnlichen Mahlholländer, bei dem die Mahlwalze u. das Grundwerk durch einen eingebauten Rechen geschützt ist, ist erläutert. (Wchbl. Papierfabr. **59**. 399—400. Zagreb.) Sü.

H. Fay, *Versuche mit Voltolgleitöl.* Mitteilungen von Versuchsergebnissen einer Papierfabrik. (Zellstoff u. Papier **8**. 223—24.) Süvern.

Fritz Hoyer, *Über Packpapier.* Angaben über die verschiedenen Arten solcher Papiere, Ausgangsstoffe u. Anwendung. (Čechoslovak. Papier-Ztg. **8**. Nr 6. 1—3. Nr. 7. 3—5. Cöthen.) Süvern.

Fritz Hoyer, *Kabelpapiere, ihre Eigenschaften und Herstellung.* (Čechoslovak. Papier-Ztg. **8**. Nr. 4. 1—3. Nr. 5. 1—3. — C. **1928**. I. 1731.) Süvern.

G. Dalén und **P. Wilke**, *Die Ermittlung der Lichtechtheit farbiger Papiere durch Belichtung mit der Quarz-Quecksilberlampe.* (Zellstoff u. Papier **8**. 217—20. Dahlem. — C. **1928**. I. 2473.) Süvern.

G. Dupont, *Der Stand unserer Kenntnisse über die Chemie des Lignins.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1928**. I. 1646.) Zusammenfassender Überblick über die industriellen Verwendungsgebiete der *Ligni*nstoffe unter Berücksichtigung der Holzverzuckerung, der Zellstoffabrikation u. der Verwertung der Zellstoffablaugen. (Chim. et Ind. **19**. 407 bis 416.) Siebert.

W. Schmid, *Neue Verfahren der Stoffaufbereitung in der Zellstoffindustrie.* Das Arbeiten mit der Schneckenpresse u. der Stangenmühle ist näher erläutert. (Čechoslovak. Papier-Ztg. **8**. Nr. 13. 1—3.) Süvern.

—, *Cellophane.* Es wird die Herst. des Cellophans, einer Celluloschydratfolie, aus Viscoselsgg. durch Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl in der Fabrik Thaon (Frankreich) beschrieben. Es werden so Filme bis zu 2 km Länge u. 0,2—1 mm Dicke erzeugt. Auf Grund der französ. Lizenzen u. des D. R. P. 237 152 stellt die Firma Kalle & Co., Biebrich, Cellophan als Packmaterial her. (Chem.-Ztg. **52**. 366—67.) Berlitzer.

Abel Caille, *Untersuchungen über die Hygroskopizität der Celluloseester.* Vf. bestimmt die Feuchtigkeit von *Nitrocellulosen* in Abhängigkeit von ihrem Geh. an H_2SO_4. Der Feuchtigkeitsgeh. ist abhängig von dem Gesamtgeh. der Nitrocellulosen an H_2SO_4; je geringer dieser ist, um so geringer ist die Feuchtigkeit. Eine Neutralisierung der Sulfogruppen durch Waschen der Nitrocellulose mit Ca-haltigem W. hat keinerlei Einfluß auf den W.-Geh. des getrockneten Prod. Eine durch 10-std. Kochen mit dest. W. bei 4-maligem W.-Wechsel stabilisierte Nitrocellulose von einem Gesamtgeh. an H_2SO_4 von 0,8 g im Kilo zeigte nach dem Trocknen einen Feuchtigkeitsgeh. von 3,9% gegenüber 6,1% bei solchen, die 13 g H_2SO_4 je Kilo enthielten. Vf. stellt eine direkte Beziehung zwischen dem Geh. der Celluloseester an H_2SO_4 u. ihrer Aufnahme von H_2O oder bas. Farbstoffen fest. Analoge Verss. bei *Pergamentpapieren* ergaben die gleiche Abhängigkeit des W.-Geh. von dem Geh. an Gesamt-H_2SO_4. — Unterss. von Lsgg. von *Acetylcellulosen* in *Aceton* ergaben, daß der in Aceton unl. Teil stets einen niedrigeren H_2SO_4-Geh. als das Ausgangsmaterial hatte. Ferner besaßen die Acetate mit höherem Geh. an neutralisierter H_2SO_4 eine größere Löslichkeit u. Viscosität. Die Viscosität der Celluloseacetate scheint mit steigendem Geh. an Gesamt-H_2SO_4 abzunehmen. — Fraktionierte Fällungsverss. ergaben die Möglichkeit, Celluloseacetat aus Acetonlsgg. mittels W. fast beliebig zu fraktionieren; es existieren Acetate, die selbst in 50%ig. wss. Acetonlsgg. noch l. sind. (Chim. et Ind. **19.** 402—06. Rouen.) Siebert.

F. Stein, *Das Verhalten der Kunstseide bei der Gewebebildung.* Es wird untersucht, in welcher Weise das Kunstseidematerial reagiert, wenn ihm durch die Wirkungsweise des Webstuhls u. seiner Vorrichtungen die Gestalt eines tuchbindigen Gewebes aufgezwungen werden soll. Das Arbeiten mit dem Einbindungsprüfapp. nach D.Gebr.M. 992 156 ist beschrieben. (Kunstseide **10.** 121—24. 164—66. 211—13. Krefeld.) Süvern.

Felix Fritz, *Torfmehl als Ersatz für Korkmehl bei der Linoleumfabrikation.* Gereinigtes, gut trockenes Torfmehl ist zur Linoleumbereitung sehr geeignet. Ein gutes Mischungsverhältnis für Torflinoleum ist 25 kg Torfmehl, 19—20 kg Linoleumzement u. 12—14 kg Ocker. (Kunststoffe **18.** 62. Berlin.) Barz.

Draugd, *Die Reaktionen zum Nachweis mercerisierter Fasern.* Besprechung der in der Literatur bekannt gewordenen Rkk. (Ztschr. ges. Textilind. **31.** 275—77.) Sü.

Emil Gminder, Reutlingen, *Verfahren und Vorrichtung zur Trockengewinnung von Bastrohwirrfasern in einem Arbeitsgange*, 1. dad. gek., daß die Bastfaserstengel erst gebrochen, dann gleichzeitig mit dem zur Entholzung stattfindenden Kämmen auf bestimmte Größtlänge geschnitten u. unter Umständen noch nachgereinigt werden. — Ein weiterer Anspruch betrifft eine Vorr. zur Ausführung des Verf. (**D. R. P. 456 826** Kl. 29 a vom 20/12. 1925, ausg. 2/3. 1928.) Kausch.

Emil Gminder, Reutlingen, *Verfahren und Vorrichtung zur Vorbereitung von Faserstengeln und Halmen für die Verarbeitung auf Walzenstreckwerken* nach D. R. P. 454 385, 1. dad. gek., daß nach Zerteilung der faserhaltigen Stengel die Teilstücke getrennt voneinander in Gruppen abgeführt u. von diesen die für die Fasergewinnung tauglichen gebrochen u. durch Schlagen oder einen ähnlichen gleichwertigen Arbeitsvorgang aufgelöst u. von Unreinigkeiten befreit werden. — Weitere 3 Ansprüche betreffen Vorr. zur Ausführung des Verf. (**D. R. P. 457 325** Kl. 29a vom 25/3. 1926, ausg. 14/3. 1926. **Zus. zu D. R. P. 454 385.**) Kausch.

Emilio Crespi und **Marius Paul Otto**, Seine, Frankreich, *Bleichen der Faser mit Ozon.* Die rohe Faser wird im geschlossenen Gefäß 7 Stdn. bei 3 at mit einer 6%ig. NaOH, die 1% sulforicinusölsaures Na enthält, erhitzt, gewaschen, mit verd. HCl oder Oxalsäure behandelt, gewaschen u. dann feucht in die Ozonkammern gebracht; zum Bleichen verwendet man 4,5 g—9 g Ozon auf 1 cbm Luft. (**F. P. 622 646** vom 2/2. 1926, ausg. 2/6. 1927.) Franz.

Heberlein & Co. Akt.-Ges., Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Erzeugung von wollähnlichen Effekten auf der pflanzlichen Faser.* Man behandelt ein Gewebe aus pflanzlicher Rohfaser, die noch die inkrustierenden Bestandteile enthält, mit Mercerisierlauge bei erhöhter Temp. Man behandelt ein Gewebe aus Rohbaumwolle mit NaOH von 30° Bé 5 Min. bei 40°; es tritt ein starkes Schrumpfen ein, nach dem Waschen u. Trocknen erhält die Baumwolle ein wollähnliches Aussehen. (**E. P. 284 686** vom 4/10. 1927, ausg. 28/3. 1928. Prior. 4/2. 1927. **Zus. zu E. P. 276 352; C. 1927. II. 2788.**) Franz.

Farb- & Gerbstoffwerke G. Flesch, übert. von: **H. Glesch**, Frankfurt a. M., *Netzmittel.* Man verwendet die hoch sulfonierten Öle, wie die *Schwefelsäureester* der *Dioxystearinsäure* (Grün u. Woldenberg, C. **1909.** 1749) mit einem Geh. von 6 u. mehr %

organischer gebundener H_2SO_4. Das Mittel kann als Zusatz zu Reinigungs- u. Waschmitteln, verteilend wirkenden Stoffen, Emulgierungsmitteln verwendet werden; bei der Behandlung von Faserstoffen mit konz. Säuren, Alkalien, Salzlsgg. erleichtert ein Zusatz der Sulfosäuren das Netzen u. Eindringen, Türkischrotöl u. ähnliche sulfonierte Öle werden hierbei ausgesalzen. Man kann die hochsulfonierten Öle allein oder in Mischung mit aliphat., aromat. oder hydroaromat. KW-stoffen, Alkoholen, Estern, Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen usw. verwenden. (**E. P. 284 249** vom 4/8. 1927, Auszug veröff. 21/3. 1928. Prior. 26/1. 1927.) FRANZ.

H. Mathers, Leicester, *Steifen von Gewebe.* Lose verfilzte Faser wird mit Celluloidlsg. getränkt u. zur Verstärkung zwischen zwei Lagen Papier, Gewebe usw. gelegt; zum Gebrauch wird es in Celluloidlsg. gebracht u. aufgeklebt. (**E. P. 284 375** vom 20/10. 1926, ausg. 23/2. 1928.) FRANZ.

B. G. Textilwerke Ges. und **H. Strobl**, Berlin-Tempelhof, *Gasdichte Gewebe für Ballone usw.* Man überzieht das Gewebe mit einer Mischung aus *Viscose, Gelatine* u. einem hygroskop. Weichhaltungsmittel, wie *Glycerin*; man verwendet mehrere Überzüge, der erste Überzug enthält einen höheren Anteil an Gelatine, der zweite einen höheren Anteil an Viscose, während der äußere Überzug wieder weniger Viscose enthält; das Gewebe kann vorher wasserdicht gemacht werden. (**E. P. 284 584** vom 30/1. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 29/1. 1927.) FRANZ.

Carl Klingspor, Deutschland, *Herstellung eines wasserfesten und unlöslichen Schmirgelpapiers*, ausgehend von einem wasserdichten Papier, das z. B. durch Zusatz von Wachs, Stearin o. dgl. erhalten wird, oder von Pergamentpapier. Das Papier wird zunächst durch Eintauchen in Glycerin u. Trocknen weich gemacht u. dann in eine Leimlsg. getaucht, die aus dem Gemisch einer Lsg. aus 10 kg *Haut-* oder *Knochenleim* in 40 kg W. u. einer Lsg. aus 0,75 *Phenolformaldehydharz* in 1,5 kg 94%ig. A. besteht; dem Gemisch werden noch 0,25 kg *Glycerin* zugesetzt. Mittels des *Leimes* werden dann die Schmirgelsubstanzen auf dem Papier fixiert u. nachher wird nochmals eine Leimschicht aufgetragen, der zweckmäßig etwas *Leinöl* zugesetzt ist. Das Papier wird zunächst bei 30° getrocknet u. die Temp. innerhalb 36 Stdn. auf 140° gesteigert. Das *Schmirgelpapier* ist sehr weich. (**F. P. 636 348** vom 2/6. 1927, ausg. 6/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Cellulose et Papiers (Soc. de Recherches et d'Applications), Frankreich, *Herstellung einer Zellstoffmasse* durch kontinuierliche Behandlung von *Stroh* etc. mit *Alkalilauge* in einem Kocher, der im Innern mit einem offenen zylindr. Einsatz versehen ist, in dem während des Kochens die M. mittels eines Rührers, einer Schnecke oder Pumpe aufwärts bewegt wird, um dann in dem äußeren Raum wieder abwärts zu fließen. Durch diese Kreislaufbewegung der M. in dem Kocher findet eine schnellere u. bessere Aufarbeitung des Rohprod. statt. (**F. P. 569 492** vom 26/10. 1922, ausg. 12/4. 1924.) M. F. MÜLLER.

Aceta Ges., Berlin-Lichtenberg, *Kunstseide.* Die Vertikalzellen für das Trockenspinnen der Kunstseide nach unten, werden in 2 Teile geteilt durch eine horizontale Wand, in der eine beschränkte Öffnung für den Durchlaß der Fäden aus der oberen in die untere Abteilung ist. Die aufsteigenden w. Luftströme werden unabhängig von einander durch regelbare Leitungen abgesaugt. (**E. P. 286 608** vom 5/3. 1928, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 3/3. 1927.) KAUSCH.

Kurt Grunert, Turin, *Kunstseidefäden*, insbesondere aus Kupferammoniumcelluloselsgg. unter Ausziehen. Man zwingt die Lsg. beim Verlassen des Spinnapp. in einen Spinntunnel mit einer Fällfl. einzuströmen. Die Ausströmungsgeschwindigkeit der Fällsg. wird durch Gegenwrkg. einer zweiten Fl. geregelt. (**A. P. 1 665 453** vom 4/10. 1926, ausg. 10/4. 1928. D. Prior. 8/10. 1925.) KAUSCH.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Feinstfädige Viscoseseide* unter Verwendung schwefelsaurer, gegebenenfalls Salze enthaltender Fällbäder, deren Geh. an freier Säure erheblich über dem bisher üblichen, dem Reifegrad der jeweils benutzten Viscose entsprechenden Säuregeh. liegt, u. unter Regelung der Viscosezufuhr derart, daß die Viscose in einer dem gewünschten Fadentiter entsprechenden Menge durch Düsenöffnungen bisher üblichen Durchmessers versponnen wird, gek. durch den Zusatz der bei der Hydrolyse cellulosehaltiger Stoffe mit Mineralsäure entstehenden Hydrolysierungsprodd. zum Spinnbade. (**D. R. P. 458 790** Kl. 29 b vom 9/8. 1919, ausg. 16/4. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Hohmann**, Delitzsch, Halle und **Alfred Friederich**, Dessau), *Naßbehandeln auf Spulen befindlicher Kunstfäden* unter Benutzung der Schleuderkraft, dad. gek., daß die Behandlungsfl.

in den freien Innenraum einer frei umlaufenden Spule (Kunstseidenspinnspule) eingeleitet wird u. die Wicklung unter alleiniger Wrkg. der Schleuderkraft durchdringt. (**D. R. P. 456 190** Kl. 29 a vom 1/12. 1923, ausg. 16/2. 1928.) KAUSCH.

Henry Dreyfus, London, *Behandeln von Celluloseestern.* Bei dem Verf. des E. P. 281 084 kann man als Quellungsmittel *Alkaliisothiocyanate, -cyanate, -isocyanate, NH_3, Harnstoff, Thioharnstoff, Thiourethane, Guanidine* oder ihre *Alkyl-* oder *Arylsubstitutionsprodukte* oder Mischungen der genannten Verbb. verwenden. (**E. P. 284 798** vom 12/11. 1926, ausg. 1/3. 1928. Zus. zu **E. P. 281 084**; **C. 1928. I. 1732.**) FRANZ.

Leo Ledermann, Richard Koch und **Georg Küpker**, Deutschland, *Plastische Masse.* Man vermischt tier. Leim mit pflanzlichem Leim u. einem durch Verseifen von Harz gewonnenen Harzleim, gießt zu Platten usw., trocknet u. härtet durch Behandeln mit Lsgg. von Hexamethylentetramin, CH_2O, Al- oder Cr-Salzen. Den Mischungen kann man noch Emulsionen von Celluloid, Harz usw. in einem nichtwäßrigen Lösungsm., wie Amylacetat usw. zusetzen. (**F. P. 629 886** vom 26/2. 1927, ausg. 18/11. 1927.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Decio Vita, *Die Kohlen des Saarbeckens.* I. Bericht über umfassende Unterss. In zahlreichen Tabellen die Analysenwerte betreffend Gehalt an W., flüchtige Bestandteile, Asche, gebundenem C, Heizwert, S u. elementare Zus. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 638—55. Rom.) GRIMME.

C. Padovani und **S. Schiavi**, *Untersuchung über die Schwefelbestandteile von sardischen und istrischen Ligniten.* Zur Best. der verschiedenen Bindungsformen des S benutzen Vff. folgende Methoden: I. Sulfatschwefel. 5 g feingepulverten Lignit mit 300 ccm 3%ig. HCl 40 Stdn. im Thermostaten von 60° digerieren. Im Filtrat bestimmt man S durch Fällung mit $BaCl_2$, Fe nach Red. mit $SnCl_2$ maßanalyt. mit $KMnO_4$. — II. Pyritschwefel. 1 g mit 80 ccm HNO_3 (D. 1,12) 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen lassen. Filtrat zur Trockne verdampfen u. mit HCl aufnehmen Best. von S u. Fe wie oben. Vom Resultat die Werte von I. abziehen. — III. Organ. Schwefel. Rückstand von II. mehrmals mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen. Rückstand mit konz. NH_3 aufnehmen, Filtrat zur Trockne verdampfen. Rückstand mit Eskamischung (2 Teile MgO + 1 Teil calc. Soda) gemischt, in Muffel weiß brennen, in HNO_3 + Bromwasser gel., sd. mit $BaCl_2$ fällen. — IV. Abdestillierbarer (verbrennbarer) Schwefel. Verbrennen einer kleinen Probe im Rohr bei ca. 1000° im elektr. Ofen unter Durchleiten von N, Gas durchleiten durch ein LUNGE-MAYER-Rohr durch saure Zinkacetatlsg. oder n-Jodlsg. — In zahlreichen Tabellen finden sich Angaben über die elementare Zus. der untersuchten Lignite u. die Verteilung des S. Der organ. gebundene S überwiegt. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 609—24. Bologna.) GRIMME.

W. K. Lewis und **Per K. Frolich**, *Methanolsynthese aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff.* Die nach der Gleichung: $CO + 2\,H_2 = CH_3OH + 24\,685$ cal. vor sich gehende Synthese von CH_3OH wurde auf Grund thermodynam. Überlegungen unter einem mehrere Hundert Atmosphären betragenden Druck durchgeführt bei Tempp. zwischen 300—350° in Gegenwart eines aus 36% ZnO, 44% CuO u. 20% Al_2O_3 bestehenden, durch Fällung der bzgl. Nitrate bei 85° mit NH_3 erhältlichen, auf einer Cu-Unterlage (wegen der Wärmeableitung) aufgebrachten Katalysators mittlerer Aktivität. Gearbeitet wurde in elektr. geheizten, innen verkupferten, mit Thermoelement versehenen Cr-V-Stahlgefäßen (Diagramm). Das Studium der Variation der verschiedenen Faktoren ergab folgendes: Die CH_3OH-Ausbeute, die anscheinend eine lineare Funktion der Geschwindigkeit des Gasdurchganges ist, nimmt ab mit steigender Temp., die prozentuelle Umsetzung des CO fällt mit Steigerung der Gasgeschwindigkeit, die Wirksamkeit des Katalysators mit steigender Temp. (fortschreitende Entwässerung des Al_2O_3-Hydrats?). Die prozentuelle Umsetzung steigt erheblich mit wachsendem Druck (bei konstanter Temp. u. konstantem Gasfluß). Der unter den optimalen Bedingungen (204 at) erhaltene CH_3OH ist sehr rein (99—100%). Nebenrkk., die zu CH_4, CO_2 u. W. führen, sind unter optimalen Bedingungen kaum zu beobachten. Der verwendete Katalysator erleidet merkliche Abnahme seiner Aktivität durch Vergiftung, z. B. durch die S-Verbb. des aus HCO_2H u. H_2SO_4 gewonnenen CO. Durch serienweise Anordnung mehrerer Rk.-Kammern ist es jedoch möglich, die Gifte auf dem Katalysator der 1. Kammer abzulagern u. so das Kontaktmaterial der folgenden Kammern zu

chützen. (Tabellen u. Kurven.) (Ind. engin. Chem. **20**. 285—90. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) HERZOG.

R. M. Conner und **F. E. Vandaveer**, *Prüfungslaboratorium der „American Gas Association", seine Ziele und Arbeiten.* Vff. berichten über die Tätigkeit des von der „American Gas Association" im Jahre 1925 gegründeten Prüfungslaboratorium für Gasapparate jeglicher Art. Von den App. wird eine vollständige oder fast vollkommene Verbrennung des Heizgases verlangt. Bei Raumerhitzern wird bei n. Zufuhr von O_2 eine Konz. von 0,02%, bei eingeschränkter Zufuhr an O_2 eine solche von 0,05% CO in den luftfreien Prodd. der Verbrennung, bei Wassererhitzern, Kochern etc. von 0,04% CO zugelassen. Zur Best. des *CO* dienen 2 App., der J_2O_5-App., der auf der durch CO bewirkten Freimachung von J u. dessen Best. nach Sublimation in KJ-Lsg. durch Titration mit 0,001-n. $Na_2S_2O_3$ beruht, sowie der Wärmeleitfähigkeitsapp., beruhend auf der selektiven Verbrennung von CO im Verbrennungsgas mit dem Katalysator Hopcalite (inniges Gemenge von MnO_2 u. CuO) bei 100°, Übertragung der Verbrennungswärme auf ein Thermoelement u. Messung der entsprechenden elektromotor. Kraft mit einem auf % CO geaichten Potentiometer mit einer Genauigkeit von 0,002%. Abbildungen.) (Ind. engin. Chem. **20**. 307—10. Cleveland [Ohio].) HERZOG.

C. Padovani und **I. Mutti**, *Beitrag zur Kenntnis der Gewinnung von Stickstoff aus Brennstoffen.* Besprechung des einschlägigen Schrifttums. In eigenen Verss. haben Vff. den Einfluß von CaO, NaCl u. $CaCl_2$ auf die N-Ausbeute bei der Erhitzung studiert. Erhöhung der Temp. über 1000° führt zur Bldg. von unzers. C-N-Verbb. Zusatz von NaCl ist ohne Einfluß auf den N-Gehalt des Kokses, CaO u. $CaCl_2$ erhöhen ihn merklich. Entsprechend fällt der NH_3-Gehalt im wss. Destillat. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 625—37. Bologna.) GRIMME.

Tadeusz Kuczyński, *Zur Kenntnis der natürlichen Rohölemulsionen von Boryslaw und Tustanowice.* III. (Vgl. C. **1928**. I. 2221.) Die Leitfähigkeit des reinen Rohöls von BORYSLAW-TUSTANOWICE beträgt bei 50° $1,4 \cdot 10^{-9}\ \Omega^{-1}$ u. ist innerhalb 100—600 V von der Spannung unabhängig. Die Leitfähigkeit der Emulsion ist bei niedrigen Spannungen kleiner, bei höheren größer; dabei ist bei hochprozentigen Emulsionen die Stromstärke der Stromleitung proportional. Es wurde für hochprozentige Emulsionen eine Detektorwrkg. festgestellt, die rasch abklang. (Przemysl Chemiczny **9** [1927]. 605—14.) WAJZER.

B. Melis, *Die Umwandlung der Fette in Kohlenwasserstoffe.* In der 1. Mitt. (vgl. C. **1925**. II. 504) ist über die trockene Dest. der Na-Salze von Fettsäuren mit $Ca(OH)_2$ unterhalb 500° berichtet worden, die außer W., H, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4 ein Gemisch von Paraffin- u. Äthylen-KW-stoffen mit Terpenen liefert in Form eines aromat. riechenden rotbraunen Öls von brennend-bitterem Geschmack u. starker grüner Fluorescenz, D.^{25} 0,816, in W. emulgierbar, wl. in A., l. in Ä., PAe. Bei der fraktionierten Dest. dieses Öles werden erhalten 21% leichte Öle vom Kp. unter 150° u. D.^{25} 0,706 bis 0,759, 45,3% mittlere Öle vom Kp. unter 310° u. D.^{25} 0,786—0,843, 22,6% schwere Öle vom Kp. über 310° u. D.^{25} 0,860 u. 7% Teer, D.^{25} 0,940; der Rückstand ist vaselinähnlich. Dasselbe Verhältnis der Fraktionen fand MAILHE bei der pyrogenen Zers. der Fette in Ggw. von Metallchloriden, wobei jedoch wegen des schwach sauren Mediums keine aromat. Prodd. entstanden. Konz. H_2SO_4 wirkt auf alle Destillate unter starker Wärmeentw., Bldg. von SO_2 u. einer zähen, erst blutroten, dann fast schwarzen M. von äth. Geruch. 80%ig. H_2SO_4 gibt — ohne SO_2-Entw. — ein Öl, das nach der Behandlung mit NaOH, wobei gelbbraune Harze abgeschieden werden, ein Destillat, bestehend aus gesätt. aliphat. KW-stoffen von PAe.-Geruch liefert. 50 g des ursprünglichen Prod. geben nach der Behandlung mit H_2SO_4 u. NaOH 8 g gesätt. KW-stoffe, das übrige sind Olefine u. ungesätt. cycl. KW-stoffe. — Alle Fraktionen entfärben rasch Brom. — Konz. HNO_3 gibt sofort braune, violett werdende Oxydationsprodd., aus denen durch W. Harze abgeschieden werden, während das zurückbleibende Öl besonders starken Terpengeschmack aufweist. — Mit ammoniakal. $AgNO_3$ entsteht ein Ag-Spiegel, was auf das Vorhandensein von Aldehyden oder eher noch von Alkoholen oder Phenolen hinweist. — Das bei der Dest. der Seifen mit Kalk erhaltene Öl enthält somit alle Bestandteile der natürlichen Erdöle. (Annali Chim. appl. **18**. 108—14. Palermo, R. Istit. industr.) RADT.

S. Fachini und **C. Borella**, *Grundlegende Gesichtspunkte zur Beurteilung der Widerstandsfähigkeit von Isolierölen gegen oxydierende Einflüsse.* Unter krit. Berücksichtigung der neueren Prüfungsmethoden u. der darauf bezüglichen Literatur wird insbesondere

die *italienische Methode* als gut verwendbar u. bisher ohne Mißstände bezeichnet. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34** [1927]. 331—34.) HELLER.

A. Bresser, *Neue Holzimprägnierungsmethoden.* (Kunststoffe **18**. 55—58. C. **1928**. I. 774.) BARZ.

Schantz, *Zur Diffusion wasserlöslicher Imprägnierungsmittel von Robert Nowotny.* NOWOTNYS (C. **1928**. I. 1602) Bedenken fallen bei dem Injektaverf. der *Holzimprägnierung* weg. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 427. Freiburg i. B.) BLOCH.

W. Świętosławski und **B. Roga**, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Entzündungstemperatur von Koks und technischer Kohle.* Als Entzündungstemp. wird von Vff. eine Temp. definiert, bei der eine gegebene Kohle bei Berührung mit O_2 unter merklicher Temperaturerhöhung des Systems freiwillig verbrennt. Sie wird in einem App. aus Aluminium, Eisen oder Kupfer mit regulierbarer Sauerstoffzufuhr bestimmt. Die Zeit-Temp.-Kurve zeigt bei der Entzündungstemp. einen recht scharfen Knick, der sich bei verschiedenen untersuchten Kohlen- u. Kokssorten konstant einstellt. Strömungsgeschwindigkeit des O_2 u. Korngröße der Kohle müssen konstant gehalten werden. (Przemysl Chemiczny **12**. 18—31.) WAJZER.

W. Świętosławski und **M. Chorązy**, *Beitrag zu Untersuchungen über die Entzündungstemperatur der Holzkohle.* Die Entzündungstempp. der Holzkohle wurden für die einzelnen Kohlensorten aus Buche, Birke u. Eiche konstant gefunden. Sie sind von der Holzart u. der Temp., bei der die Verkohlung stattfand, abhängig. Kohlen, die bei niederer Temp. gewonnen wurden, erreichen bei nochmaligem Verkohlen bei höherer Temp. die entsprechende Entzündungstemp. Die Entzündungstemp. steigt, wenn die Holzkohle in ihrer Nähe längere Zeit mit O_2 in Berührung steht. (Przemysl Chemiczny **12**. 31—37.) WAJZER.

W. Świętosławski und **B. Roga**, *Über die Entzündungstemperatur aktiver Kohle.* Aktive Kohlen haben charakterist. Entzündungstempp., die zum Adsorptionsvermögen in keiner nachweisbarer Beziehung stehen. Bei einigen Kohlen, die aus gleichem Holz bei verschiedenen Tempp. erhalten wurden, besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen Aktivierungs- u. Entzündungstemp. (Przemysl Chemiczny **12**. 38—39. Warschau, Chem. Forschungsinst.) WAJZER.

A. Labad Ocón, *Analytische Versuche an Braunkohlenteer.* In den Teerfraktionen werden nach saurem u. alkal. Waschen die einzelnen Bestandteile nach folgenden Methoden bestimmt: Paraffin-KW-stoffe durch Nitrieren aller übrigen u. Best. des Restes, Paraffine u. Naphthene zusammen durch Behandlung mit rauchender H_2SO_4 u. Restbest., alle ungesätt. KW-stoffe zusammen mit Br'-BrO_3'-Gemisch, ungesätt. Ketten-KW-stoffe mit Mercuriacetat, ungesätt. aromat., Terpen- u. Naphthalin-KW-stoffe durch die Formalitrk. mit H_2SO_4 u. Formaldehyd, gesätt. Ring- u. Terpen-KW-stoffe usw. durch Ergänzung der gefundenen Prozentwerte auf 100. Die Methoden werden in Anwendung auf verschiedene Fraktionen eines Teers beschrieben. Die leichteren Fraktionen sind in der Regel reicher an ungesätt. KW-stoffen. (Quimica e Industria **5**. 33—35.) R. K. MÜLLER.

D. Holde und **K. H. Schünemann**, *Der Nachweis von Paraffinzusätzen in Ceresin. Ein Beitrag zur Kenntnis der technischen Paraffine und Ceresine.* Die bisherigen Methoden zum *Nachweis von Paraffin in Ceresin* (fraktionierte Fällung aus Chloroform mit Alkohol, refraktometr. Prüfung der Fraktionen u. Bldg. eines charakterist. Quotienten aus gewissen Fraktions-Brechungsquotienten u. -gewichten) versagten häufig angesichts der beträchtlichen Veränderung des Handelsprod. „Ceresin" seit ca. 15 Jahren, das nur selten nicht mit Paraffin verschnitten ist. Durch Raffination der Ceresinproben mit konz. oder rauchender H_2SO_4 bzw. Chlorsulfonsäure u. Modifikation des obigen Verf. ließ sich der Paraffinnachweis wesentlich verschärfen (Nachweisbarkeitsgrenze meistens 10% u. darunter, bei Zusatz von Rangoonparaffin, F. 58—60°, u. Raffination mit rauchender H_2SO_4 unterhalb 20%). Durch Bldg. eines neuartigen Quotienten (s. o.) kann das Verf. event. noch mehr verschärft werden; ferner erleichtern in schwierigeren Fällen charakterist. Unterschiede der Viscosität u. Dispersion der Proben vor u. nach dem Behandeln mit Chlorsulfonsäure u. rauchender H_2SO_4 die Analyse. Bzgl. des reichhaltigen Versuchsmaterials sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 368—75. Berlin, Techn. Hochsch.; Hamburg, Labor. d. E. SCHLIEMANNS Ölwerke.) RIETZ.

H. Schlüter, *Vereinheitlichung der Ölprüfungsverfahren.* (Vgl. C. **1928**. I. 2475.) Es sollten für das ENGLERsche Viscosimeter die bei der Vornahme der Best. gefüllten Meßkolben natürlich auf Einguß geeicht sein, doch sind nur auf Ausguß geeichte im

Handel erhältlich, die zur Best. des Wasserwerts praktischer sind. Vf. schlägt daher die Benutzung eines Kolbens mit je einer Marke für Einguß u. Ausguß vor. (Chem.-Ztg. **52**. 367. Ölmarkt **10**. 155—57. 167—68. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) BERLITZER.

Metallbank und Metallurgische Ges. A.-G. und **Wilhelm Gensecke**, Frankfurt a. M., *Trocknung von Brennstoffen.* Das in einer ersten Trockenvorr., wie Röhren-, Tellertrockner u. dgl., gebildete Dampf-Luft-Gemisch wird in gereinigtem Zustande in das Heizsystem einer zweiten ähnlichen Trockenvorr. eingeleitet. Dabei wird der Luftgeh. der im ersten Trockner entwickelten Brüden niedrig gehalten u. im zweiten Trockner ein kräftiger, gegebenenfalls erhitzter Luftstrom über das Trockengut geleitet. (**D. R. P. 459 344** Kl. 82a vom 8/3. 1924, ausg. 2/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Tar and Petroleum Process Co., V. St. A., *Koksöfen*, die am Boden geheizt werden. Die Öfen besitzen eine Reihe von Heizkammern unter der Ofensohle, eine Reihe von h. Luft durch Vorerwärmung liefernden Rekuperatoren u. einen Gasverteiler. (**F. P. 634 541** vom 17/5. 1927, ausg. 20/2. 1928.) KAUSCH.

Rasselsteiner Eiswerks-Ges. Akt.-Ges. Neuwied und **August Bien**, Rasselstein, *Verdampfer für Generatoren.* Innerhalb einer ein warmes Abgasluftgemisch zum Generator führenden Rohrleitung ist ein mit kontinuierlichem Wasserzulauf versehenes, unten geschlossenes u. oben offenes, außen Rillen aufweisendes Rohr vorgesehen, so daß jener Teil des W., der nicht im Innern des Rohres verdampft, überläuft u. die Verdampfung an der Rohraußenwand in direkter Berührung mit dem warmen Gemisch fortgesetzt wird. (**Oe. P. 109 174** vom 20/8. 1926, ausg. 26/3. 1928. D. Prior. 24/8. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung wertvoller niedrig siedender oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe durch Spalten von Mineralölen, vegetabilischen Ölen, Teeren u. dgl.* durch Einw. eines hocherhitzten, in die Fl. eintauchenden Heizkörpers, gegen den man, um Kohleabscheidungen zu entfernen, O_2-haltige Gase, Luft, oder H_2, *Wasserdampf*, NH_3, die auf ca. 500° erhitzt sind, bläst. Der Heizkörper kann aus einer durch h. Gase beheizten Röhre, oder aus elektr. erhitzten Metallspiralen, aus *SiC*, *Graphit*, *Kohlenkörnern* oder Metallkugeln bestehen. Bei O_2 oder S-haltigen Ausgangsstoffen verwendet man *CrNi-*, *CrNiFe-* oder *Kobalt*legierungen. Erwärmt man den Heizkörper auf 500°, so erhält man von 80 bis 330° sd. Öle u. die Gase bestehen hauptsächlich aus *Olefinen* u. nur wenig aus CH_4, bei Erhitzung auf 700—1000° vermindert sich der Anteil an höher sd. KW-stoffen u. das Gas enthält fast nur CH_4. Mit einem elektr. auf Weißglut erhitzten Graphitkörper erhält man hauptsächlich Gase, die mehrere Prozent *Acetylen* enthalten. Man kann auch unter Druck arbeiten. Ebenso kann man die Öle auch in Dampfform über erhitzte Heizkörper leiten, wo man wieder durch Gegenblasen der oben erwähnten Gase oder durch mechan. Vorr. für Entfernung der abgeschiedenen Kohle sorgt. Durch Anbringung von Dephlegmatoren sorgt man für fraktionierte Kondensation der Prodd. Man kann auch Rührwerke in den Blasen anbringen, die elektr. beheizt werden, wobei man die Form der Rührer so einfach wie möglich wählt, so daß durch Kratzer die Abscheidung von Kohlekrusten vermieden wird. Man kann auch rotierende, zylindrische Gefäße benutzen, die mit CrNi-Kugeln beschickt werden, so daß der abgeschiedene C in kolloidale Form gebracht wird. Da der kolloidale C elektr. positiv aufgeladen wird, vermeidet man für die Apparatur Stoffe, die negativ aufgeladen werden, man nimmt vielmehr Metalle, die unter den Arbeitsbedingungen keine Oxyde, Sulfide oder Carbide bilden. Zur Abscheidung der positiv geladenen Kohle filtriert man über negativ aufgeladene Massen, wie unglasiertes Porzellan, feuerfester Ton, Marquardtmasse, Asbest oder Eisensulfid. Durch Anwendung mehrerer Crackgefäße, in denen das Öl nach Passieren derartiger Filter abwechselnd behandelt wird, erreicht man eine monatelang währende kontinuierliche Arbeitsweise. Man kann zur Abscheidung der Kohle auch die Kataphorese anwenden, wobei man auf 20 000 V negativ aufgeladene isolierte Elektroden benutzt. Der Ölstrom wird daran vorbeigeführt u. die Kohle scheidet sich in Flocken ab. — 4 Beispiele. (**F. P. 632 533** vom 9/4. 1927, ausg. 11/1. 1928. D. Priorr. 6/5., 11/6., 11/6. u. 6/5. 1926.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Umwandlung von Kohle, Teeren, Mineralölen u. dgl. in niedrig siedende Kohlenwasserstoffe* durch Druckdest. in Ggw. von Katalysatoren in einem Strom inerter Gase wie H_2, *Wasserdampf*, CO_2, CO, N_2 oder NH_3 bei etwa 400° u. Überleiten der Dämpfe über andere Katalysatoren, besonders poröse, bei höherer Temp. z. B. 480°. Dadurch erhält man 80% *Benzin*

ohne Bldg. von CH_4 oder Kohleabscheidung. Die Gase werden im Kreislauf umgepumpt u. für die Apparatur werden nur Metalle verwendet, die nicht zur Kohleabscheidung führen, z. B. *Al* oder *Spezialstähle*. Als Katalysatoren dienen metall. oder nichtmetall. Stoffe in Form von Spänen, porösen Stücken, als Pulver oder auf Trägern, z. B. *Mo, W, Al, Co* u. Legierungen, *Schwermetalle, Spezialstähle*, WO_3, MoO_3, $Al(OH)_3$, *Bauxit, akt. Kohle, Fichten-, Erlenholzkohle*, TiO_2, *Aluminiumsilicat*, MnO_2, *Uranpermutit*, Gemische von *CuO* u. reduziertem *Fe, Kieselgur, Bimsstein*. In der ersten fl. Phase verwendet man am besten pulverförmige, in der zweiten dampfförmigen Phase poröse Kontaktmassen. (**F. P. 634 820** vom 21/5. 1927, ausg. 27/2. 1928. D. Prior. 1/6. 1926.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung leicht siedender Kohlenwasserstoffe aus den Abgasen der Kohlehydrierung* durch Auswaschen mit *Benzin* unter Druck, das viermal mehr löst als ein Mineralmittelöl. Durch Entspannung können die gel. Gase wieder abgeschieden werden, evtl. fraktioniert. Durch katalyt. Hydrierung werden daraus fl. KW-stoffe erhalten. Das von flüchtigen KW-stoffen gereinigte H_2-Gas kehrt in den Kreislauf zurück. (**F. P. 634 821** vom 21/5. 1927, ausg. 27/2. 1928. D. Prior. 11/6. 1926.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Spalten und Hydrieren von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. dgl.* Man behandelt die Rohstoffe zuerst mit H_2 unter Druck in Ggw. spaltender Katalysatoren, wie der Elemente der 3. u. 4. Gruppe, Gemischen von *Cu* u. *Fe* oder deren Verbb., akt. Kohle, geglühter Holzkohle, Silicagel, *Hydrosilicaten*, Al_2O_3, *MgO*, darauf die gebildeten Prodd. mit H_2 in Ggw. von hydrierenden Katalysatoren, wie *Co, Mo, W* oder ihrer Verbb. Dadurch soll die Bldg. von Koks u. CH_4 vermieden werden. Man geht am besten von Mittelölen aus, um niedrig sd. *Benzine* zu erhalten. — Mittelöl aus Braunkohlenteer wird bei 450° u. 200 at Druck mit H_2 im Überschuß über *akt. Kohle* geführt, die gebildeten ungesätt. Prodd. werden in Dampfform bei der gleichen Temp. an einem *Co*-Kontakt hydriert. Man kann auch einen durch Calcinieren von Humuskohle erhaltenen Katalysator verwenden. Die aus dem Gasstrom abgeschiedenen Öle bestehen zu 90% aus Benzinen, die als *Motorbrennstoffe* geeignet sind. (**F. P. 634 822** vom 21/5. 1927, ausg. 27/2. 1928. D. Priior. 29/6. 1926.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen, besonders Methanol, durch katalytische Behandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff* bei gewöhnlichem, erhöhtem oder Hochdruck mit hoher Ausbeute durch Verwendung von Katalysatoren, die außer *Cu, Ag, Au, Zn*, deren Gemischen oder Legierungen, noch andere Elemente, besonders die der Fe-Gruppe oder deren Verbb. in geringer Menge u. in Abwesenheit von Trägern schlechter Wärmeleitfähigkeit, enthalten. Man kann den Kontakten auch einige Prozente von *Co, Fe, Mn, Ce, Cr, Mo, Wo, Ti, Sb, Bi* u. *Ir* oder 2 oder 3 von diesen oder ihren Verbb. zusetzen, oder sie innig mit *CuO* mischen, oder poröses *Cu* mit einigen Prozenten *MgO* u. *CoO* versetzen. Man kann auch auf *Cu* oder *Ag* Metalle wie *Fe, Co, Sb* in sehr fein verteilter Form niederschlagen, indem man sie in der Hitze mit *Metallcarbonylen* behandelt. Man kann auch Kontakte anwenden, die neben *Fe, Ni* oder *Co* oder deren Verbb. *Cd* oder *Tl* enthalten. Diese sind bereits bei Tempp. von 250—300° sehr akt. u. man vermeidet die Abscheidung von Ruß auf dem Kontakt vollkommen, wenn Gasgemische verwendet werden, die reich an CO sind. Man kann auch *Pt* oder *Pd* mit *Cd* oder *Tl, Cu, Au, Ag, Ce, Zr, Al, V, U, Cr, Mo, W, Mn, Alkalien, Erdalkalien* oder deren Verbb. kombinieren. *Fe, Cu, Cd* können auch als Legierungen oder als Oxyde durch Glühen von Nitraten hergestellt, oder als Hydroxyde aus Lsgg. gefällt, auf Trägern wie *Bimsstein* oder *Asbest* benutzt werden. Sehr wirksame Katalysatoren ergeben auch die entsprechenden Salze der *Ferro-* u. *Ferricyanwasserstoffsäure*.

Als Ausgangsmaterial dient *Wasser-, Koksofen-, Generator-* oder *Leuchtgas*, eventuell nach Zusatz von CO u. nach Entfernung von CO_2, S u. Carbonylverbb. Man kann auch Kohle, KW-stoffe, wie Naturgas, einer unvollständigen Verbrennung unterwerfen oder den H_2 durch H_2O-Dampf oder CH_4 ganz oder teilweise ersetzen. Die erhaltenen Prodd. sind KW-stoffe, die reich an niedrig siedenden Verbb., teils ungesätt. sind, so daß *nicht klopfende Motorbetriebsstoffe* erhalten werden. Die O_2-haltigen Verbb. enthalten zum großen Teil von 150—300° siedende *Ester*, die als *Lösungs-* oder *Weichmachungsmittel* zu verwenden sind. Die hochsd. Fraktionen ergeben *Schmiermittel* von hohem Wert. — 5 Beispiele. (**F. P. 635 950** vom 14/6. 1927, ausg. 28/3. 1928. D. Priorr. 23/6. 1926 u. 22/2. 1927.) DERSIN.

Piron Coal Destillation Systems, Inc., übert. von: **Emil Piron**, New York, *Entfernen von Teer aus Gasen.* Man wäscht die Holzdestillationsgase mit einem Waschmittel, das chem. nicht auf die Teerbestandteile einwirkt, dann nach dem Erhitzen der Gase mit H_2SO_4, bei einer Temp. über dem Kondensationspunkt, kondensiert alsdann in Holzessig erhitzt, einen Teil der nicht kondensierten Gase u. setzt so die erhaltene Fl. zu den zu waschenden Gasen. (**A. P. 1664484** vom 25/3. 1925, ausg. 3/4. 1928.) KAU.

Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Halensee, *Schachtofen zur Gewinnung von Urteer* nach D. R. P. 435 210, dad. gek., daß der Schachtofen in seinem oberen Teil auf etwa ein Drittel des Querschnittes des unteren Teiles zusammengezogen ist. (**D. R. P. 459 307** Kl. 10 a vom 5/6. 1921, ausg. 1/5. 1928. **Zus. zu D. R. P. 435210; C. 1926. II. 2861** [A. PFAFF].) KAUSCH.

Humphreys & Glasgow, Ltd., übert. von: **Soc. de Construction d'Appareils pour Gaz a l'Eau et Gaz Industriels**), *Gaserzeuger.* Man leitet Dampf u. O_2 in einen Gaserzeuger, so daß durch den O_2 Hitze erzeugt wird, die die Temp. der Beschickung (Kohle) hoch genug für die kontinuierliche Herst. von Wassergas durch Dampf hält. (**E. P. 285 004** vom 6/12. 1927, Auszug veröff. 4/4. 1928. Prior. 8/2. 1927.) KAUSCH.

Louis Rudeman, s'Gravenhage, Holland, *Brikettieren von sehr wasserhaltigen Ausgangsstoffen, wie Torf, Torferde, Moorerde o. dgl.* (**D. R. P. 459 086** Kl. 10b vom 27/6. 1924, ausg. 28/4. 1928. Holl Prior. 3/7. 1923. — C. **1925**. I. 1927.) KAUSCH.

Edouard Gonnet, Frankreich, *Herstellung eines festen Brennstoffes* aus fl. KW-stoffen, wie *Petroleum*, u. pflanzlichen Stoffen, wie Sägespäne, Holzkohle, Torf etc. unter Zusatz geringer Mengen Harz, Kalkmilch u. Kochsalz. Die Prodd. werden unter Druck gemahlen u. dann getrocknet. — 10 l *Petroleum* werden auf 50° erwärmt u. dann 1—2 kg *Harz*, 20 l Kalkmilch u. 2 kg NaCl zugegeben. Dieses Gemisch wird mit Sägespänen verrührt u. gepreßt. (**F. P. 577 922** vom 16/2. 1924, ausg. 12/9. 1924.) M. F. MÜLLER.

Standard Development Co., v. **C. Arnold**, New York, *Cracken von Ölen.* Die rohen Öle werden wiederholt in der fl. Phase unter Druck rasch erhitzt ohne wesentliche Zers. u. dann in eine Crackzone geleitet, wo die Zers. eintritt. Die gecrackten Öle werden schließlich durch Druckverminderung verdampft. (**E. P. 286 917** vom 2/5. 1927, ausg. 5/4. 1928.) KAUSCH.

Soc. an: La Trinidad, Frankreich, *Behandeln von Asphalt, Pech, Teer o. dgl.* Die bituminösen Massen werden geschmolzen u. in ihnen etwa 3—12% eines trockenen Emulgierungsmittels gel., z. B. eine etwas Olein enthaltende Seife. Die abgekühlten Erzeugnisse können trocken aufbewahrt oder sogleich mit W. zu Emulsionen verarbeitet werden. (**F. P. 636 207** vom 15/10. 1926, ausg. 4/4. 1928.) KÜHLING.

N. A. F. Lidvall Hagalund und **P. A. Wessblad**, Stocksund, Schweden, *Asphaltmassen.* Man vermischt natürlichen oder künstlichen Asphalt mit Lsgg. von vulkanisiertem Kautschuk in Bzl. u. Schwefel u. erwärmt nach dem Verdunsten des Lösungsm. auf 140—170°; der Mischung kann man noch Füllstoffe, wie Kork, Sägemehl usw. zusetzen. (**Schwd. P. 59 754** vom 8/4. 1924, ausg. 27/10. 1925.) FRANZ.

N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Beladen von Trägern mit bituminösen Stoffen.* Die Träger, besonders Papierbrei, werden mit gelförmigen bituminösen Mischungen, vorzugsweise nach E. P. 245 418; C. **1926**. I. 3296 gewonnenen, in Berührung gebracht, denen gegebenenfalls feuersichernde o. dgl. Stoffe zugesetzt werden. (**F. P. 635 968** vom 14/6. 1927, ausg. 29/3. 1928. Holl. Prior. 28/6. 1926.) KÜH.

F. Hofmann und **M. Dunkel**, Breslau, *Herstellung von in der Hitze luftbeständigen Schmier- und Transformatorenölen* aus *Mineral-* oder *Teerölen* unter Zusatz von Verbb., die ein dreiwertiges N-Atom an C oder C u. H gebunden enthalten. Als Zusätze dienen *Basen, Nitrile* oder *Oxamide* für sich oder gemischt mit u. ohne Zusatz von *Aldehyden* oder deren Kondensations- oder Polymerisationsprodd. — Z. B. werden zu einem Kompressoröl 0,1% *Harnstoff* zugesetzt. (**E. P. 284 616** vom 22/11. 1926, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 24/11. 1925.) M. F. MÜLLER.

Aktiebolaget Furnos, Stockholm (Erfinder: **O. Tillberg**), *Verfahren zum Imprägnieren von Gegenständen aus Holz* durch Bespritzen mit der Imprägnierfl. in äußerst fein verteiltem Zustande u. in einem flachen bandförmigen Strahl. (**Schwed. P. 59 162** vom 14/6. 1921, ausg. 14/7. 1925.) M. F. MÜLLER.

Roy Cross, V. St. A., *Motorbrennstoff.* Man läßt KW-stoffe durch eine h. Zersetzerzone strömen u. unterwirft sie dann einer gesteigerten Erhitzung, um ihre vollständige Zers. oder Polymerisation herbeizuführen. (**F. P. 634 540** vom 17/5. 1927, ausg. 20/2. 1928. A. Prior. 28/6. 1926.) KAUSCH.

Hermann Heinicke, Seehof b. Teltow, *Bestimmung der Feuchtigkeit von Kohlen und ähnlichen festen Stoffen*, 1. dad. gek., daß nach dem z. B. für Rauchgasanalysen angewendeten Prinzip die Änderung des elektr. Widerstandes von mit der Kohlenmasse umgebenen elektr. geheizten Drähten beobachtet wird. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek. daß 1 oder 2 Zweige der Meßbrücke in Metallgehäusen untergebracht sind, in deren eines die zu untersuchende Substanz eingefüllt u. mittels eines metall. Deckels u. einer Druckfeder unter einem konstanten Druck gegen die vorgeheizten Widerstandsdrähte gedrückt wird. — Die Beststs. sind sehr rasch durchführbar. (**D. R. P. 458 927** Kl. 42 i vom 29/1. 1926, ausg. 23/4. 1928.) Kühling.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Heinz Grüß**, Berlin-Staaken), *Vorrichtung zur Gasprüfung, insbesondere für Rauchgas*, bei der vor einem, die gesuchte Gaskonz. unmittelbar anzeigenden Gerät ein Kühler u. hinter dem Anzeigegerät eine Wassersaugpumpe angebracht sind, 1. dad. gek., daß der Kühler im Gehäuse, in dem aus der Wassersaugpumpe ausfließenden W. angebracht ist. — 2. dad. gek., daß ein Überlauf für das Abwasser so angebracht ist, daß ein hinter dem Anzeigegerät liegendes Manometer einen festen Nullpunkt hat. — Der Kühler kann beliebige Form besitzen u. braucht nicht besonders widerstandsfähig zu sein. (**D. R. P. 458 773** Kl. 42 l vom 28/11. 1925, ausg. 20/4. 1928.) Kühling.

Union Apparatebauges. m. b. H., Karlsruhe, *Einrichtung zum Aufzeichnen von Meßergebnissen periodisch arbeitender, von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit angetriebener Gasuntersuchungsapparate* mittels einer nach jeder Mischung in die Ausgangslage zurückkehrenden Schreibfeder, die während des Meßvorganges sich ohne direkte Berührung frei über das Diagrammpapier bewegt u. erst bei Erreichung der Endlage gegen das Diagrammpapier angedrückt wird, dad. gek., daß die Bewegung des die Schreibfeder gegen das Papier drückenden Bügels mittels Hebelübertragung von einem Schwimmer erfolgt, der bei dem Endstand der Antriebsfl. durch diese gehoben wird. — Die Vorr. dient z. B. zur Rauchgasprüfung. (**D. R. P. 458 815** Kl. 42 l vom 8/11. 1924, ausg. 20/4. 1928. Holl. Prior. 1/10. 1923.) Kühling.

W. M. Carr, Manchester, *Kontrolle der calorischen Werte von Kohlengas*. Der calor. Wert des Kohlengases wird in einer Kammer mit Verdünnungsgas verändert, das von einem Rohr mit Ventil geliefert u. kontrolliert wird durch die Temp. der Flamme eines Brenners, in dem das Gasgemisch verbrannt wird. Ein Ventilator treibt die Gase aus der Hauptleitung durch eine Nebenleitung, eine Reinigungsanlage u. eine Vorr. zu einem Brenner u. Calorimeter; das überschüssige Gas kehrt durch ein Rohr in die Hauptleitung zurück. (**E. P. 286 758** vom 13/11. 1926, ausg. 5/4. 1928.) Kausch.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Ch. Ziegler, *Die Gerbung von Häuten von Meerestieren*. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 953—64. — C. **1927**. II. 1921.) Grimme.

Giacinto Baldracco, *Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration in ihrer Anwendung in der Gerbindustrie*. Vorzüge der Verfolgung der Gerbungsvorgänge mittels Messung von p_H. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 965—71. Turin..) Grimme.

G. Arbusow, *Über die Hydrolyse von Leder*. IV. *Über die Hydrolyse von chromgarem Hautpulver und über die Verbindung des Chroms mit dem Kollagen*. (III. vgl. C. **1928**. I. 2764.) Vf. setzt seine Arbeiten über die Hydrolyse von Leder fort u. untersucht die Hydrolyse von chromgegerbtem Hautpulver. Offizielles Hautpulver B 13 wurde mit verschieden bas. Chromchloridlsgg. von gleicher Konz. (28,5 g Cr_2O_3/l) u. ebenso mit Chromchloridlsgg. verschiedener Konz. u. gleicher Basizität ausgegerbt, u. nach dem Trocknen der diskontinuierlichen Hydrolyse mit W. unterworfen. Im Hydrolysenrückstand wurde Hautsubstanz u. Cr bestimmt. — Die Hydrolyse chromgegerbten Hautpulvers führt nach einiger Zeit zu einem Hydrolysenrückstand mit einem bei weiterer Hydrolysendauer unveränderlichem Verhältnis Cr : Hautsubstanz. Die Konstanz dieses Verhältnisses im Hydrolysenrückstand tritt bei chromgegerbtem Hautpulver rascher ein als bei vegetabil. gegerbtem. Das Verhältnis Cr : Hautsubstanz in den verschieden gegerbten Hautpulvern u. ihren Hydrolysenrückständen ist verschieden, je nach Basizität u. Konz. der zur Gerbung verwandten Lsg. Der Cr-Geh. des gegerbten Hautpulvers, wie der des Hydrolysenrückstandes nimmt mit ansteigender Basizität der Gerblsgg., graph. dargestellt in Form einer Kurve, zu. Zu Beginn, bei Basizitäten unter 10 ist die Kurve fast parallel zur Abszisse, u. das Verhältnis Cr : Haut-

substanz entspricht einem Chromkollagenat mit einem Atom Cr (52) auf 3 Äquivalente Kollagen (750), während bei den Basizitäten 45—50, bei denen die Kurve nochmals parallel zur Abszisse verläuft, das Verhältnis fast theoret. einer Verb. von 1 Atom Cr mit 1 Äquivalent Kollagen entspricht. — Unter Berücksichtigung der Kurve, die GUSTAVSON bei der Gerbung mit Chromsulfatlsgg. verschiedener Basizität erhalten hat, glaubt Vf., daß möglicherweise in den Chromgerbbrühen weniger gerbende bas. Chromverbb. vorhanden sind, als bisher angenommen wurde. (Cuir techn. **21**. 203 bis 208.) STATHER.

B. Schwarzberg, *Ein Extraktor für pflanzliche Gerbmittel.* Vf. beschreibt eine Abänderung des PROCTERschen Extraktionsapp. für Gerbmaterialien, bei der durch automat. Zufluß von W. der gleichen Temp., bei der das Gerbmittel extrahiert wird, die Flüssigkeitsmenge, mit der das auszulaugende Gerbmaterial in Berührung kommt, stets konstant gehalten wird. (Collegium **1928**. 151—54. Odessa, Lab. d. 3. Staatl. Lederfabrik d. Ukr. Ledertrusts.) STATHER.

Vittorio Casaburi, *Cellulosegerbstoffe.* Sammelbericht über Verwendung u. Wrkg. von Celluloseverbb. in der Gerberei mit besonderer Berücksichtigung von Sulfitcellulose, Natroncellulose (Alfagerbstoff) u. Alfachromgerbung. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo **1926**. 972—91. Neapel.) GRIMME.

Helmuth Schering, *Über den Spektrodensographen nach Goldberg.* (Collegium **1928**. 143—50. Berlin. — C. **1928**. I. 1607.) STATHER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Hermann Stadlinger, *Die Verarbeitung von chromgaren Lederabfällen auf Leim und Düngemittel.* Vf. bespricht die Eigg. u. Zus. der chromgaren *Leder*abfälle (Chromfalzspäne) u. gibt einen histor. Überblick über die Entw. der *Leim*gewinnungsverff. aus Chromlederabfällen an Hand der Patentliteratur, sowie über die neueren Verff. der Chromleimgewinnung, die Verwertung der Abfälle als *Düngemittel* u. ihre Verarbeitung auf Chromalaun. (Chem.-Ztg. **52**. 305—07. Charlottenburg.) SIEBERT.

P. Martell, *Über Holzkitte.* Mehrere Vorschriften für die Herst. von Holzkitten werden gegeben. Dem Holzkitt kommt als Füllstoff beim Holzschutz, z. B. im Baugewerbe, große Bedeutung zu. (Kunststoffe **18**. 58—60.) BARZ.

Otto Gerngross, *Leimprüfung. Arbeiten des Leimprüfungsausschusses des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik in Berlin.* Vortrag. berichtet über die einstweiligen Ergebnisse der Gemeinschaftsarbeiten des Leimprüfungsausschusses des DVM über die Prüfung von Lederleim. An Hand eines großen Zahlenmaterials verschiedener Experimentatoren bei der Unters. der gleichen Materialien wird die Best. des W.-Geh., der Asche, des p_H, der Viscosität im ENGLER- u. OSTWALD-Viscosimeter, der Gallertfestigkeit mit dem amerikan. Gallerttesterapp., die Best. der Fugenfestigkeit nach RUDELOFF u. der Leimfestigkeit nach BECHHOLD besprochen. Im Zusammenhang mit der Unters. verschiedener Chromlederleime wird eine empfindliche Methode zum Nachweis geringer Cr-Mengen im Leim (als Perchromsäure) beschrieben. (Collegium **1928**. 130—43. Berlin.) STATHER.

Stadlinger, *Die Viscositätsprüfung der Leime.* (Ztschr. ges. Textilind. **31**. 278—79. — C. **1928**. I. 1830.) SÜVERN.

XXIV. Photographie.

M. Abribat und **J. Thoumas**, *Über einen Spezialfall der Anwendung doppelt gegossener radiographischer Filme.* Vff. behandeln die Anwendbarkeit doppelt gegossener *photograph.* Filme für medizin. Zwecke, bei denen es lediglich auf die Negative ankommt, unter besonderer Berücksichtigung der Wrkg. von Abschwächern. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] **15**. 42—44.) LESZYNSKI.

H. Cuisinier, *Stellt eure lichtempfindlichen Papiere selbst her!* Anleitung zur Selbstherst. *photograph. Papiere.* (Rev. Française Photographie **9**. 73—74. 88—90. 106 bis 107.) LESZYNSKI.

A. E. Bawtree, *Platin-Übertragung.* Vf. beschreibt die Praxis des *Platinotypieverfahrens.* (Brit. Journ. Photography **75**. 170—72.) LESZYNSKI.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 21. Mai 1928.