

Chemisches Zentralblatt.

1927 Band II.

Nr. 21.

23. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilhelm Ostwald, *Svante Arrhenius* †, Nachruf. (Chem.-Ztg. 51. 781.) JUNG.

G. Bredig, *Wilhelm August Schmidt*. Nachruf auf den am 25. April 1927 verstorbenen ehemaligen Professor der Chemie an der „Egyptian Government School of Medicine and Pharmacy“ in Cairo. (Ztsch. angew. Chem. 40. 1071—72.) LINDENB.

—, *Lew Stanislawowitsch Kolowrat-Tscherwinski*. Nachruf auf den 1884 geb. u. 1921 gestorbenen Radiumchemiker. (Trud. Rad. 1. V—VIII. 1924 [russ.]) BKM.

Boris Nekrassow, *Homologe Reihen und cis-trans-Formen*. Die Oscillation der Konstanten in homologen Reihen legt die Annahme nahe, daß die Ketten der organ. Substanzen zickzackförmig sind (vgl. LANGMUIR, Journ. Amer. chem. Soc. 39. 1848; C. 1918. I. 984). Schneidet man ein solches zickzackförmiges Mol. in der Längsrichtung, so liegen seine beiden Endgruppen, wenn die Gliederzahl ungerade ist, an einer Seite der trennenden Ebene, wenn die Gliederzahl gerade ist, an verschiedenen Seiten. Die (un-) geradzahligen Moll. entsprechen also (cis-) trans-Formen. Es zeigt sich in der Tat, daß z. B. der F. von trans-Isomeren höher als der F. von cis-Isomeren, ebenso wie der F. von geradzahligen Moll. im allgemeinen höher als der F. von ungeradzahligen Moll. liegt. Die Differenz der beiden FF. wächst bei cis-trans-Isomeren u. bei geraden u. ungeraden Homologen übereinstimmend, wenn die endständige Gruppe die Reihe $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{J}$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\cdot\text{COOH}$ durchläuft. Ähnliches gilt auch für andere Eigg.: So ist die Löslichkeit der Maleinsäure in W. größer als die der Fumarsäure; dementsprechend die von ungeraden Dicarbonsäuren größer als die der geraden. Die Verbrennungswärme der cis-Isomeren u. der ungeraden Dicarbonsäuren ist größer als die der trans-Formen u. der geraden Säuren. Aus der Tatsache, daß die cis-Verbb. eine größere potentielle Energie besitzen, folgt, daß sich die endständigen Gruppen abstoßen. Deshalb ist es möglich, daß sich die ungeraden Moll. zuweilen so deformieren, daß die endständigen Gruppen in trans-Stellung kommen; solche Modifikationen werden als pseudo-trans-Form bezeichnet; vielleicht sind mit ihnen die von GARNER, MADDEN u. RUSHBROOKE (Journ. chem. Soc., London 1926. 2498; C. 1927. I. 35) beschriebenen β -Formen der sonst in der α -Form kristallisierenden ungeraden Säuren ident. Es existieren andererseits Verbb. (Alkohole, Nitrile), deren ungerade Homologen höherer F. aufweisen; für die geraden Verbb. dieser Reihen wäre dann die Bldg. von pseudo-cis-Formen zu erwarten. — Die Oszillationen von in fl. Zustand gemessenen Eigg. (z. B. Mol.-Vol. der Fl.) sind weit weniger ausgeprägt als die im festen Zustand (Mol.-Vol. des festen Stoffes), weil im fl. Zustande sich die cis- u. die pseudo-trans- bzw. die trans- u. die pseudo-cis-Form des Mol. im Gleichgewicht befinden. — Schließt sich eine zickzackförmige Kette zu einem Ring, so erleidet sie dabei eine geringere Deformation, wenn sie gerade Anzahl von Gliedern hat; dementsprechend sind die FF. von Hexamethylen u. Octamethylen höher als die von Pentamethylen u. Heptamethylen. (Ztschr. physikal. Chem. 128. 203—29. Moskau, Wiss.-chem. Forschungsinst.) BKM.

J. G. F. Druce, *Das Kriechen von Lösungen*. Nach Beobachtungen des Vfs. haben NH_4Cl u. ZnSO_4 das größte Kriechvermögen. Warme, konz. Lsgg. dieser Salze bilden eine feste Kruste an der Gefäßwandung, wodurch die übrige Lsg. infolge Capillarkraft nachgezogen wird. Von nicht wss. Lsgg. kriechen die äth. am meisten. Das Phänomen ist abhängig von Temp., Beweglichkeit des Lösungsm. u. anderen Eigg. Bei folgenden Stoffen wurde das Kriechen in abnehmendem Maße beobachtet: NH_4Cl , ZnSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 , Alaun, Na_2SO_4 , FeSO_4 , BaCl_2 , KNO_3 , MnSO_4 , NaCl . (Pharmac. Journ. 119. 333.) L. JOSEPHY.

Neda Marinescu, *Über die idealen Lösungen. Die Umhüllungskonstante C*. (Vgl. Kompt. rend. Acad. Sciences 183. 964; C. 1927. I. 1134.) Unter der Umhüllungskonstante (constante de la périphère) versteht Vf. den Hydratationsgrad des gel. Teilchens, wobei die Hydratation auf elektr. Kräfte (Orientierung von Dipolen) zurück-

zuführen ist. Der Hydratationsgrad C wird aus der Viscosität berechnet; es wird angenommen, daß das Vol. der gel. Substanz v in der Formel $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 v/V)$ (η die Viscosität der Lsg., η_0 des Lösungsm., V das Vol. der Lsg.), sich additiv aus Moll. des — Gelösten u. dem der Hydratationshülle zusammensetzt. — Es ergibt sich, daß C für eine gegebene gel. Substanz von der Temp. u. vom Lösungsm. unabhängig ist. — Da sich die Dipole des Lösungsm. zum gel. Mol. stets mit demselben (leichter deformierbaren) Ende zuwenden, erhalten die hydratisierten Moll. gleiche Oberflächenladungen, die ihr Zusammenballen verhindern; das ist die Löslichkeit. Werden Ionen, deren elektr. Felder stärker als die der Moll. sind, in die Lsg. gebracht, so treten die Moll. ihre Hüllen den Ionen ab u. können dann aneinander stoßen u. kleben; das ist das Aussalzen. — Die Abweichungen konzentrierterer Lsgg. von den VAN'T HOFF'schen Gesetzen lassen sich gleichfalls durch die Hydratation erklären. (Bulet. Soc. Chim. Romania 8. 92—100. 1926. Paris, Sorbonne.)

BIKERMAN.

Hans L. J. Bäckström, *Die Kettenreaktionstheorie der negativen Katalyse. II. Die zwei Stufen der Autoxydationsreaktionen.* Vf. bringt im wesentlichen die im Journ. chem. Soc., London 49. 1460; C. 1927. II. 2036) bereits geschilderten Verss. u. theoret. Erwägungen in breiterer Darst. Im Anschluß hieran wird der Mechanismus der Autoxydationsrkk. erörtert u. gezeigt, daß bei letzteren die 2 Stufen, 1. Bldg. eines Peroxyds, 2. Oxydation eines zweiten Moleküls durch das Peroxyd — zu unterscheiden sind. Vf. untersucht nun, ob die erste oder zweite dieser Stufenrkk. den Ablauf der Kettenrk. einleitet. Durch Best. der Quantenausbeute der zwischen Benzaldehyd u. Sauerstoff sich abspielenden photochem. Rk. gelingt der Nachweis, daß die Bldg. des Peroxyds der kettenartig verlaufende Vorgang ist; die pro 1 absorbiertes Quant entstehende Zahl von Peroxydmolekeln beträgt nämlich bis zu 10000. Infolge der Identität der verzögernden Wrkg. negativer Katalysatoren auf diese photochem. u. die entsprechende, rein therm. Rk. kann man folgern, daß auch die therm. Bldg. von Benzoperoxyd zu einer Aktivierung weiterer Aldehydmolekeln führt, die hierdurch mit O_2 reagieren können. Weiterhin wird die Rk. zwischen Benzopersäure u. Benzaldehyd, die unter Bldg. von Benzoesäure verläuft, studiert; diese Umsetzung verläuft pseudo-unimolekular. Auch diese Rk. weist eine hohe Lichtempfindlichkeit auf, indem sich etwa 17 Moll. pro Quant umsetzen; somit verursacht auch die Rk. zwischen Aldehyd u. Persäure die Aktivierung weiterer Aldehydmoll., wenn auch in geringerem Grade als die 1. Stufe; Rk. zwischen Aldehyd u. O_2 . Dasselbe gilt auch für diesen Fall für die therm. Rk.; auch erklären sich hieraus die autokatalyt. Effekte, die photochem. Nachwrkg. u. andere bei der Autoxydation des Benzaldehyds beobachtete Erscheinungen. — Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Na_2SO_3 -Lsgg. u. O_2 wird erheblich durch Zugabe von Persulfaten oder Peroxyd gesteigert, was anscheinend so zu deuten ist, daß Sulfitionen durch die zwischen Persulfat u. Sulfit (bzw. H_2O_2 u. Sulfit) erfolgende Rk. angeregt werden; analog scheint sich die n. Rk. zwischen O_2 u. Sulfit zu verhalten, bei der vermutlich, wie bei anderen Autoxydationen, ein Peroxyd als Zwischenprod. auftritt. (Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. Nr. 15. 1—34.)

FRANKENBURGER.

A. v. Kiss, *Über die Katalyse bei den homogenen Gasreaktionen.* Zwecks Vereinfachung werden nur die Dunkelrkk. behandelt, bei welchen nur die dunkle Strahlung des Reaktionsraumes anwesend ist. Vf. erläutert die Grundbegriffe der Geschwindigkeitstheorien. Um die Erscheinungen der Katalyse richtig deuten zu können, wird auf die die chem. Rkk. aufbauenden elementaren physikal. u. chem. Vorgänge zurückgegriffen. Diese sind: die elementaren Zustandsänderungen der Atome u. Moll. während der Vorgänge der Aktivierung u. Inaktivierung u. die elementaren chem. Rkk. Es werden hierauf die chem. u. die physikal. Katalyse erörtert. Wir besitzen kein Kriterium darüber, in welchen Fällen der durch die Zusammenstöße entstehende Katalysatorkomplex als eine chem. Verb. u. wann nur als ein Stoßkomplex betrachtet werden soll. Verff., um festzustellen, ob während der Dauer des Zusammenstoßes eine Umgruppierung der Atome in den sich stoßenden Moll. vor sich gegangen ist oder nicht, bestehen einstweilen nicht. Vf. macht deshalb vorläufig keinen Unterschied zwischen der physikal. u. chem. Katalyse. — Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß das über die chem. Katalyse Gesagte ohne weiteres beibehalten werden kann. In den Fällen der physikal. Katalyse ist unbedingt eine Revision nötig. Unsere Kenntnisse über Molekularstruktur sind noch so wenig entwickelt, daß nicht einmal die Richtlinien der Theorie einer physikal. Katalyse gegeben werden können. (Chem. Weekbl. 24. 466—71. Szeged, Univ.)

K. WOLF.

F. Hurn Constable, *Über den Einfluß ständiger kleiner Zugaben von Kontaktgiften auf katalytische Gasreaktionen in geschlossenen Gefäßen*. Vf. bezieht sich auf BEEBES (Journ. physical Chem. 30. 1538; C. 1927. I. 1662) Messungen der differentiellen Adsorptionswärmen von CO an Cu-Kontakten u. auf die Arbeit von PEASE u. STEWART (Journ. Amer. chem. Soc. 47. 1235; C. 1925. II. 706), in der nachgewiesen wird, daß die katalyt. Hydrierung von Äthylen durch Cu bei allmählicher Zugabe kleiner CO-Mengen durch die anfänglich hinzugegebenen Mengen relativ am stärksten, durch die folgenden in viel geringerem Maße verlangsamt wird. Er setzt diese Feststellungen in Beziehung zu der durch PEASE, TAYLOR u. ihm selbst entwickelten Theorie eines Bestehens „aktiver Stellen“ abgestufter Aktivität an der Oberfläche der Kontaktsubstanzen u. betont, daß BEEBES Resultat auch auf andere Weise als durch diese Annahme zu deuten sind, während er mit Hilfe rechner., auf seiner mathemat. Formulierung der Giftwrg. basierender Ansätze nachprüft, ob die Beobachtungen von PEASE u. STEWART eindeutig nur durch jene Theorie der „aktiven Zentren“ zu erklären sind. Es ergibt sich, daß sowohl bei Annahme eines mono-, als auch eines bimolekularen Verlaufes der in der Adsorptionsschicht ablaufenden Rk. die Verss. zu dem Schluß führen, daß die Kraftfelder der aktiven Zentren erheblich voneinander verschieden sind; dies macht sich dadurch kenntlich, daß die mittlere „Adsorptionsdauer“ eines, die aktiven Zentren blockierenden CO-Moleküls für die einzelnen Zentren außerordentlich verschieden ist. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 23. 832—37.) FKGG.

Herbert Warren Walker, *Katalytische Reaktionen des Äthylens*. Vf. studiert die Umsetzungen von strömendem C_2H_4 in Ggw. verschiedener Kontaktsubstanzen Er stellt fest, daß das Gas unterhalb 600° unverändert bleibt, oberhalb dieser Temp. in einem Jenaer Glasrohr sich unter gleichzeitiger Bldg. von C_2H_2 , Kohle, H_2 , CH_4 u. C_2H_6 zu farblosen u. braunen Ölen kondensiert; für den Mechanismus dieser Rk. wird eine hypothet. Reaktionsfolge entwickelt. Zum Vergleich wird die therm. Zers. von C_2H_2 studiert u. festgestellt, daß dieses unterhalb 400° beständig ist, oberhalb dieser Temp. sich zu einer braunen fluoreszierenden Fl. kondensiert, wobei es sich gleichzeitig in Kohle, H_2 , CH_4 u. C_2H_4 zers. Die beim Durchleiten eines Gemisches $C_2H_2 + C_2H_4$ (1:1) durch ein Jenaer Glasrohr gebildete Fl. ist ein Gemisch von polymerisiertem C_2H_2 u. C_2H_4 . Verss., die im Glas vorhandenen, die Polymerisation katalysierende Substanz zu ermitteln, bleiben erfolglos; vermutlich ist die Aktivierung des C_2H_4 auf das Vorhandensein von 2 oder mehreren, im Glas vorhandenen Oxiden zurückzuführen. *Silica-Gel, Silicagel + Borax, Silica-Gel + Ca(OH)₂, Ca(OH)₂, Borax, Ca-Silicat u. ZnO* verhalten sich dem C_2H_4 gegenüber bis 600° indifferent. Mit Fe_2O_3 reagiert C_2H_4 u. reduziert es völlig bei 500° , ZnO wird bei $800-900^\circ$, PbO bei 600° reduziert. Die 2 gelben u. die rote (Bleiglätte) Form des PbO werden in ähnlicher Weise angegriffen. Weiterhin wird die Einw. von geschmolzenem Na auf C_2H_4 im Temp.-Bereich von $100-550^\circ$ untersucht; in diesem ganzen Bereich polymerisiert sich C_2H_4 zu einem farblosen Öl, wobei Na mit C_2H_4 reagiert u. mit ihm sowie dem entstehenden C_2H_2 Carbide, sowie mit dem H_2 Hydride bildet; C_2H_4 zers. sich zu H_2 , Kohle u. CH_4 ; ein kleiner Teil wird zu C_2H_6 hydriert. Nur ein kleiner Bruchteil des C_2H_4 bleibt beim Überleiten über Ni bei 400° unverändert; hierbei tritt keine Polymerisierung ein, sondern nur Zers. in $C_2H_2 + H_2$, wobei ersteres sich in Kohle + H_2 spaltet u. infolge der Auftrennung des C_2H_4 Mol. an der C=C-Bindung sich durch Hydrierung CH_4 bildet. In Ggw. von Co zers. sich C_2H_4 unter Kohleabscheidung bei 400° . Die Zers. ist bei 545° eine vollständige; fl. Prodd. treten nicht auf. Fe polymerisiert C_2H_4 bei 360° zu einem farblosen Öl u. zers. es gleichzeitig langsam in Kohle + H_2 . Bei 425° ist diese Zers. eine vollständige, gleichzeitig tritt C_2H_6 auf. Mit KOH versetztes Fe wirkt analog; auch Cr_2O_3 wirkt nicht als Aktivator des Fe-Kontaktes, hingegen als besserer Kontaktträger wie poröser Bimsstein für Fe. Druckverss. zeigen, daß die CH_4 -Bldg. aus C_2H_4 über eine Spaltung des letzteren in CH_3 -Gruppen führt. Erhöhter Druck begünstigt die Polymerisierung nicht, da der Fe-Kontakt durch die sich abscheidende Kohle allmählich vergiftet wird. (Journ. physical Chem. 31. 961—96. Cornell Univ.)

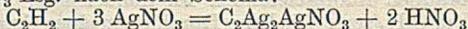
FRANKENBURGER.

Vlon N. Morris und L. H. Reyerson, *Die katalytische Wirksamkeit metallüberzogenen Silicagels*. I. Die Hydrierung von Äthylen. Vff. studieren als Fall einer einfachen katalyt. Gasrk. die Hydrierung von C_2H_4 durch H_2 an metallüberzogener aktiver Kieselsäure im strömenden Gas. Es werden mit Pt, Pd u. Cu überzogene Kontakte verwendet; mit Ag überzogene erweisen sich für die untersuchte Rk. als unwirksam. Das Silicagel wird nach PATRICK (U. S. Pat. 1297724) hergestellt; die

Metallisierung geschieht nach LATSHAW u. REYERSON (Journ. Amer. chem. Soc. 47. 610; C. 1925. I. 2360) außer beim Cu, für das der Vorgang der Metallisierung näher beschrieben wird. Für die Kontaktverss. werden elektrolyt. H_2 u. 98%ig. C_2H_4 verwendet; nach Trocknung streichen sie über den, in einem U-Rohr enthaltenen Katalysator u. kommen hierauf zur Analyse. Variiert werden Kontakttemp. (0—240°), Strömungsgeschwindigkeit u. Zus. des C_2H_4/H_2 -Gemisches (12—80% C_2H_4). Die Temp.-Abhängigkeit der katalyt. Wrkg. der Pt u. Pd-Kontakte ist sehr gering; die an u. für sich geringere Wrkg. des Cu steigt mit der Temp., sie besitzt ein Minimum bei 30°. Auch der Abfall der Ausbeuten mit steigender Strömungsgeschwindigkeit der Gase ist beim Cu bei dessen Optimaltemp. 240° stärker als bei Pt u. Pd. Endlich zeigen die mit letzteren Metallen präparierten Kontakte bei Behandlung von C_2H_4/H_2 -Gemischen mit steigendem C_2H_4 -Geh. relativ langsameren Abfall ihrer Aktivität wie Cu-Kontakte. Somit erweisen sich Pt u. Pd auf Silicagel als aktivere u. weniger empfindliche Hydrierungskatalysatoren wie Cu; die Vff. deuten die experimentellen Ergebnisse mit der Möglichkeit einer Hydridbildung des Cu u. einer besonders großen Zahl „aktiver Zentren“ des Pt u. Pd infolge der spezif. Herst. dieser Metallhäutchen. Die Rk.-Geschwindigkeit sinkt etwa umgekehrt proportional dem C_2H_4 -Geh. der Ausgangsgemische, erreicht jedoch bei Pt u. Pd schon bei 75%ig. Gemischen den Wert Null, während Cu noch etwas wirksamer ist; dies dürfte auf Verdrängung der H_2 -Adsorption zurückzuführen sein. (Journ. physical Chem. 31. 1220—29. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

FRANKENBURGER.

V. N. Morris und L. H. Reyerson, *Die katalytische Wirksamkeit metallüberzogener Silicagel. II. Die Hydrierung von Acetylen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen mittels der bereits beschriebenen Methode (vgl. Teil I) die katalyt. Hydrierung von C_2H_2 an Silicagelen, die mit Pd, Pt u. Cu-Häutchen überzogen sind. C_2H_2 wird aus CaC_2 bereitet u. von H_2S u. Phosphin gereinigt, H_2 wird elektrolyt. dargestellt. Die Analyse der aus C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 u. H_2 bestehenden Rk.-Gase erfolgte mittels Titration der mit einer $AgNO_3$ -Lsg. nach dem Schema:



gebildeten HNO_3 , das C_2H_4 durch Subtraktion der C_2H_2 -Menge von der durch Br_2 Addition bestimmten Gesamtmenge ungesätt. KW-stoffe. Gewisse Anzeichen sprechen für eine zusätzliche Bldg. von Polymerisationsprodd. des C_2H_2 . Die Temp.-Abhängigkeit der katalyt. Wrkg. der Kontakte zeigt eine optimale Aktivität der Kontakte; sie liegt für Pd bei 50°, für Pt bei 100°; für Cu bei 200°; letzteres ist bei 100° noch nahezu unwirksam. Pd sowie Pt lassen sowohl C_2H_4 als auch C_2H_6 entstehen, wenn auch H_2 im Überschuß über die zur C_2H_6 -Bldg. nötigen Menge vorhanden ist; beim Pd verschiebt sich das Verhältnis C_2H_4/C_2H_6 beim Übergehen von einer Arbeitstemp. von 50° zur Temp. von 100° zu ungunsten des C_2H_4 . Mit abnehmender relativer Konz. des H_2 im Ausgangsgemisch steigt der relative Geh. der Rk.-Gase von C_2H_4 gegenüber C_2H_6 an; die absol. C_2H_4 -Ausbeuten gehen jedoch bei der Variierung des Verhältnisses C_2H_2/H_2 von $1/10$ zu $3/1$ durch ein Optimum. Pd scheint der beste Kontakt für die Bldg. von C_2H_4 zu sein, Pt bewirkt eine völlige Hydrierung des C_2H_2 bis zum C_2H_6 in höherem Maße bei H_2 -Überschuß im Ausgangsgas. Die Verss. ergeben, besonders beim Vergleich der Wirksamkeit dieser, auf Silicagel niedergeschlagenen Metallhäutchen mit derjenigen der Metalle ohne Träger, daß anscheinend die gleichzeitige Adsorptionsfähigkeit des Gels u. des Metalls für die katalyt. Bldg. des C_2H_4 bessere Verhältnisse schafft als die Adsorptionsfähigkeit von Gel oder Metall allein. (Journ. physical Chem. 31. 1332—37. Minneapolis, Minnesota Univ.)

FRANKENBURGER.

E. Emmet Reid, *Fünfter Bericht des Ausschusses für Kontaktkatalyse.* (4. vgl. C. 1926. I. 2529.) Vf. behandelt kurz die Frage nach der theoret. Ableitung der Rk.-Geschwindigkeit im allgemeinen, betont die wachsende Anerkennung der allgemeinen Form der „Zwischenverbindungstheorie“ u. erläutert an Betrachtungen über die Struktur von Krystallen, Fl. u. Fl.-Oberflächen die allgemein sich betätigenden, auch bei der Kontaktkatalyse wirksamen Haupt- u. Nebenvaleanzkräfte. Es folgt eine kurze Zusammenstellung der 1925 sowie 1926 erschienenen, dem Vf. bekannt gewordenen wichtigsten Arbeiten über Kontaktkatalyse (etwa 240). Die Einteilung ist folgende: 1. Veröffentlichungen allgemeinen Inhalts über Katalyse u. Katalysatoren, 2. Über „Aktivierungsenergien“ u. deren physikal. Deutung, 3. Über die Theorie der Vorgänge an heterogenen Grenzflächen, vor allem an der Oberfläche fester Katalysatoren bei Gasrkk.; dieses Kapitel ist infolge der Besprechung der neueren, die energet. Inhomogenität der Oberflächen betreffenden Forschungen besonders ausführlich, 4. Über

Zusammenhänge zwischen Adsorption u. katalyt. Wirksamkeit. 5. Über die Frage der bei katalyt. Prozessen sich bildenden „Zwischenverbb.“; naturgemäß umfaßt auch dieser, zahlreiche Einzelfälle enthaltende Abschnitt, größeren Raum. Es folgt 6. ein kurzer Abschnitt über „Träger“ von katalyt. wirkenden Substanzen u. 7. eine, die „Auswahl“ bestimmter Rk.-Möglichkeiten durch Wahl entsprechender Katalysatoren behandelnde Zusammenstellung. 8. Über Natur u. Wirkungsweise von „Aktivatoren“, 9. Über Kontaktgifte u. die negative Katalyse. 10. „Beobachtungen über Katalyse“: ein längerer Abschnitt, in dem Arbeiten referiert sind, welche besonders typ. u. interessante Fälle katalyt. Wrkg. betreffen, hingegen die Theorie weniger berücksichtigen. Schließlich wird auf die noch wenig studierte, jedoch im organ. Leben dominierende Bedeutung organ. Katalysatoren hingewiesen. (Journ. physical Chem. **31**. 1121 bis 1149.)

FRANKENBURGER.

Harry N. Holmes and L. W. Mattern, Elements of chemistry. London: Macmillan 1927. 8^o. 7 s. 6 d. net.

W. R. Jamieson, Elementary general physical science. London: Macmillan 1927. 8^o. 6 s. 6 d. net.

Oliver Lodge, A century's progress in physics. London: Univ. of London Pr. 1927. (36 S.) 8^o. swd., 1 s. net.

Edward Thorpe, A dictionary of applied chemistry. Rev and enl. ed. Vol. 7 with an index to the whole work by F. M. G. Micklethwait. London: Longmans 1927. (773 S.) 8^o. 60 s.

James Walker, Introduction to physical chemistry. 10 th ed., rev. London: Macmillan 1927. (458 S.) 8^o. 16 s. net.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. H. Kolkmeier, *Anfertigung und Berechnung von Röntgenogrammen*. Eine Zusammenfassung u. Erläuterung der Methoden von BRAGG, DEBYE-SCHERRER-HULL u. der Berechnungsmethoden von JOHNSEN, TOEPLITZ, RUNGE, HULL, BURGER, SEEMANN u. BOHLIN. (Chem. Weekbl. **24**. 498—506. Utrecht, VAN'T-HOFF-Labor.)

K. WOLF.

G. W. Stewart und Roger M. Morrow, *Zerstreuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten: primäre normale Alkohole*. Vff. schildern ihre Hypothese eines halbkrystallin., durch Röntgenstrahlanalyse nachweisbaren „cybotaktischen“ Zustands von Fl. (vgl. C. 1927. II. 371). Diese Ansicht wird durch Unterss. an fl. n. Alkoholen von Methyl- bis Laurylalkohol durch die Vff. gestützt, die auf Messung der Ionisierungskurven beruhen, welche die Mo-K_α-Strahlung nach Durchgang u. Zerstreuung in diesen Fl. ergeben. Vff. schließen auf das Vorhandensein zweier charakterist. Abstände, von denen der eine mit der Länge der A.-Moll. variiert, der andere prakt. unabhängig davon bleibt; letzterer ist gleich dem Abstand, senkrecht zur Kohlenstoffkette gemessen, u. beträgt 4,6 Å für Lauryl-, langsam abnehmend 4,4 Å für Butyl- u. rasch abnehmend 3,8 Å für Methylalkohol. Der Wert 4,6 Å steht im besten Einklang m. ADAMS Arbeit über die Oberflächenhäutchen von gesätt. Fettsäuren. Der linear mit der Anzahl von C-Atomen in der Kette um je 1,3 Å zunehmende Wert für den ersten Abstand stimmt zu den Ansichten anderer Autoren über die Struktur der C—C-Ketten u. führt zur Ansicht, daß die Zerstreuung durch die polaren Gruppen der Moll. enthaltende zur Richtung der Molekülketten nicht senkrechte Ebenen bewirkt wird. Vergleich der mit den fl. u. festen Substanzen erhaltenen Ionisierungskurven erweist, daß die Abstände in beiden Fällen nicht ident. sind u. daher nicht von in der Fl. vorhandenen Kryställchen herrühren können. Der cybotakt. Zustand ist spezif. für die jeweilige Substanz u. ermöglicht eine gewisse, wenn auch nicht völlig desorientierte Beweglichkeit; anscheinend sind die Moll. in sehr kleinen, zum Nachweis einer opt. Anisotropie zu kleinen Gruppen vereinigt. Die Verhältnisse gelten somit nicht für die fl. Krystalle, sie ermöglichen jedoch ein gutes Verständnis der Eigg. von Lsgg. u. anderer Erscheinungen an Fl. Vff. diskutieren noch die Frage, inwieweit ihre Anschauungen mit den Unterss. über Lichtzerstreuung in Fl. zu vereinbaren sind u. stellen fest, daß letztere in keiner Weise den ersteren widersprechen. (Physical Rev. [2] **30**. 232—44. Iowa, Univ.)

FRANKENBURGER.

Paul D. Foote, *Die Auslöschung der Resonanzstrahlung des Quecksilbers durch Fremdgase*. Die Intensität der von Hg-Dampf emittierten Resonanzstrahlung sinkt mit dem wachsenden Druck zugefügter Fremdgase. Vf. schließt aus seinen Vers. auf die Aueinanderfolge von Übergängen in Ggw. von N₂ u. Edelgasen: Die Absorption

von λ 2537 schafft angeregte Hg-Atome (3P_1), die teilweise in den Normalzustand unter Emission der Resonanzlinie zurückkehren, teils beim Zusammenstoß mit den Molekeln des Fremdgases in einen energet. etwas tiefer liegenden angeregten Zustand (3P_0) übergehen. Ein großer Teil letzterer Hg-Atome wird durch Zusammenstöße mit sehr raschen Gasmolekeln wieder in den 3P_1 -Zustand zurückversetzt; bei 18° genügt ein Zusammenstoß von 6000 gemäß den Gesetzen von der Erhaltung der Energie u. des Impulsmomentes um einen derartigen Energiezuwachs zu bewirken. Andere, im 3P_0 -Zustand befindliche Hg-Atome kehren in den Normalzustand zurück, indem sie auf Spuren verunreinigenden H₂ unter Dissoziation des letzteren ihre Energie übertragen, während weitere 3P_0 -Atome beim Zusammenstoß mit n. Hg-Atomen angeregte Hg₂'-Molekeln bilden. Vf. entwickelt ein Gesamtbild dieses Komplexes von Rkk. auf Grund kinet. Überlegungen, denen zufolge jeder erfolgende Zusammenstoß außer den zur Molekülbdg. führenden, als wirksam betrachtet wird. Alle weiteren Konstanten können unmittelbar berechnet werden; es ergibt sich, daß bei mäßig intensiver Einstrahlung leicht eine etwa 10%ig. Konz. von im 3P_0 -Zustand befindlichen Hg-Atomen erreicht zu werden vermag. (Physical Rev. [2] 30. 288—99.) FRKBG.

Paul D. Foote, *Depolarisierung der Resonanzstrahlung*. Vf. befaßt sich im Anschluß mit der Unters. der Auslöschung der Resonanzstrahlung von Hg-Dampf mit deren Depolarisierung; letztere wird durch λ -Effekte hervorgerufen. Mit Gasen, welche durch Veranlassung des Übergangs $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$ beim Stoß gegen Hg'-Atome Auslöschung hervorrufen, tritt auch eine deutliche, dem Übergang $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$ entsprechende Rk. auf, die durch Zusammenstöße mit rasch bewegten Moll. bewirkt wird. Atome, die ohne Stoßstörung strahlen, emittieren polarisiertes Licht. Die aus dem 3P_0 in den 3P_1 -Zustand gelangenden Hg-Atome haben zahlreiche Zusammenstöße durchgemacht u. ihre relative Orientierung zum elektr. Vektor der einfallenden Strahlung verloren; dementsprechend emittieren sie eine räumlich gleichmäßig verteilte Strahlung. Der zweite, depolarisierende Faktor besteht in Zusammenstößen solcher Art, daß bei ihnen der Abstand der Stoßpartner zu groß ist, um einen „Stoß“ gemäß der n. kinet. Theorie zustande kommen zu lassen, jedoch noch klein genug dafür, daß das Feld des genäherten Atoms bzw. Moleküls auf das Hg'-Atom einen desorientierenden Einfluß hat. Die Depolarisierung durch H₂ ist ein Musterbeispiel für letzteren Fall, während ersterer Effekt ausreicht, um die depolarisierende Wrkg. der Edelgase zu deuten, deren Atomfelder mit einer hohen Potenz des räumlichen Abstandes abnehmen. (Physical Rev. [2] 30. 300—304. Washington, Bureau of Standards.) FRANKENBURGER.

L. J. Waldbauer und I. J. Patton, *Über die Natur aktivierter Molekeln*. Vf. führen die bekannten, experimentell gestützten Einwände gegen die Strahlungstheorie der Aktivierungsgeschwindigkeit zur Rk. befähigter Molekeln an, verweisen auf die Seltenheit streng monomolekularer Gasrkk. u. betonen die Unabhängigkeit des monomolekularen Zerfalls radioaktiver Substanzen von äußerer Einstrahlung. Sie entwickeln die Hypothese, daß Atome u. Molekeln in solchen zeitlichen Momenten als „aktiviert“ zu bezeichnen sind, in denen ihr äußeres Valenzelektron im Aphel seiner ellipt. Bahn steht u. daher am losesten gebunden ist. Der Temp.-Anstieg der Rk.-Geschwindigkeit soll auf die Zunahme der Stoßzahl u. das Anwachsen der Stoßenergien zurückzuführen sein. Eine experimentelle Überprüfung dieser Hypothese ist auch nach Ansicht der Vf. unmöglich. (Journ. physical Chem. 31. 1433—34. Paris, 43 rue du Capitaine Ferber.) FRANKENBURGER.

S. C. Lind und George Glockler, *Die chemische Wirkung von elektrischer Entladung in Äthan*. Es werden die gasförmigen u. fl. Reaktionsprodd., die aus Äthan durch Einw. stiller elektr. Entladung bei 12 000 Volt entstehen, untersucht. Das Entladungsgefäß ist ein Siemensozonisator. Die Gase werden mit einer Töplerpumpe durch das Entladungsrohr geschickt. Die entstandenen Prodd. werden als H₂, Methan, Propan, Butan u. Pentan bestimmt. Die Ausbeute an den einzelnen Gasen wird gemessen. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird gefunden, daß ein Parallelismus zwischen diesen Rkk. bei stiller Entladung u. der Kondensation besteht, die durch Beschießung mit α -Teilchen von Radiumemanation hervorgerufen wird. Die empir. Zus. der Prodd., in der Gasphase bestimmt, ist: C_nH_{1,85n}, aus der Verbrennung der fl. Prodd. bestimmt, gleichfalls: C_nH_{1,85n}. LIND u. BARDWELL (Journ. Amer. chem. Soc. 48. 2335; C. 1926. I. 1365) haben bei der Kondensation durch Beschießen mit α -Teilchen die Zus. der fl. Prodd. zu C_nH_{1,85n} gefunden. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 52 9 Seiten Sep. Univ. of Minnesota.) BENJAMIN.

Annelise Schrammen, *Die Hyperfeinstruktur der Terme des Cadmiumspektrums*.

Vf. beschreibt eine Apparatur zur Unters. feinsten Strukturen von Spektrallinien im Ultraviolett; ihr Hauptbestandteil ist eine besonders konstruierte Quarzlammerplatte; dieselbe wird zwischen Kollimator u. Prismen des Spektrographen gesetzt. Es wird die Hyperfeinstruktur der ultravioletten Cd-Linien u. der Hg-Linie 2537 Å messend bestimmt. Die Aufspaltung erfolgt mit einer Genauigkeit von 10^{-3} bis 10^{-4} Å; auch die Intensität der Linien, sowie ihrer Trabanten wird bestimmt. Die Hyperfeinstruktur der Cd-Linien läßt sich durch ein Termschema darstellen, das im wesentlichen mit dem von MAC NAIR (Philos. Magazine [7] 2. 613; C. 1927. I. 854) gegebenen übereinstimmt. (Ann. Physik [4] 83. 1161—98. Jena, Physikal. Inst.) FRANKENBURGER.

Hantaro Nagaoka, Daizo Nukiyama und Tetsugoro Futagami, *Spontan entstehende Spektrogramme von Kohlenstoff, Silicium, Zinn, Blei und Cer*. Die in früheren Arbeiten (vgl. S. 1235, 1789, 2151) beschriebenen Unterss. werden auf die oben genannten Metalle ausgedehnt. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 392—97.) BENJAMIN.

Hantaro Nagaoka, Daizo Nukiyama und Tetsugoro Futagami, *Spontan entstehende Spektrogramme von Antimon, Wismut und Mangan*. (Vgl. vorst. Ref.) (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 398—402.) BENJAMIN.

Hantaro Nagaoka, Daizo Nukiyama und Tetsugoro Futagami, *Spontan entstehende Spektrogramme von Chrom, Molybdän und Tellur*. (Vgl. vorst. Ref.) (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 403—08.) BENJAMIN.

Hantaro Nagaoka, Daizo Nukiyama und Tetsugoro Futagami, *Spontan auftretende Spektrogramme von Eisen, Kobalt und Nickel*. (Vgl. vorst. Ref.) (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 409—14.) BENJAMIN.

Hantaro Nagaoka, Daizo Nukiyama und Tetsugoro Futagami, *Spontan auftretende Spektrogramme von Palladium, Iridium und Platin*. (Vgl. vorst. Ref.) Abschluß der Arbeit über die spontan auftretenden Spektrogramme. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 415—18.) BENJAMIN.

James Arnold Crowther, *Molecular physics and the electrical theory of matter*. 4th ed., rev. London: Churchill 1927. (210 S.) 8^o. 7 s. 6 d. net.

W. J. H. Moll, *Meting van straling*. Groningen: P. Noordhoff 1927. (24 S.) 8^o. fl. —.60.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Alfons Bühl, *Über wasserfallelektrische Wirkung an Lösungen ein-einwertiger Elektrolyte*. Vf. untersucht eingehend mit besonderer Berücksichtigung der Ladungen der entstehenden Doppelschichten die elektr. Aufladung, welche Lsgg. einfacher Elektrolyte beim Zerstäuben annehmen; es werden relative Messungen der an ein u. demselben Zerstäuber erzeugten positiven u. negativen Trägermengen ausgeführt. Untersucht werden wss. Lsgg. von HCl, KCl, NaCl, LiCl, KOH, NaOH u. LiOH; es werden Lsgg. unter 0,1-n., bei denen die Ionenkonz. den Gesamtkonz. entsprechen, verwendet. Die Zerstäubungsapparatur ist eingehend beschrieben. Die Darst. der Lsgg. geschieht nach einer Verdünnungsmethode; ihre Konz. werden durch Leitfähigkeitsmessungen überprüft; der aus den letzteren sich ergebenden Absorption der Ionen an den Glaswänden wird besonders Rechnung getragen. Weiterhin studiert Vf. die Abhängigkeit der beim Zerstäubungsprozeß gebildeten Trägermengen von der Konz. der Lsgg.; auch der Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit wird im einzelnen verfolgt u. eine, die Kinetik der Oberflächen- u. Doppelschichtenbdg. umfassende Deutung der Versuchsergebnisse entwickelt. (Ann. Physik [4] 83. 1207—24. Heidelberg, Radiolog. Inst.) FRANKENBURGER.

Yoshio Tanaka und Yūzaburō Nagai, *Untersuchungen über die Entflammbarkeit von Wasserstoff*. V. *Der Einfluß von Tetramethylzinn und Tetramethylblei auf die Grenzen der Entflammbarkeit von Wasserstoff-Luft-Gemischen*. (IV. vgl. S. 2267.) Vff. messen den Einfluß von Zinntetramethyl u. Bleitetramethyl auf die Grenzen der Entflammbarkeit u. geben dafür Tabellen. Die Wrkg. des Pb- u. Sn-Tetramethyls ist sehr ähnlich der des Diäthylselenids u. anderer metallorgan. Verbb. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3. 434—36.) BENJAMIN.

B. Bružs, *Korrespondierende Zustände für die Entropie der Elemente*. (Nachtragsreferat zu S. 225.) Vf. zeigt an vorhandenem experimentellem Material (48 Elemente mit 5 Ausnahmen), daß die Entropien der Elemente beim F. im fl. Zustande alle annähernd den Wert von 22 Cal/grad haben im Gegensatz zur Zimmertemp., wo die Entropie eine period. Funktion der Atomnummern ist. Zweitens, daß wahrscheinlich auch beim krit. Punkt die Entropien der Elemente gleich sind u. den Wert von ca.

49 Cal/grad haben. Da für alle Elemente die Entropien bei 0° abs. (0), beim F. (22), beim krit. Punkt (49) gleich sind, schlägt Vf. die Benennung korrespondierende Zustände vor. (Journal physical Chem. 31. 681—85. Riga, Univ.) BRUŽS.

Institut international de physique Solvay, Conductibilité électrique des métaux et problèmes connexes. Rapports et discussions du quatrième conseil de physique tenu à Bruxelles. Publiés par la Commission administrative de l'Institut. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1927. (VIII, 368 S.) 8°.

William Robinson, Applied thermodynamics: A textbook covering the syllabuses of the B. Sc., A. M. Inst. C. E. and A. M. I. Mech. E. examinations. London: Pitman 1927. (574 S.) 8°. 18 s. net.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. A. Fells und J. B. Firth, *Die Rolle des in Kieselsäuregelen vorhandenen Wassers. Die Struktur von Kieselsäuregel.* (Vgl. C. 1927. II. 393.) Vff. geben einen Überblick über die bisherigen Hypothesen, betreffend die Natur der verschiedenen Entwässerungsstufen beim Übergang von SiO₂-Solen zu SiO₂-Gelen u. amorpher SiO₂. Sie unternehmen Verss., um die allenfallsige Existenz definierter Hydrate der SiO₂ nachzuweisen. Dies geschieht mittels Herst. von Gelen u. zeitlicher Verfolgung der Gewichtsänderungen beim Trocknungsvorgang über H₂SO₄ im Vakuum. Analysen des aus Na-Silicat u. HCl gebildeten NaCl sowie des Glührückstandes ergeben die jeweilige quantitative Zusammensetzung der Zwischenstufen. Aus den Ergebnissen ihrer Bestst. ziehen Vff. den Schluß, daß das in den Gelen enthaltene W. in zwei voneinander verschiedenen Arten zugegen ist, nämlich als „gebundenes“ u. als „freies“ W.; ersteres ist an SiO₂ chem. gebunden, letzteres durch Capillarkräfte in den Maschen u. Poren des Gels eingeschlossen; beide Arten lassen sich durch die Unterschiede in der Möglichkeit ihrer Entfernung sowie dadurch erkennen, daß nur das „freie“ W. als Lösungsm. für anwesendes NaCl wirksam ist. Es wird eine Hypothese für die Bldg. u. Zus. dieser Gele entwickelt. (Journ. physical Chem. 31. 1230—36. Nottingham, Univ.) FRANKENBURGER.

W. S. Patrick, J. C. W. Frazer und R. I. Rush, *Eine Untersuchung der Strukturänderungen in amorphen Materialien. Kieselsäure-Gel.* Es werden die Strukturänderungen von Kieselsäure-Gelen während des Erhitzens untersucht. Es wird zuerst die Adsorption von CCl₄ in der Abhängigkeit von der Temp. zwischen 100° u. 1150° untersucht. Es wird gezeigt, daß bis zu 900° die Adsorption keine Änderung erfährt, bis sie bei 1000° plötzlich auf ein sehr tiefes Minimum abfällt. Ein durch Zusatz von 28% Na₂SO₄ verunreinigtes Gel verliert sein Adsorptionsvermögen schon etwas früher. Dieses sinkt dann bei 1000° bis auf 0 herab. Es wird die D. des Gels in seiner Abhängigkeit von der Temp. graph. aufgenommen. Änderung im Adsorptionsvermögen geht parallel mit Dichteänderung. Es wird weiter gezeigt, daß ein reines Kieselsäure-Gel, wenn es auf 1100° erhitzt wird, kristallin. Form annimmt. Es wird eine Theorie, die diese Strukturänderungen zu erklären sucht, entwickelt. (Journ. physical Chem. 31. 1511—20. John Hopkins Univ.) BENJAMIN.

Yosiharu Matuyama, *Über die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen.* (Vgl. S. 1546.) Die Oberflächenspannungen von 6 geschmolzenen Metallen: Sn, Bi, Cd, Pb, Zn u. Sb u. 3 geschmolzenen binären Legierungen Cd-Sb, Zn-Sb u. Pb-Sb wurden mittels der Tropfenmethode bei verschiedenen hohen Temp. gemessen. Die Ergebnisse für W. u. Hg waren denen früherer Autoren sehr nahe. Die Beziehung zwischen der Temp. u. der Oberflächenspannung obiger Metalle war in dem untersuchten Temperaturbereich (etwa 200—700°) linear. EÖTVÖS Gesetz wurde durch die Verss. nicht bestätigt. Aus dem Knick in den Oberflächenspannungs-Konz.-Kurven wurde geschlossen, daß eine intermetall. Verb., die in einer festen Phase bis zur Liquiduslinie besteht, sich beim Schmelzen nicht zers. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16. 555—62. Research Inst. for Iron, Steel and other Metals.) WILKE.

A. J. Scarlett, W. L. Morgan und J. H. Hildebrand, *Herstellung von Emulsionen von festen Pulvern.* Vff. besprechen die Schwierigkeiten, die bei der Best. des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeitsoberflächen u. festen Stoffen auftreten. Es wird eine Beziehung zwischen Oberflächenwinkel u. Emulsionstyp mit Hilfe von mikrograph. Aufnahmen der Emulsionen aufgezeigt. Es werden dabei Emulsionen von Glaspulver in Benzol, Cu-Pulver in Benzol, Pyrit in Toluol, Zn-Staub in Benzol, C in W., HgI₂ in W. untersucht. (Journ. physical Chem. 31. 1566—71. Univ. of California.) BENJAMIN.

Wilder D. Bancroft, *Gibbs über Adsorption*. Vf. macht auf eine Fußnote in der Arbeit von GIBBS über die Adsorption (Scientific Papers 1. 235 [1906]) aufmerksam, die nicht genügend Beachtung gefunden hat. Vf. leitet aus dieser Arbeit ab, daß für die Anwendbarkeit der FREUNDLICHschen Gleichung $(\sigma_M - \sigma_L)/\sigma_M = s_1 c^{1/n}$ (Kolloid- u. Capillarchemie 66. 1927) auf den Fall der Adsorption eines Gases durch eine Fl., in der das Gas prakt. unl. ist, die Tatsache ein ausreichendes Kriterium bildet, daß die Änderung der Oberflächenspannung proportional ist der Änderung der Adsorption. Der Exponent der FREUNDLICHschen Gleichung ist ein Maß für die Änderung der Oberflächenspannung im Falle eines fl. Adsorbens. Für die Anwendbarkeit der FREUNDLICHschen Gleichung auf die Adsorption eines Gases durch einen festen Stoff scheint das ein Kriterium zu bilden, daß die Änderung der Oberflächenspannung oder irgendeiner ihr äquivalenten Eigenschaft proportional der Änderung der Adsorption ist. (Journ. physical Chem. 31. 1501—06. Cornell Univ.) BENJAMIN.

Elroy J. Miller, *Adsorption aus Lösungen durch aschenfreie adsorbierende Holzkohle*. III. *Ein Vergleich zwischen den mit aschenfreier und verunreinigter Holzkohle gewonnenen Ergebnissen*. (II. vgl. C. 1926. II. 2777.) Vf. bringt eine Zusammenstellung der mit aschenfreien u. verunreinigten Holzkohlen gewonnenen Ergebnisse über Adsorption gel. Substanzen. Aschenfreie Zuckerkohle adsorbiert bas. u. saure Farbstoffe hydrolyt., indem nach Adsorption der ersteren die Lsg. saure, bei Adsorption der letzteren bas. Rk. aufweist; dies gilt auch für anorgan. Salze, wie die von Na-, K-, NH₄-, Ba-, Ca-, Mg-Salzen, welche alkal. Lsgg. liefern, während diejenigen des Al, Fe, Hg, Ag, Au u. Pt neutrale oder schwach saure Lsgg. ergeben, wobei die 3 letzteren zu den betreffenden Metallen reduziert werden. Die reine Zuckerkohle adsorbiert bevorzugt Säuren: so adsorbiert sie z. B. nicht die Hydroxyde des Na, K, NH₄, Ba, Ca u. Mg, dagegen leicht Säuren, insbesondere arom. wie Benzoe- oder Salicylsäure. Von den aliphat. werden die 2-bas. Bernstein- u. Malonsäure stärker als die einbas. adsorbiert; am schwächsten werden anorgan. Säuren angelagert. Einführung von Hydroxyl- oder Aminogruppen in die Säuren vermindert ihre Adsorbierbarkeit. Vf. schildert die zum Nachweis der adsorbierten Substanzen brauchbaren Methoden; mittels ihrer gelingt die Feststellung, daß eine dem in der Lsg. entstehenden Alkali äquivalente Menge von Säure aus den Salzsgg. an der Kohle adsorbiert wird. Vf. behandelt weiterhin die negative Adsorption anorgan. Basen durch Holzkohle u. die Anwendbarkeit der LANGMUIR-HARKINSSchen Theorie des Einflusses polarer Gruppen auf die Adsorption polarer Gruppen durch Holzkohle. Nach Befreiung von organ. u. anorgan. Verunreinigungen u. adsorbierten Säuren besitzen sämtliche adsorbierende Holzkohlearten die gleichen Adsorptionseigg. gegenüber Lsgg. bzw. bzgl. der hydrolyt. Adsorption von Salzen u. positiver bzw. negativer Adsorption von Säuren bzw. Basen; alle einander widersprechenden Feststellungen bzgl. dieser Eigg. sind auf die Verwendung verunreinigter Adsorptionskohlen zurückzuführen. Diese Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die Abstufung in der „Adsorbierbarkeit“ von Salzen u. Ionen, besonders H⁺- u. OH⁻-Ionen, zu. Es wird weiteres Beweismaterial dafür beigebracht, daß die Adsorption von Basen an Holzkohlen auf das Vorhandensein saurer Verunreinigungen zurückzuführen ist. (Journ. physical Chem. 31. 1197—1211. Michigan.) FRANKENBURGER.

Michael Dubinin, *Adhäsionskräfte in Lösungen*. IX. *Über die Adsorption von Stoffen aus verdünnten wässrigen Lösungen in Gegenwart von Nichtelektrolyten*. (VIII. vgl. SCHILOW u. TSCHEPLEWETZKY, Ztschr. physikal. Chem. 123. 248; C. 1926. II. 2886; VII. vgl. DUBININ, Ztschr. physikal. Chem. 123. 86; C. 1926. II. 2542.) Es wurden (DUBININ, l. c.) zwei Formen der Adsorptionsisotherme festgestellt, die für die Ionen- bzw. für die MoleküladSORPTION charakterist. sind. Diesmal wurde der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Höhe der Adsorption u. die Form der Adsorptionsisotherme von Ionen untersucht. Als Adsorber diente aktivierte Kohle. Durch Zusatz von CH₃OH, Ä. oder Aceton wird die Adsorption von HCl aus W. verringert, die Adsorptionsisotherme (die adsorbierte Menge m gegen die Gleichgewichtskonz. C aufgetragen) verflacht. In der Formel $m = k \cdot C^{1/n}$ nimmt k beim Anwachsen der Konz. des Nichtelektrolyten linear ab, $1/n$ linear zu. Die Verflachung der Isotherme, die für die MoleküladSORPTION typ. ist, läßt vermuten, daß HCl molekular adsorbiert wird; das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Oberfläche der Kohle mit einer schwach ionisierenden Schicht des zugesetzten organ. Lösungsm. sich bedeckt. Eine ähnliche Wrkg. — namentlich tritt die Abnahme von k hervor —

übt Ä. auf die Adsorption von Traubenzucker u. Eg., Aceton u. CH_3OH auf die Adsorption von Eg. Der capillarinaktive Rohrzucker beeinflusst die Adsorption von HCl u. Eg. weniger; sie wird bis ca. 0,1-mol. Rohrzuckerlsg. herabgesetzt, nimmt dann in noch stärkeren Rohrzuckerlsg. zu, um schließlich die in reinem W. zu übersteigen. (Ztschr. physik. Chem. 128. 266—84. Moskau, Techn. Hochsch.) BKM.

Toshizo Titani, *Die Viscosität von Flüssigkeiten oberhalb des Siedepunktes*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 401.) Es wird zwischen dem Molekularvol. V u. der molekularen Fluidität Φ (reziproker Wert der Viscosität) von Fl. die Beziehung abgeleitet $\Phi = K(V^{1/3} - B^{1/3})$ ($K, B = \text{const.}$) u. die Temp.-Beziehung $(\Phi_K - \Phi) = C(T_K - T)^{1/2}$ ($T_K = \text{krit. Temp.}$, Φ_K die entspr. Fluidität, $C = \text{const.}$). Die Formeln werden bei Temp. über den Kp. hinaus bestätigt am Verh. von *n-Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, Methyl-, Äthyl-, Propylformiat, Methyl-, Äthyl-, Propylacetat, Methyl-, Äthylpropionat, Methylbutyrat* u. *isobutyral, Ä., CCl_4 , Bzl., Chlor- u. Fluorbenzol, Essigsäure, Brom, NO_2 , Zinnschmelze*. Abweichend verhielten sich *W., Hg* u. *A.* (Bull. chem. Soc. Japan 2. 161—71. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Research, Hongo.) WAJZER.

Toshizo Titani, *Die Viscosität der Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunktes*. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Die in den Mitt. I. u. II. angegebenen Vol.- u. Temp.-beziehungen der Viscosität werden zu der Formel $VK^{1/3} - V^{1/3} = A(T_K - T)^{1/2}$ ($k = \text{krit. Temp.}$, $A = \text{const.}$) zusammengefaßt. Die Formel wurde an *CO_2 , Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, Ameisensäuremethyl-, -äthyl-, -propylester, Essigsäuremethyl-, -äthyl- u. -propylester, Propionsäuremethyl- u. -äthylester-, Methylbutyrat* u. *isobutyral, Ä., CCl_4 , Bzl., Chlor- u. Fluorbenzol, Essigsäure* u. *Brom* bestätigt. (Bull. chem. Soc. Japan 2. 196—201. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.) WAJZ.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

I. Preobrashenski, *Lagerstätten von radioaktiven Mineralien im Westen des Ferghanagebietes*. (Trav. Radium Minerais radioactifs [russ.] 2. 73—120. 1926.) BKM.

V. Spitzyn, *Über den Mechanismus der Ausscheidung von Radiumemanation aus radioaktiven Mineralien in flüssige Medien*. Man ließ radioakt. Mineralien (Pechblende, Autunit, Samarskit, Thorianit) in fließender oder oft gewechselter Fl. stehen u. bestimmte die Aktivität der abfließenden Fl. Ergebnisse: Die in die Fl. in der Zeiteinheit übergehende Menge *Emanation* x hängt von der Strömungsgeschwindigkeit nicht ab; übertragen auf die radioakt. Quellen besagt die Regel, daß die Radioaktivität des Quellenwassers abnehmen muß in dem Maße, wie die Ergiebigkeit der Quelle steigt. Die x nimmt zu (höchstens auf das 10-fache), wenn die Zerkleinerung des Minerals zunimmt. Bei allen Mineralien außer Thorianit steigt x mit steigender Temp.: z. B. bei einer Temperaturerhöhung von 3° auf 98° auf das 30-fache. x wächst in der Reihe Samarskit < Thorianit < Blende < Autunit (20°). Die vorstehenden Regeln gelten für W. als Lösungsm. In verd. NaCl -Lsgg. ist x oft größer, in Kerosin, Alkoholen, CCl_4 , Äthylacetat geringer. Mit Paraffin oder Woodscher Legierung überzogene Proben entwickeln weniger Emanation als die mit sauberer Oberfläche. (Trav. Radium Minerais radioactifs [russ.] 2. 264—71. 1926.) BIKERMAN.

V. Spitzyn, *Über die Schwankungen der Radioaktivität und der Mineralisation von Quellen*. Die im vorst. Ref. wiedergegebenen Regeln bzgl. des Übergangs der Emanation aus dem Mineral in es umspülendes W. werden zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen der Radioaktivität u. dem Salzgeh. des Quellenwassers herangezogen. (Trav. Radium Minerais radioactifs [russ.] 2. 272—76. 1926.) BIKERMAN.

A. Snessarew, *Materialien über die Verteilung der Radioaktivität im östlichen Teil des Ferghanagebietes*. Bericht über eine 1914 ausgeführte Forschungsreise im Turkestan, bei der ca. 500 Messungen der Radioaktivität von Luft u. Quellenwasser gemacht wurden. K. Quellen ($2-4^\circ$) sind meist inakt., am häufigsten findet man Radioaktivität in $15-19^\circ$ w. Quellen. (Trav. Radium Minerais radioactifs [russ.] 2. 121 bis 200. 1926.) BIKERMAN.

D. Organische Chemie.

Bror Holmberg, *Stereochemische Studien*. XIV. *Zur Kenntnis der Ester-Hydrolyse*. (XIII. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 1569; C. 1926. II. 2410.) In Ausbildung der VAN'T HOFFSchen Formulierung, nach der die Säurespaltung von Carbonsäureestern

unter Lsg. der Bindung zwischen Alkoxy- u. Acyl zustande kommt, stellt Vf. die saure Esterhydrolyse nach der Gleichung: $R^1O \cdot \overset{+}{C}OR^2 + \overset{+}{H}(H_2O)_x = R^1OH + HO \cdot \overset{+}{C}OR^2 + \overset{+}{H}(H_2O)_{x-1}$ (1) dar, indem das Alkoxy die Tendenz zeigt sich mit dem H zu einer,

komplexen, wenig dissoziierbaren Verb. zu vereinigen. Da sohin die H-Katalyse nur eines Spezialfall einer allgemeinen Komplexkatalyse vorzustellen scheint, wurde die katalyt. Wrkg. des Cupriions zunächst bei der Hydrolyse 0,1-n. Lsgg. von *acetyl-glykolsaurem Natrium I* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. 3002 [1912]) studiert, unter Verwendung 0,05-molarer $CuSO_4$ -Lsgg. bei 25°, wobei die nach bestimmten Zeiten gebildete Eg. durch Titration mit Baryt oder NaOH (Phenolphthalein) ermittelt wurde. Diese Verss. ergaben gegen Cu-freie Lsgg. tatsächlich eine starke Wirksam-

keit des Cu. Die nach dem Zeitgesetz: $d x/d t = C''' \sqrt{x} \times (a - x)$ (A.) verlaufende Rk. läßt erkennen, daß die vom Cu katalysierte Rk.-Geschwindigkeit der H-Konz. (aus der gebildeten Eg.) verkehrt proportional ist. Daher muß wegen gleichzeitiger katalyt. Beschleunigung durch das H der Wert der Rk.-Geschwindigkeit mit steigendem

Verhältnis zwischen H- u. Cu-Konz. durch ein Minimum gehen (Tabelle). Aus Variationen der Konz. beider Komponenten ergibt sich ferner, daß die Werte der Konst. C''' nur ungefähr der Quadratwurzel der $CuSO_4$ -Konz. proportional sind (Tabelle). Als das wirksame katalyt. Agens wird das Hydroxycupriion $CuOH$ an-

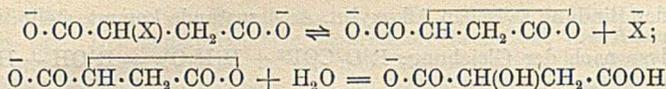
genommen, das nach der bimolekularen Gleichung: $\overset{+}{O} \cdot \overset{+}{C}O \cdot CH_2 \cdot O \cdot \overset{+}{C}O \cdot CH_3 + CuOH = \overset{+}{O} \cdot \overset{+}{C}O \cdot \overset{+}{C}H_2 \cdot O \cdot Cu + HO \cdot \overset{+}{C}O \cdot CH_3$ Komplexe der Cupriglykolsäure bildet, die durch H unter Regeneration des katalysierenden Cu wieder zerlegt werden: $\overset{+}{O} \cdot \overset{+}{C}O \cdot CH_2 \cdot O \cdot Cu + H \rightleftharpoons \overset{+}{O} \cdot \overset{+}{C}O \cdot CH_2 \cdot OH + Cu$. Bei Verwendung je 0,05-molarer Lsgg. von *acetyl-glykolsaurem Ba* u. $CuSO_4$ ergeben sich keine nennenswerten Änderungen von C''' (Tabelle). Bei Zusatz einer Pufferlsg. von 0,05-molarem *essigsäurem Na* zu einer 0,1-n. Lsg. von I in Ggw. von $CuSO_4$ verläuft die Rk. nach dem Zeitgesetz: $d x/d t = C''/x \times (a - x)$ (B.) mit einfacher Proportionalität zwischen der Geschwindigkeits-

konst. C'' u. Cu-Konz. Dagegen ergab sich bei Ersatz von CH_3CO_2Na durch *glykolsaures Na* (aus Glykolsäure KAHLBAUM, aus Acetonlsg. mit Bzl. gefällt) mangels einer Pufferwrkg. der stärkeren Glykolsäure wieder die Gültigkeit des Zeitgesetzes (A) (Tabelle). Wird I, zum Teil oder ganz, durch *freie Acetyl-glykolsäure* ersetzt, so ergibt sich eine Rk. 1. Ordnung: $d x/d t = C'(a - x)$ (C) mit um so geringerer katalyt.

Wrkg. von Cu, je saurer die Lsg. ist, wobei auch hier mit steigendem Verhältnis von H u. Cu der Wert von C' durch ein Minimum geht (Tabelle). Wird I durch *d,l-acetyl-äpfelsaures Na* (0,05-n.) ersetzt (Darst. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. 3002 [1912]) über das Anhydrid, Zers. desselben mit W. u. Kristallisation der Säure aus Essigester + Bzl., F. 129—130°), so gilt (Tabelle) das für mit CH_3CO_2Na gepufferte Lsgg. gefundene Zeitgesetz (B.). Die Hydrolyse von *Bromessigsäure* (durch Dest. gereinigtes Kahlbaumpräparat) sollte wegen spezif. Wrkg. des katalysierenden Ions auf den Alkoxy-O (vgl. Gleichung 1) nicht katalysiert werden. Da aber nach SENTER (Ber.

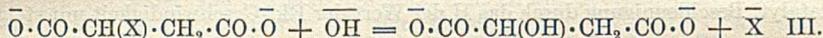
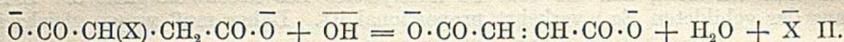
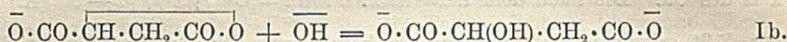
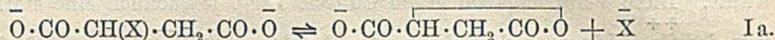
Dtsch. chem. Ges. 45. 2318 [1912]) auch die durch Cu katalysierte Bldg. von *Brom-acetyl-glykolsäure* parallel läuft: $\overset{+}{O} \cdot \overset{+}{C}O \cdot CH_2Br + \overset{+}{O} \cdot \overset{+}{C}O \cdot CH_2Br = \overset{+}{O} \cdot \overset{+}{C}O \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot CH_2Br + Br$ konnte bei höheren Konz. auch die Komplexkatalyse von Cu unter Zerlegung dieser Verb. zu Glykolsäure u. Bromessigsäure beobachtet werden (Tabelle).

Die Best. von Br geschah nach MOHR nach vorheriger Fällung des Cu mit K-Xanthogenat. Beim *monochlorbernsteinsäurem Na* (0,1-n.) in neutraler Lsg., aus dem die Bldg. der Äpfelsäure fast ausschließlich über die Lactonäpfelsäure geht:



wird die 2. Phase nur anfangs durch Cu beschleunigt, während die Katalyse mit fortschreitender Säuerung gehemmt wird (Tabelle). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 2185 bis 2194.) HERZOG.

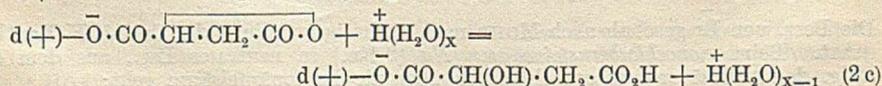
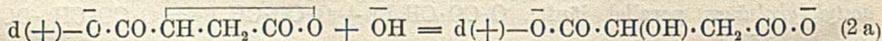
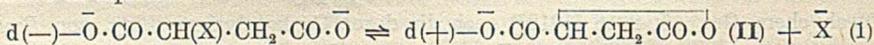
Bror Holmberg, *Stereochemische Studien*. XV. *Die alkalische Zersetzung der Monochlorbernsteinsäure*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Die nach den Rkk. Ia. u. Ib. (Zers. über die Lactonäpfelsäure) sowie II. u. die wegen geringer Geschwindigkeit vernachlässigbare Rk. III. (Zers. unter Bldg. von Fumarsäure bzw. direkte Verseifung):



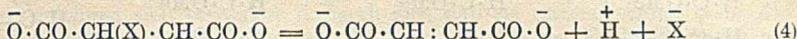
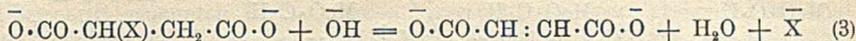
erfolgende alkal. (Baryt, Natron) Zers. der *d*(-)-*Monochlorbernsteinsäure* (Darst. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 1569; C. **1926**. II. 2410 durch Umsetzung diazotierter Asparaginsäure mit HCl, Ausäthern u. Krystallisieren aus W., F. 178—178,5°, $[\alpha]_D = -56,4^\circ$) erwies sich als bimolekulare Rk. — die Umsetzung bei 25° wurde beim Ba(OH)₂ durch Zurückmessung der unverbrauchten Base, beim NaOH auch noch durch Best.

des abgespaltenen Cl nach MOHR ermittelt —, deren Geschwindigkeit von der Art u. Konz. des anwesenden Metallions abhängig ist (Tabelle). Diese Abhängigkeit kann für die Rk. zwischen chlorbernsteinsaurem Na u. NaOH bzw. chlorbernsteinsaurem Ba u. Ba(OH)₂ durch die Exponentialfunktionen: $C_2 = 0,444 \times [\text{Na}]^{1/2}$ bzw. $0,80 \times [\text{Ba}]^{1/2}$ ausgedrückt werden. Eine Racemisierung der Chlorbernsteinsäure unter dem Einfluß von Cl findet nur sehr langsam statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 2194—98.) HERZOG.

Bror Holmberg, *Stereochemische Studien*. XVI. *Die Hydrolyse der Monohalogenbernsteinsäuren*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Nach einem Hinweis auf die bei Hydrolyse von Monohalogenbernsteinsäuren I eintretende intermediäre Bldg. von Lactonäpfelsäure II wird auf die Beobachtung verwiesen, daß II bei Ggw. von OH ohne, bei Hydrolyse in saurer Lsg. hingegen mit ster. Umstellung zu Äpfelsäure verseift wird, woraus auch umgekehrt zu schließen ist, daß der Übergang einer akt. Verb. I in die entgegengesetzt drehende Verb. II ohne Umstellung erfolgt. (Tabelle über die Verss. 1—14 — bzgl. der Einzelheiten aller Verss. muß auf das Original verwiesen werden — mit *d*(-)-Chlor- bzw. -Brombernsteinsäure, deren Darst. im vorst. Ref. angegeben wurde. Messung von $[\alpha]_D$ der gebildeten Äpfelsäuren an den entsprechenden komplexen UO₂-Verbb.) Aus den Beobachtungen, daß die Hydrolyse von II im allgemeinen ohne erhebliche Mitwirkung von H⁺ erfolgt u. daß die Linksdrehung der aus der *d*(+)-Verb. II gebildeten Äpfelsäure anscheinend mit steigender Acidität der Lsg. abnimmt (Verss. 11—14) ergibt sich folgendes Schema für den Übergang einer *d*(-)-Verb. I in Äpfelsäure:



Bei extrem sauren oder alkal. Lsgg., in denen die Bldg. der Äpfelsäure gegen die der Fumarsäure zurücktritt (vgl. Verss. 3—7 u. 13—14) dürften die folgenden Rkk. vorwalten:



Dieser Ablauf wird auch von den ster. Verhältnissen bestätigt, da aus alkal. Lsg. der d(—)-Verb. I d(+)-Äpfelsäure erhalten wurde. Die nach SENTER (vgl. vorvorst. Ref.) mögliche Bldg. von Estersäuren aus I dürfte nach den Verss. 15—24 (Tabelle), bei denen größere Anfangskonz. von halogenbernsteinsäurem Na u. auch der Ersatz

von Na durch das katalyt. viel wirksamere Ca keinen merklichen Unterschied in der Drehung ergaben, kaum erfolgen. Da die Ergebnisse der Verss. von WALDEN unter

Verwendung der nur geringe $\bar{\text{O}}\text{H}$ -Konz. aufweisenden Hydroxyde des 2-wertigen Sn, Pb, Cd u. Cu das Vorwalten der Rk. (2a), ferner die ungenügende Konz. von $\overset{+}{\text{H}}$ bei den WALDENschen Verss. in saurem Mittel die Dominanz der Rk. (2b) nicht zu erklären vermögen, wird auch hier die Komplexkatalyse, besonders von Pb u. Cu, zur Deutung der ster. Verhältnisse herangezogen (Tabelle über die Verss. 25—45).

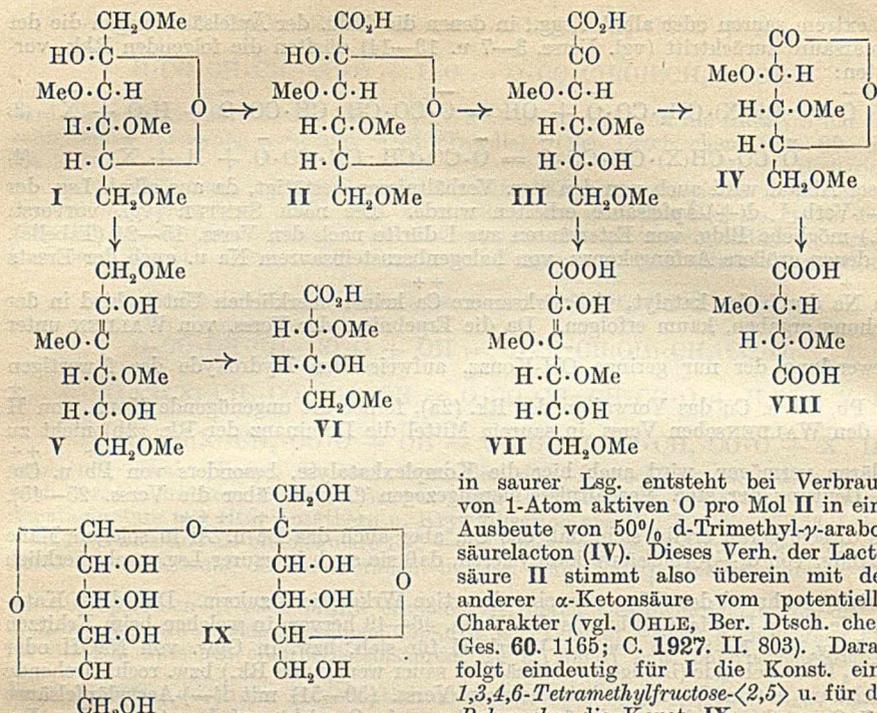
Aus diesen Verss. ergibt sich, daß das Cu, aber auch das Be u. Al in solchem Maße die Bldg. von d(+)-Äpfelsäure katalysieren, daß sie auch in saurer Lsg. noch merklich

entsteht, während dem Mg u. Ca eine derartige Wrkg. nicht zukam. Daß diese Katalyse die Verb. II erfaßt, geht aus den Verss. 46—49 hervor, in welchen beim Erhitzen der Lsgg. des Na-Salzes der d(+)-Verb. II für sich, bzw. in Ggw. von NaOH oder CuSO_4 linksdrehende (infolge der allmählich sauer werdenden Rk.) bzw. rechtsdrehende Äpfelsäure entstand. Auch bei analogen Verss. (50—51) mit l(—)-Acetyläpfelsäure u. CuO wurde nur l(—)-Äpfelsäure erhalten. Ag_2O wirkt auf I unter starker Beschleunigung der Lactonisierung, vermutlich infolge intermediärer Bldg. eines rasch

zerfallenden Zwitterions $\bar{O} \cdot \text{CO} \cdot \overset{+}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \bar{O}$. Dagegen erfahren die freien d(—)-Verbb. I bei Ggw. von AgNO_3 Umwandlung in stark linksdrehende Äpfelsäuren im Gegensatz zu den sauren oder Neutralsalzen von I (Verss. 52—57). — Die Bldg. von II, die Tatsache ihrer reinen Wasserhydrolyse u. ihre Komplexkatalyse vermögen also die Übergänge der akt. Verbb. I in die Äpfelsäuren fast völlig aufzuklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2198—2211. Stockholm, Techn. Hochsch.) HERZOG.

R. de Malleman und P. Gabiano, *Circulardichroismus der Alkalikupfertartrate*. (Vgl. GABIANO, Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1059). Es wurde die Drehung (Zirkular-Doppelbrechung) u. der Zirkulardichroismus wss. Lsgg. von $\text{NH}_4\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [? Ref.] bestimmt. Die letztere Verb. wird dargestellt durch Auflösung von 1 Mol. $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ in 2 Moll. NaOH aq. u. Verdunstenlassen der Lsg. im Dunkeln, im evakuierten Exsiccator über H_2SO_4 . Am Licht u. an der Luft zers. sie sich. Die Rotationsdispersion ist in allen drei Lsgg. anomal; die Elliptizität nimmt mit steigender Wellenlänge stark zu. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 350—52.) BIKERMAN.

John Avery, Walter Norman Haworth und Edmund Langley Hirst, *Die Konstitution der Disaccharide*. XV. Rohrzucker. (XIII. vgl. S. 2279.) Vff. studieren nunmehr den Abbau der früher durch Oxydation der Tetramethyl- γ -fructose (I) mit HNO_3 erhaltenen Trimethyl-2-ketogluconsäure II. Bei der Oxydation mit alkal. KMnO_4 liefert diese Säure eine Oxy-dimethoxybuttersäure VI, die als Methylester isoliert u. als Amid identifiziert wurde. Dieses Amid erwies sich als ident. mit dem einen der entsprechend umgewandelten Prodd. der direkten Oxydation von I. Die weitere Methylierung des Esters von VI führte zum Methylester einer Trimethoxybuttersäure, die gleichfalls durch ihr Amid identifiziert wurde. Unter bestimmten Bedingungen verliert VI ein H_2O , doch läßt sich noch nicht sagen, welche Konst. das hyroskop. Umwandlungsprod. hat. Die Anwendung der WEERMANSchen Rk. auf α -Oxysäure zeigte, daß VI nicht zu dieser Gruppe gehört. Ferner erwies sich VI beständig gegen HNO_3 , was gegen die Annahme einer CH_2OH -Gruppe spricht. — Bei der Oxydation von II mit BaMnO_4

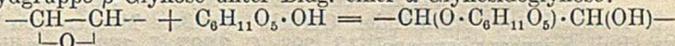


in saurer Lsg. entsteht bei Verbrauch von 1-Atom aktiven O pro Mol II in einer Ausbeute von 50% d-Trimethyl- γ -arabonsäurelacton (IV). Dieses Verh. der Lactolsäure II stimmt also überein mit dem anderer α -Ketonsäure vom potentiellen Charakter (vgl. OHLE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1165; C. 1927. II. 803). Daraus folgt eindeutig für I die Konst. einer 1,3,4,6-Tetramethylfructose- $\langle 2,5 \rangle$ u. für den Rohrzucker die Konst. IX.

Versuche. Zur Oxydation der Tetramethyl- γ -fructose (I) werden 10 g mit 70 ccm HNO_3 (D. 1,42) vorsichtig auf 70° , bei welcher Temp. die Rk. energ. einsetzt, u. schließlich allmählich auf 93° erwärmt. Nach 1,5 Stdn. ist die Rk. beendet. Nach Abdest. der HNO_3 im Vakuum wird das Rk.-Prod. in üblicher Weise mit A. verestert. Nach Abdest. im Hochvakuum fraktioniert. Fraktion 1 bis 125° , Badtemp.: 2,2 g, $n_D^{16} = 1,4500$; Fraktion 2: Kp. $130-135^\circ/0,1$ mm, 7 g, $n_D^{14} = 1,4520$; Fraktion 3: Kp. $150^\circ/0,1$ mm, 0,5 g, $n_D^{14} = 1,4564$. Fraktion 2 enthält den Äthylester der Trimethyl-2-ketogluconsäure II, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_7$, $[\alpha]_D^{24} = +25,8^\circ$ (W.; c = 2,7). Red. FEHLINGSche Lsg. Mit PURDIES Reagens liefert sie das entsprechende Methyl-lactolid, das FEHLINGSche Lsg. nicht mehr red.; Kp. $155-160^\circ/12$ mm, $[\alpha]_D^{23} = +3^\circ$ (W.; c = 1,07). Daraus mit methylalkoh. NH_3 das entsprechende Amid, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$, aus PAe. Krystalle vom F. $99-100^\circ$, $[\alpha]_D^{21} = -83^\circ$ (W.; c = 0,98), ident. mit dem früher beschriebenen, aus dem entsprechenden Methyl-ester gewonnenen Amid. — Zur Oxydation von II wurden 2,5 g der Fraktion 2 bei 70° mit 20 ccm 2-n. KOH u. allmählich mit 88 ccm n. KMnO_4 versetzt. Die neutralisierte u. vom MnO_2 befreite Lsg. liefert beim Eindampfen im Vakuum einen krystallin. Salzrückstand, der an organ. Lösungsmm. nichts abgibt. Daher werden die organ. Säuren mit Mineralsäuren in Freiheit gesetzt, nach dem Eindampfen im Vakuum mit Chlf. extrahiert u. mit CH_3OH verestert. Kp. $100^\circ/0,07$ mm, $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$ (W.; c = 0,96), $n_D^{17} = 1,4400$. Bei anderen Ansätzen wurden etwas höhere Werte gefunden. Daraus Oxy-dimethoxybuttersäureamid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, aus PAe. Krystalle vom F. $104-105^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = +37^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = +33^\circ$ (W.; c = 1,05). Bei der Hydrolyse des Esters wurde die entsprechende Säure als Sirup erhalten, die bei der Fraktionierung im Hochvakuum W. abspaltet u. in ein Prod. übergeht, das wahrscheinlich ident. ist mit der früher als Lacton der Oxydimethoxybuttersäure beschriebenen Verb. — Trimethoxybuttersäuremethyl-ester, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$, aus dem Ester von VI, Sirup $[\alpha]_D^{21} = +19^\circ$ (W.; c = 1,04), $n_D^{12} = 1,4282$. Amid, aus PAe. Nadeln vom F. $58-59^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +40,5^\circ$ (W.; c = 1,09). d-Trimethyl- γ -arabonsäure-lacton, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ (IV), aus II oder ihrem Äthylester durch Oxydation mit BaMnO_4 in saurer Lsg. bei Zimmertemp. Aus PAe. Nadeln oder Platten vom F. $32-33^\circ$, $[\alpha]_D = +44,5^\circ \rightarrow +25,5^\circ$ (W.; c = 0,712; Endwert nach 18 Tagen). (Journ. chem. Soc., London 1927. 2308-18.) OHLE.

Walter Norman Haworth und **David Idris Jones**, *Neue Bezugsverbindungen in der Zuckergruppe. Die Methylamide der d-, l- und inakt. Dimethoxy-bernsteinsäuren und der l-Arabo- und inakt. Xylo-trimethoxy-glutarsäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Die in der Überschrift genannten Verbb. wurden hergestellt, um neues geeignetes Material für den Vergleich mit Abbauprod. methylierter Zucker zu gewinnen. Die genannten Methylamide zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie unzers. schm., beim Abkühlen wieder erstarren u. beim erneuten Erhitzen den gleichen F.-Punkt zeigen wie beim erstmaligen Erhitzen. Alle Verbb. wurden durch Einw. mit methylalkoh. Methylamin auf die Ester der entsprechenden Säuren bei Zimmertemp. gewonnen. — *d-Dimethoxybernsteinsäuremethylamid*, $C_8H_{10}O_4N_2$, aus PAe. lange Nadeln vom F. 205° , $[\alpha]_D^{15} = +132,6^{\circ}$ (W.; c = 1,95). — *Methylester der l-Dimethoxybernsteinsäure*, Sirup vom Kp. $83^{\circ}/0,77$ mm, $n_D^{18} = 1,4345$, $[\alpha]_D^{18} = -78,8^{\circ}$ (CH_3OH ; c = 3,12). — *l-Dimethoxybernsteinsäuremethylamid*, $C_8H_{10}O_4N_2$, aus Essigester lange Nadeln vom F. 205° , $[\alpha]_D^{17} = -131,8^{\circ}$ (W.; c = 1,61). — *l-Dimethoxybernsteinsäureamid*, $C_6H_{12}O_4N_2$, Nadeln vom F. 278° unter vorheriger Verführung von 250° an, Zers. bei 294° . — *Inakt. Dimethoxybernsteinsäuremethylamid*, $C_8H_{10}O_4N_2$, aus Essigester, F. 210° . — *Dimethylester der inakt. Trimethoxyglutarsäure*, durch Oxydation von Trimethyl-xyloensäure- δ -lacton, mit HNO_3 (D. 1,42) u. darauffolgender Veresterung. Sirup vom Kp. $102-104^{\circ}/0,09$ mm, $n_D = 1,4402$. *Amid*, F. $195-198^{\circ}$ unter Blaufärbung. — *Inakt. Trimethoxyglutarsäuremethylamid*, $C_{10}H_{20}O_5N_2$, aus Essigester seidige Nadeln vom F. $167-168^{\circ}$. — *Methylester der l-Arabortrimethoxyglutarsäure*, durch Oxydation von l-Trimethylarabonsäure- δ -lacton mit HNO_3 (D. 1,42) u. folgender Veresterung. Sirup vom Kp. $105^{\circ}/0,14$ mm, $n_D^{15} = 1,4365$, $[\alpha]_D^{20} = +37,6^{\circ}$ (W.; c = 2,52), $[\alpha]_D^{18} = +41,2^{\circ}$ (CH_3OH ; c = 1,31). — *Amid*, aus CH_3OH , F. 230° (Zers.). — *l-Arabortrimethoxyglutarsäuremethylamid*, $C_{10}H_{20}O_5N_2$, aus Essigester Nadeln vom F. 172° , $[\alpha]_D^{18} = +59,9^{\circ}$ (W.; c = 1). (Journ. chem. Soc., London 1927. 2349—53. Edgbaston.) OHLE.

Amé Pictet und **Hans Vogel**, *Synthese der Maltose*. Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. S. 915. Nachzutragen ist: Um den Rk.-Mechanismus aufzuklären, wurde bei einem erneuten Vers. das Rohprod. nicht mit W. ausgekocht, sondern mit $90\%_{ig}$. A. behandelt u. der Rückstand wie früher acetyliert. Auch jetzt resultierten 5% *Maltoseoctaacetat*. Die *Maltose* entsteht demnach direkt, nicht in Form von *Maltosan*. Dafür spricht auch der Verlust von nur 5% H_2O bei der Kondensation. — Die Notwendigkeit der β -Glykose erklären Vff. so: Bei 160° geht α -Glykose in Glykosan, $C_6H_{10}O_5$, über, während β -Glykose unverändert bleibt. Das meiste Glykosan erleidet Polymerisation zu Polyhexosanen, aber ein gewisser Teil addiert mittels der Äthylenoxydgruppe β -Glykose unter Bldg. einer α -Glykosidoglykose:



Wahrscheinlich tritt dabei das 4-ständige OH der β -Glykose in Rk. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte experimentell bewiesen werden. Molekulare Mengen Glykosan u. β -Glykose, unter 15 mm $\frac{3}{4}$ Stde. auf 150° erhitzt, lieferten, in der früheren Weise verarbeitet, 5% , bei Zusatz von etwas $ZnCl_2$ u. 130° $9,5\%$ *Maltoseoctaacetat*. α -Glykose allein würde sich vollständig in Glykosan umwandeln; damit *Maltose* entsteht, muß ein gewisser Teil, eben β -Glykose, der Anhydrierung entgehen. (Helv. chim. Acta 10. 588—93. Genf, Univ.) LINDENBAUM.

H. Scheibler, *Kohlenoxyd und zweiwertiger Kohlenstoff*. An Hand der Literatur werden ausführlich besprochen die bisher bekannten u. die neueren Verbb. des zweiwertigen C (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 554; C. 1927. I. 1571), die verschiedenen Umsetzungsarten des *Kohlenoxyds*, seine katalyt. Hydrierung, die Metallcarbonyle u. gemischten Carbonyle. Die Existenzfähigkeit u. relative chem. Indifferenz des monomolekularen CO wird verständlich, wenn man annimmt, daß die ungesätt. Valenzbeträge zueinander in einem polaren Gegensatz stehen u. sich dadurch gegenseitig absättigen. Das Verh. der Ameisensäure u. vieler ihrer Derivv. läßt sich besser erklären, wenn man diese Verbb. vom Oxymethylen ableitet, z. B. Formamid als $C(OH)(NH_2)$ u. Na-Formiat als $C(OH)(ONa)$ formuliert. Auch die CO_2 -Assimilation in der Pflanze läßt sich mittels des Oxymethylens leicht verstehen. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1072—81.) LINDENBAUM.

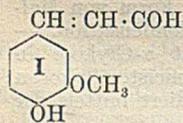
Fritz G. Müller und **Armin Bänninger**, *Elektropyrogene Zersetzungen. II. Benzol*. (J. vgl. MÜLLER, Helv. chim. Acta 8. 821; C. 1926. I. 1389.) In der früher beschriebenen Apparatur wurde *Benzol* der elektropyrogenen Zers. unterworfen. Erhalten: 1. *Kohlenstoff* als lockere M. (z. B. 194 g aus 780 g zers. Bzl.), zum Teil auch suspendiert u.

kolloidal gel. — 2. Im unveränderten Bzl. gel. schwerflüchtige u. teerige Prodd. Isoliert wurden *Phenylacetylen* (3 g reines Prod. aus 8,4 kg zers. Bzl.), *Diphenyl* (27,5 g aus 8,4 kg zers. Bzl.) u. *Anthracen*. — 3. Aus den dampfförmig entweichenden Stoffen durch Wasser- u. Tiefkühlung abgeschiedene Kondensate. Die ersteren bestehen hauptsächlich aus Bzl. u. wenig teerigen Prodd. Aus den letzteren, welche ebenfalls größtenteils aus Bzl. bestehen, wurde *Diacetylen*, C_4H_2 , in der früher (MÜLLER, Helv. chim. Acta 8. 826; C. 1926. I. 1389) beschriebenen Weise isoliert. Dasselbe zeigte die l. c. angegebenen Eigg., nur der Dampfdruck wurde jetzt bei -80° zu 1,2, bei -23° zu 166,7, bei 0° zu 515,3 mm Hg gefunden, in Übereinstimmung mit STRAUS u. KOLLEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 1674; C. 1926. II. 2685). Bei tiefer Temp. aufbewahrt, hält es sich unverändert, bei Raumtemp. polymerisieren sich die einzelnen Proben verschieden schnell. Die Polymerisation wird durch Röntgenstrahlen etwas beschleunigt. Neben dem Diacetylen findet sich in sehr geringer Menge ein höheres Acetylen. — 4. Nicht kondensierbare Gase von wechselnder Zus., hauptsächlich H, außerdem C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 u. Spuren CO. — Der Nachweis von Phenylacetylen, Diphenyl u. Diacetylen läßt den interessantesten Schluß zu, daß sich diese Verb. aus den primär entstandenen Radikalen C_6H_5 u. $-C:CH$ bilden, indem Bzl. einerseits in H u. C_6H_5 , andererseits in C_6H_3 u. dieses in H u. C_6H zerfällt. — Anschließend wurde die elektropyrolytische Zers. von *Terpentinöl* untersucht. Aus ca. 2 kg. zers. Terpentinöls wurden erhalten: 1. 580 g Kohle. — 2. Aus den Kondensaten der Wasserkühler 78 g *Isopren*. — 3. Aus den Kondensaten der Tiefkühler 0,9 g eines Acetylgemisches, bestehend aus ca. 60% *Diacetylen*, C_4H_2 , ca. 15% eines schwer flüchtigen, höheren Acetyls, vermutlich *Pentin*, C_5H_8 , u. ca. 25% *Propin*, C_3H_4 . — 4. Gase von ähnlicher Zus. wie bei der Zers. des Bzls. (Helv. chim. Acta 10. 763—70. Winterthur, Technikum.) LB.

C. Hoffmeister, *Zur Kenntnis des Hadromals*. Vf. hat die Unters. von CZAPEK (Ztschr. physiol. Chem. 27. 141 [1899]) über Hadromal (I), das die Rotfärbung des Holzes mit Phloroglucin-HCl bedingen soll, nachgearbeitet, weil GRAFE (Monatsh. Chem. 25., 987 [1904]) die Existenz dieser Verb. bestritten hatte u. nur ein Gemenge von Vanillin, Brenzcatechin u. Methylfurfurol zu isolieren vermochte. Hierbei hielt sich Vf. an die Arbeitsweise CZAPEKS, mit dem Unterschiede, daß wegen großer

Zersetzlichkeit die Extraktion von I aus einem wss. Brei von Eichenholzmehl u. $SnCl_2$ (Bldg. der Sn-Verb. von I) in einem besonders konstruierten Extraktionsapp. (Abbildung) mit Bzl. statt W. vorgenommen wurde. Die Aufarbeitung des Bzl.-Extrakts nach CZAPEK über die Bisulfitverb. von I (Aldehydnatur) ergab aus A. weiße Nadelchen, F. 86° , $C_{10}H_{10}O_3$, mit einem an Vanillin u. Holzgerbsäure erinnernden Geruch. Größere Mengen von I konnten nach COMBES (Bull. Sciences pharmacol. 13. 293; C. 1907. I. 132) über die unl. Pb-Verb. isoliert werden. Die noch in A., Ä., Chlf., Toluol u. PAe. neutral (gegen Lackmus) l. Substanz zersetzt sich mit W. unter Bldg. von Vanillin u. einer brenzcatechinähnlichen Verb. Die Ermittlung der Konst. von I ergab sich aus folgenden Rkk.: Durch sehr milde Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ entsteht *m-Methoxy-p-oxyzimtsäure* (*Ferulasäure*), durch vorsichtige Oxydation mit $KMnO_4$ *Vanillin*, während bei kräftiger Oxydation auch noch *Phenole* (*Brenzcatechin* usw.) neben einem bisher noch nicht identifizierten flüchtigen Aldehyd auftreten. Die Aufnahme von 2 Atomen J spricht für eine aliph. Seitenkette mit einer Doppelbindung, die Einw. von p-Brombenzoylchlorid für die Anwesenheit nur einer freien Hydroxylgruppe. Die Synthese gelingt nach MILLER-KINKELIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 525 [1886]) aus Vanillin u. Acetaldehyd mit NaOH. Die Verb. I ist daher als *Coniferylaldehyd* (*Ferulaaldehyd*) anzusprechen. Die abweichenden Ergebnisse von GRAFE (l. c.) erklären sich durch die derben Isolierungsmethoden, die nur zu Spaltprodd. von I führten. Schließlich wird noch mit CZAPEK primär das Vorliegen eines Celluloseesters von I im Holze angenommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2062—68. Bernburg.) HERZOG.

Hans Erlenmeyer, *Über den Reaktionsmechanismus der pyrogenen Zersetzung von Dibenzoylperoxyd*. Für die Bldg. der bei der pyrogenen Zers. des *Dibenzoylperoxyds* (FICHTER u. FRITSCH, Helv. chim. Acta 6. 329; C. 1923. I. 1429) stets auftretenden Benzoesäure sind 2 Erklärungen denkbar: 1. Im Sinne des R-H-Schemas von GELISSEN u. HERMANS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. 287. 59. 662; C. 1925. I. 1594. 1926. I. 3318) kann das Peroxyd mit schon gebildetem Diphenyl reagieren: $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_4(C_6H_5)_2 + CO_2$. 2. Ein Teil des Peroxyds zerfällt in O u. Benzoesäureanhydrid, aus dem in Ggw. von W., dessen Herkunft noch



zu deuten wäre, Benzoesäure entsteht. — War die 1. Anschauung richtig, so mußte es möglich sein, die Bldg. von Benzoesäure zu vermindern, wenn man das Peroxyd in einem feinkörnigen, neutralen Stoff dispergierte, damit der Zusammenstoß von Diphenyl- u. Peroxydmoll. seltener stattfand. Als geeignet erwies sich Carborundum, aber es zeigte sich, daß mit steigendem Dispersitätsgrad keine Verminderung, sondern eine Vermehrung der Benzoesäure eintritt. — War die 2. Anschauung richtig, so mußte die Herkunft des notwendigen W. erklärt werden. Dies gelang durch Unters. der bei der Explosion des Peroxyds entstehenden u. verbrauchten Gase. Zers. man das Peroxyd in einer mit Luft gefüllten Bombe, so wird sämtlicher Luft-O verbraucht u. eine entsprechende Menge CO gebildet. Füllt man die Bombe vor dem Vers. mit CO₂, so entstehen ungesätt. KW-stoffe, wahrscheinlich C₂H₂ oder C₂H₄. Daraus ergibt sich folgendes Rk.-Bild: Ein Teil des Peroxyds zerfällt in Benzoesäureanhydrid u. O, welches letzterer zusammen mit dem Luft-O weitere Moll. völlig oxydiert; C₆H₅·CO·O·O·CO·C₆H₅ + O + 8 O₂ = 2 CO₂ + 12 CO + 5 H₂O. Damit ist die Herkunft des W. erklärt. Die weitere Zers. des Peroxyds erfolgt unter der Wrkg. der freigewordenen Wärme im Sinne der KOLBESCHEN Rk.: C₆H₅·CO·O·O·CO·C₆H₅ = C₆H₅·C₆H₅ + 2 CO₂. — Bei der Zers. in einem Lösungsm. nach dem R·H-Schema gelangen vielleicht solvatisierte Peroxydmoll. zur Rk. — Auch bei der Rk. des Peroxyds mit J (Helv. chim. Acta 9. 819; C. 1926. II. 2970) entsteht neben C₆H₅J Benzoesäure. REYNHART hat dies im Sinne des R·H-Schemas wie folgt erklärt: C₆H₅·CO·O·O·CO·C₆H₅ + C₆H₅J = CO₂ + C₆H₅·C₆H₅J + C₆H₅·COOH. Vf. gab das Peroxyd in kleinen Portionen zu erwärmtem J u. fand in 26 g Rk.-Prodd. 14,2 g C₆H₅J, 7,5 g Benzoesäure u. 2,8 g Diphenyl, aber kein Joddiphenyl. Für die Bldg. der Benzoesäure ist daher die oben gegebene Erklärung anzunehmen. — *Benzopersäure* zerfällt beim Erhitzen in der Bombe unter Explosion glatt in Benzoesäure u. O. (Helv. chim. Acta 10. 620—27. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

Henri Goldstein und Martin de Simó, Über einige Derivate der Phenylanthranilsäure. III. (II. vgl. S. 58.) *4-Nitro-3'-aminodiphenylamin-2-carbonsäure*, C₁₃H₁₁O₄N₃. Aus 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure, m-Phenylendiamin, K₂CO₃ u. etwas Cu in Amylalkohol (150—160°, ³/₄ Stde.). Hellbraunes Prod. aus A.-Bzl., gegen 250° verkohlend, wl. in Bzl., leichter in A., fast unl. in PAe. — *4,3'-Diaminodiphenylamin-2-carbonsäure*, C₁₃H₁₅O₂N₃. Aus vorigem mit SnCl₂ u. HCl in sd. A. über das Sn-Doppelsalz u. Dihydrochlorid (gelbliche Nadeln). Grau, kristallin., F. 221° (Zers.). — *Methylester*, C₁₄H₁₇O₂N₃. Mit CH₃OH u. HCl-Gas, Dihydrochlorid mit NH₄OH zerlegen. Grünlichgelbe Tafeln aus Bzl., F. 120°. *Diacetylderiv.*, C₁₈H₁₉O₄N₃, gelbliches Pulver aus verd. CH₃OH, Zers. bei 252°. — *4-Diäthylaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester*, C₁₈H₂₂O₂N₃. o-Chlorbenzoesäure u. p-Aminodiäthylanilin + Cu nach TUTTLE (Journ. Amer. chem. Soc. 45. 1912; C. 1924. I. 560) kondensieren, Rohprod. mit sd. Bzl. extrahieren, Säure [Nadeln aus verd. A., F. gegen 215° (Zers.)] wie oben verestern. Grünlichgelb, F. 61°, sl. — *4-Amino-4'-diäthylaminodiphenylamin-2-carbonsäure*, C₁₇H₂₁O₂N₃. Aus der 4-Nitrosäure (TUTTLE; Darst. mit K₂CO₃ über das K-Salz, tiefbraune Kristalle) wie oben. Nach Ausziehen mit Bzl. graues Pulver aus verd. A., F. 194° (Zers.). — *Methylester*, C₁₈H₂₃O₂N₃, hellbraune Kristalle aus PAe., F. 86°, ll. in Bzl. — Bei dem Vers., 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure mit p-Phenylendiamin zu kondensieren, entstand unter Austausch von Cl gegen H p-Nitrobenzoesäure. (Helv. chim. Acta 10. 603—06.)

LINDENBAUM.

Henri Goldstein und Martin de Simó, Synthesen in der Carbazingruppe. III. (II. vgl. S. 58.) Die 1. c. benutzte Synthese wurde auf die im vorst. Ref. beschriebenen Ester übertragen. — *3,7-(oder 1,7'-?) Diaminodiphenylcarbazin*. Aus 4,3'-Diaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester u. C₆H₅MgBr als kristallisiertes *Dihydrochlorid*. *Diacetylderiv.*, C₂₉H₂₅O₂N₃, schwach bräunliches Pulver aus verd. A., gegen 295° verkohlend. — *3-Aminodiphenylcarbazin-(7)*, C₂₅H₁₉N₃. Voriges Hydrochlorid mit FeCl₃ in A. oxydieren, mit W. u. NaCl Farbstoffhydrochlorid fällen, mit alkoh. NH₄OH zerlegen. Blauviolette Flocken, oberhalb 300° verkohnd, l. in Ä., Bzl. H₂SO₄-Lsg. rotviolett, mit W. grün, dann blau. — *2-Diäthylaminodiphenylcarbazin*. Aus 4'-Diäthylaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester. *Hydrochlorid*, C₂₉H₂₉N₃Cl, farbloses Pulver aus A.-konz. HCl, F. 245° (Zers.), fast unl. in W., l. in A. — *Diphenyl-N-diäthylcarbazinium-(2)-salze*: Voriges Hydrochlorid gibt mit FeCl₃ in A. tiefgrüne (Chinhydron), darauf mit W. orangefarbige Lsg. des *Chlorids*, durch NaCl fällbar, aber sehr unbeständig. Mit HClO₄ erhält man das *Perchlorat*, C₂₉H₂₇O₄N₃Cl, orangebraune Flocken, Zers. gegen 114°, wl. in W., ll. in A. (orangegeb). H₂SO₄-Lsg. rot-

violett (Disalz), mit W. orange gelb (Monosalz). Zers. sich allmählich bei Raumtemp. zu grünlichem, in H_2SO_4 grün l. Prod. — 2-Diäthylamino-7-aminodiphenylcarbazin. Aus 4-Amino-4'-diäthylaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester als kristallisiertes Dihydrochlorid. *Acetyl*deriv., $C_{31}H_{31}ON_3$, Blättchen aus A. + W., F. 209°. — 2-Diäthylaminodiphenylcarbazin-(7), $C_{29}H_{27}N_3$. Voriges Dihydrochlorid mit $FeCl_3$ in W. oxydieren, mit NaCl gefälltes Hydrochlorid (feucht rotviolettglänzend, als trockenes Pulver grün) mit NH_4OH zerlegen, mit Bzl. extrahieren (Lsg. rotviolett, orangefarbig fluoreszierend), in verd. Essigsäure aufnehmen, tiefgrüne Lsg. mit Soda fällen. Violett, bei 81° Schwärzung, F. gegen 325°, sonst wie das Dimethylderiv. (2. Mitt.). (Helv. chim. Acta 10. 607—10. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

F. Ebel und M. W. Goldberg, *Über die Einwirkung von sulfoessigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid auf aliphatische Doppelbindungen*. Das zuerst von DARZENS (Compt. rend. Acad. Sciences 150. 708 [1910]) dargestellte 1-Acetylcyclohexen-(1) (Tetrahydroacetophenon) wird bequemer erhalten, wenn man ein Gemisch von Acetanhydrid u. wenig konz. H_2SO_4 , in welchem Sulfoessigsäure das wirksame katalyt. Agens ist, auf Cyclohexen wirken läßt. Es liegt hier ein weiteres Beispiel für die Übertragbarkeit der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. auf aliphat. Verbb. vor (vgl. WIELAND u. BETTAG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55. 2246; C. 1922. III. 1126). Die Isolierung eines primären Additionsprod. gelang nicht. Zur Darst. des Reagenses gibt man 2 ccm konz. H_2SO_4 zu 98 ccm Acetanhydrid u. läßt 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen. 100 g desselben läßt man bei nicht über 70° in 40 g Cyclohexen fließen, hält auf dieser Temp. noch 1,5 Stdn., zers. mit W., äthert aus u. schüttelt mit Bicarbonat. Das 1-Acetylcyclohexen-(1) zeigt Kp.₇₂₀ 200°, angenehm riechend. Ausbeute 30%. Semicarbazon, $C_6H_{11}ON_3$, F. 22° (korr.). — Die Übertragung des Verf. auf andere Äthylenderiv. war erfolglos. Dagegen lieferte Pinen einige Substanzen, deren Natur noch nicht feststeht. Erhitzt man d-Pinen mit 3 Teilen Reagens 2 Stdn. auf Wasserbad, so erhält man: 1. Ein monocycl. Terpen $C_{10}H_{18}$ mit 1 Doppelbindung, anscheinend verunreinigt durch etwas Pinen. Kp.₇₂₀ 156—158°, D_4^{20} 0,853, n_D^{23} = 1,4683, M_D = 45,03 (ber. 45,71), angenehm riechend. Entfärbt sodaalkal. $KMnO_4$. 2. Ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ mit 3 Doppelbindungen. Dickes, schwach gelbliches Öl von dillähnlichem Geruch, Kp.₁₂ 170°, D_4^{20} 0,923, n_D^{20} = 1,5143, M_D = 88,86 (ber. 88,75). Entfärbt $KMnO_4$ in Eg. — Erhitzt man aber Pinen mit 2 Teilen Agens auf 120°, so resultiert anscheinend ein monocycl. Keton $C_{10}H_{16}O$ mit 1 Doppelbindung. Kp.₇₂₀ 215°, D_4^{20} 0,956, n_D^{23} = 1,4853, M_D = 45,65 (ber. 45,72), terpenartig riechend. Entfärbt sodaalkal. $KMnO_4$. Semicarbazon nicht erhältlich. (Helv. chim. Acta 10. 677—80. Zürich, Techn. Hochschule.)

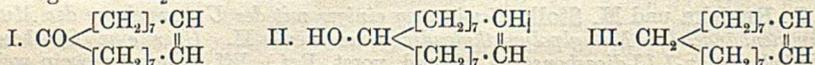
LINDENBAUM.

L. Ruzicka und R. Steiger, *Gewinnung einiger mit der Untersuchung des Muscons zusammenhängender Methylpolymethylendicarbonsäuren*. I. Synthesen ausgehend von Citronellal. Diese Säuren wurden zu Vergleichszwecken (vgl. RUZICKA, Helv. chim. Acta 9. 1010; C. 1927. I. 998) u. weiteren synthet. Verss. benötigt. Einige derselben wurden schon von CHUIT u. Mitarbeitern (Helv. chim. Acta 10. 167; C. 1927. I. 2534) auf anderem Wege dargestellt. — Schon früher wurde beobachtet, daß die Polymethylendicarbonsäuren erst durch häufiges Umkrystallisieren auf den höchsten F. gebracht werden können. Erst recht gilt dies für die methylierten Säuren. Da auch die um mehrere Grade zu tief schm. Säuren „analysenrein“ sind, handelt es sich um geringfügige Verunreinigungen oder Gemische allotroper Substanzen. — Obwohl von opt. akt. Citronellal ausgegangen wurde, erwiesen sich sämtliche Dicarbonsäuren mit Ausnahme der γ -Methylkorksäure als opt.-inakt., offenbar weil im Laufe der synthet. Operationen, besonders durch die energ. Einw. der Alkalien, Racemisierung eingetreten ist.

Versuche. Citronellylidenessigsäure, $(CH_3)_2C:CH \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Nach RUPE u. LOTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2798 [1903]) aus Citronellal ($[\alpha]_D = +9,3^\circ$) u. Malonsäure in Pyridin (70°, 4—6 Stdn.). Kp.₁₅ 168—173°, $[\alpha]_D = -4,2^\circ$. — Äthylester. Mit sd. 1°/ig. alkoh. H_2SO_4 . Kp.₁₃ 145—155°, $[\alpha]_D = -2,1^\circ$. Enthält etwas Oxyester infolge H_2O -Anlagerung. — Citronellylessigsäure, $(CH_3)_2C:CH \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. Aus obiger Säure mit Na in sd. absol. A. Dickes Öl, Kp.₁₂ 168—169°, D_4^{18} 0,9211, n_D^{18} = 1,4595. — Äthylester, Kp.₁₀ 145—155°, $[\alpha]_D = -2,0^\circ$. Enthält auch etwas Oxyester. — β -Citronellylätlyalkohol, $R \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$, darin $R = (CH_3)_2C:CH \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3)$. Aus beiden obigen Estern mit Na u. A. Dickes, charakterist. riechendes Öl, Kp.₁₂ 140—150°, D_4^{15} 0,865, $[\alpha]_D = -1,25^\circ$. Enthält etwas Glykol (aus dem Oxyester). — β -Citronellylätlylbromid, $R \cdot [CH_2]_4 \cdot Br$.

Gibt feste Bisulfitverb. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{25}O_3N_3$, aus A., F. 102—103°. — *9-Oxo-decan-1-carbonsäureäthylester*. Aus Sebacinsäuremonoäthylesterechlorid (Kp.₁₅ 168—170°). Kp.₁₂ 161—163°. — *2-Methyltridecan-1,13-dicarbonssäure* (IV.). I. (x = 11) mit Bromessigester u. Zn in Bzl. umsetzen, Fraktion von Kp.₁ 190—210° (Gemisch von II. u. III.) mit PBr_3 in Bzl. 2 Tage stehen lassen, nach Schütteln mit Eiswasser u. Zusatz von Ä. mit Soda ausziehen, mit sd. alkoh. KOH verseifen, erhaltene *2-Methyltridecen-(1)-1,13-dicarbonssäure* (nach III.) mit methylalkoh. H_2SO_4 verestern, Ester (Kp.₂ 186—187°) hydrieren (+ Pt), mit alkoh. KOH verseifen. Aus Bzl.-PAe., F. 68—70°, nach öfterem Umkrystallisieren 76—77°, F. der wiedererstarren Schmelze 60—61° (vgl. CHUIT, Zitat im vorst. Ref.). — Über das Chlorid wurden dargestellt: *Dihydrozid*, aus A., F. 148—152°. *Diamid*, $C_{16}H_{32}O_2N_2$, aus verd. A., F. 145—150°. *Dianilid*, $C_{28}H_{40}O_2N_2$, aus A., F. 131—133°. (Helv. chim. Acta 10. 691—94.) LINDENBAUM.

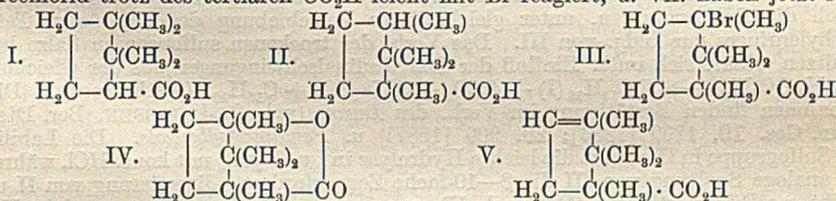
L. Ruzicka, H. Schinz und C. F. Seidel, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. IX. *Über den Abbau von Zibeton, Zibetol und Zibeton*. (VIII. vgl. Ruzicka, Helv. chim. Acta 9. 1008; C. 1927. I. 998.) *Zibeton*, für welches früher (1. Mitt.) Formel I. als ziemlich sicher ermittelt worden war, wurde nach 3 Verff. in *Zibeton* (III.) übergeführt: 1. über das Semicarbazon nach WOLFF, wobei auch etwas *Zibetol* (II.) entsteht; 2. durch Red. nach CLEMMENSEN, wobei sich auch etwas *Dihydrozibeton* bildet; 3. durch Hydrierung zu *Dihydrozibetol* u. nachfolgende H_2O -Abspaltung. III. wird durch $KMnO_4$ zu *Tetradecan-1,14-dicarbonssäure*, $CO_2H \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$, u. niederen Dicarbonssäuren, dagegen durch Ozon zu *Pentadecan-1,15-dicarbonssäure*, $CO_2H \cdot [CH_2]_{15} \cdot CO_2H$, oxydiert (Beweis für Formel III.). — Im Zusammenhang hiermit besitzt auch die $KMnO_4$ -Oxydation von I. u. II. Interesse. II. findet sich im Zibet neben I. in etwa der gleichen Menge u. kann leicht zu I. oxydiert werden, wodurch sich die aus Zibet erhaltliche Menge von I. annähernd verdoppeln läßt. Um sicher festzustellen, daß die Lage der Doppelbindung in I. u. II. die gleiche ist, wurde II. mit $KMnO_4$ oxydiert u. *8-Oxopentadecan-1,15-dicarbonssäure*, $CO_2H \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$, erhalten. Letztere erwies sich als ident. erstens mit einem synthet. Präparat (spätere Mitt.), zweitens mit dem $KMnO_4$ -Oxydationsprod. von I., welches früher (1. Mitt.) wegen unstimmiger Analysen irrtümlich für 7-Oxotetradecan-1,14-dicarbonssäure gehalten worden war. Übrigens konnte auch diese Säure synthet. dargestellt werden (spätere Mitt.) u. gibt mit obiger Säure deutliche F.-Depression. Durch diesen Befund ist nun auch Formel I. für Zibeton gesichert. — Der verschiedene Verlauf der $KMnO_4$ -Oxydation zweier so analoger Verb. wie I. u. III. ist bemerkenswert. Durch obige 8-Oxosäure mit C_{17} würde die Regel der bevorzugten Bldg. von Abbauprod. mit gerader C-Zahl eine weitere Ausnahme erfahren (vgl. dazu VERKADE, S. 240). Beschränkt man die Regel jedoch auf unsubstituierte Dicarbonssäuren, so schließt sich auch diese Säure an, da sie eine gerade CH_2 -Zahl enthält.



Versuche. *Zibeton*, $C_{17}H_{32}$ (III.). 1. Semicarbazon von I. mit $NaOC_2H_5$ -Lsg. im Rohr 20 Stdn. auf 170—190° erhitzen, nach Zusatz von W. in Ä. aufnehmen, mit HCl schütteln, Ä.-Rückstand in PAe. aufnehmen. Kp.₁ 130—160°. Darauf II. mittels Phthalsäureanhydrid bei 130°, letzteres mit alkoh. KOH entfernen. 2. Aus *Dihydrozibetol* (vgl. unten) mit $KHSO_4$ (180—200°, 2 Stdn.), weniger gut mit PBr_3 in Bzl. Im letzteren Falle bildet sich das entsprechende Bromid (Kp._{0.5} 150—160°), welches mit alkoh. KOH gekocht wird. Kp._{0.3} 115°, zu camphenartiger M. erstarrend, Nadelchen aus CH_3OH , F. 47°. — Das durch Red. von I. nach CLEMMENSEN erhaltene Gemisch von III. u. seinem Dihydroderiv. zeigt Kp._{0.1} ca. 110°, F. 30—40° u. liefert, erschöpfend mit k. $KMnO_4$ behandelt, dann über Na dest., reines *Dihydrozibeton*, $C_{17}H_{34}$, Kp._{0.3} 115°, Nadelchen aus CH_3OH , F. 65°, ident. mit Cycloheptadecan (6. Mitt.). — Oxydation von III. oder des Gemisches von III. u. seinem Dihydroderiv. (in diesem Falle in Ggw. von etwas Bzl.) liefert *Tetradecan-1,14-dicarbonssäure*, $C_{16}H_{30}O_4$, aus Essigester, F. 113°. Aus der Mutterlauge wurden über die Methylester *Kork-* u. *Sebacinsäure* isoliert. — Ozonisierung von III. in CCl_4 , Überführung des Prod. in das Ag-Salz, Kochen mit CH_3J in Ä. u. Fraktionierung ergab neben einem Gemisch unaufgeklärter Prodd. *Pentadecan-1,15-dicarbonssäure dimethylester*, $C_{18}H_{36}O_4$, Kp._{0.3} 170—190°, Blättchen aus CH_3OH , F. 48°. *Freie Säure*, aus Essigester, F. 115—116°. — *Dihydrozibetol*, $C_{17}H_{34}O$. Durch Hydrierung von I. in Eg. Nach Reinigung über die Phthalestersäure Kp._{0.5} 155°, F. 80°, schwach riechend. Wird durch CrO_3 in k. verd. H_2SO_4 zu *Dihydrozibeton*

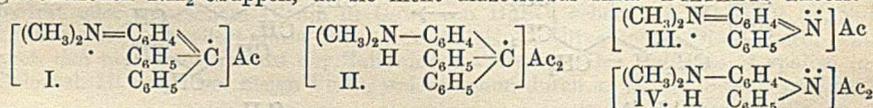
(1. Mitt.) oxydiert. — *Zibetol*, $C_{17}H_{32}O$ (II.). 1. Aus Zibet. Nach Isolierung von I. als Semicarbazon Rückstand im Hochvakuum dest., Prod. über die Phthalestersäure reinigen. 2. Aus dem Semicarbazon von I. neben III. (vgl. oben). 3. Aus I. mit Na in sd. absol. A. Kp., 165°, zu zibetonähnlicher M. erstarrend, F. 65°. Wird in Essigester (+ Pt) zu vorigem hydriert, von CrO_3 in k. verd. H_2SO_4 zu I. oxydiert. — Verflüssigt man II. mit etwas Bzl. u. schüttelt mit k. $KMnO_4$ -Lsg., bis nichts mehr verbraucht wird (ca. 9 Atome O), so resultiert *8-Oxopentadecan-1,15-dicarbonensäure*, $C_{17}H_{30}O_5$, aus Essigester, dann Ä.-Chlf., F. 113—114°. Reinigung erfolgt über den *Dimethylester*, $C_{19}H_{34}O_6$, aus CH_3OH , dann Pae., F. 60°. (Helv. chim. Acta 10. 695—706. Genf, Lab. d. Firma M. NAEF & Co., u. Utrecht, Univ.) LINDENBAUM.

P. Lipp und **F. Reinartz**, *Bemerkungen zur Konstitution der Isocampholsäure*. (Vgl. LIPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55. 1885; C. 1922. III. 827, u. RUPE u. BRIELLMANN, Helv. chim. Acta 5. 775; C. 1923. I. 67.) Vff. erörtern von neuem die Frage, ob *Isocampholsäure* mit *Campholsäure* struktur- oder stereoisomer ist. *Campholsäure* läßt sich mit den üblichen Mitteln (Erhitzen mit Eg.-HCl, Belichten bei 110°) nicht in ein Diastereomer überführen. Auch die glatte Rk. der Isosäure mit Br (RUPE u. BRIELLMANN) schien für Strukturisomerie im Sinne der BLANCschen Formel I. mit α -ständigem H zu sprechen. Nun hatte aber schon LIPP beobachtet, daß auch *Campholsäurechlorid* trotz des tertiären CO_2H leicht mit Br reagiert, u. Vff. haben jetzt fest-



gestellt, daß auch die Säure selbst von Br angegriffen wird, obwohl einheitliche Prodd. nicht isoliert werden konnten u. dieselben nur 4—5,5% Br enthielten. Diese Tatsache läßt ein anormales Verh. gegen Br auch für die Isosäure als möglich erscheinen. Vff. halten daher an der Stereoisomerie der beiden Säuren fest. Beide besitzen Formel II.; bei der *Campholsäure* stehen H u. CO_2H in cis, bei der *Isosäure* in trans zueinander. Infolgedessen liefert *Campholsäure* mit Br wahrscheinlich ein Gemisch von γ -Brom-*campholsäure* (III.) u. dem Lacton IV., dagegen die *Isosäure* nur die bromierte Säure, welche kein trans-Lacton bildet, aber unter der Wrkg. von Alkali HBr verliert u. in Tetramethylcyclopentencarbonensäure (V.) übergeht (RUPE u. BRIELLMANN). Formel V. entspricht auch der opt. Aktivität dieser Säure u. ihrem oxydativen Abbau zu einer Ketondicarbonensäure $C_{10}H_{16}O_6$. (Helv. chim. Acta 10. 611—14. Aachen, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

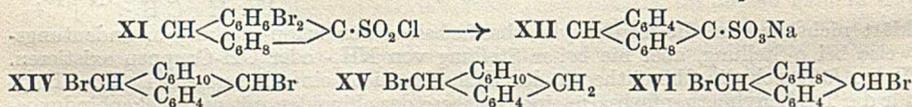
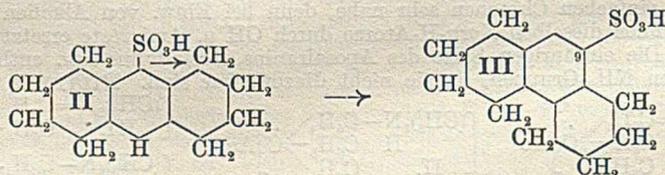
F. Kehrmann, *Konstitution und Farbe*. XIV. (XIII. vgl. KEHRMANN, GOLDSTEIN u. v. SALIS, Helv. chim. Acta 10. 33; C. 1927. I. 1581.) Vff. bespricht ausführlich die von DILTHEY (Journ. prakt. Chem. [2] 109. 273; C. 1925. I. 2687) entwickelte neue Theorie der Konst. der Farbsalze, nach welcher mit koordinativen Lücken behaftete Atome als Hauptchromophore fungieren. An Hand von Beispielen werden die theoret. u. tatsächlichen Bedenken erörtert, welche dieser Theorie entgegenstehen. Kurze Wiedergabe ist nicht gut möglich. Die Azonium-, Azoxin- u. Thiazinfarbsalze stehen den einfachen Chinonen sehr nahe, denn bei Einw. von Alkalien u. Aminen werden in ihnen dieselben Kern-H-Atome durch OH u. Aminreste ersetzt wie in den Chinonen. Die einsäurigen Salze des Aposaframins, Rosindulins usw. enthalten keine gewöhnlichen NH_2 -Gruppen, da sie nicht diazotierbar sind. DILTHEYS Theorie er-



klärt nicht, warum die Triphenylmethanfarbsalze nur bei p-Stellung u. andeutungsweise bei o-Stellung, aber nie bei m-Stellung von NH_2 - oder OH-Gruppen existieren. Daher läßt sich die Chinontheorie der Farbsalze nicht einfach verwerfen. Vff. schlägt für die Triphenylmethanfarbsalze eine Synthese der chinoiden mit der Lückenbindungstheorie vor u. erläutert dies am Dimethylfuchsimonium u. Dimethylphenylechinonimonium. Im einsäurigen Salz des ersteren (I.) befindet sich je eine koordinative Lücke

am N u. C, indem Doppelbindungen koordinativ einfach wirken. Beim Übergang in das zweisaurige Salz (II.) verschwindet die Lücke am N, während die am C übrig bleibt. Ganz entsprechend lassen sich die Salze der anderen Base (III. u. IV.) formulieren, nur daß sich am zentralen N 2 Lücken befinden. Diese Formulierung gestattet, die Vorstellung von der chinoiden Natur der nicht höchstsauren eigentlichen Farbsalze beizubehalten. (Helv. chim. Acta 10. 670—76. Lausanne, Univ.) LINDENBAUM.

G. Schroeter, *Über Hydrierung des Anthracens*. II. Mitt. *Umwandlungen der Othracensulfonsäure*. Bearbeitet mit **S. Götzky**. (I. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 57. 2003; C. 1925. I. 507.) Gelegentlich der Sulfurierung von *Othracen* (1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracen) I mit konz. H_2SO_4 konnte bei Verlängerung der Einw. u. Erhöhung der Temp. in steigendem Maße eine intramol. Umlagerung der *ms*-Othracensulfonsäure (II) in *Octanthren-9-sulfonsäure* (III) beobachtet werden, während das trockene Na-Salz von II in der Hitze nur Spaltung in I, SO_2 u. Na_2SO_4 erleidet, das Na-Salz von III unverändert bleibt. Diese Umlagerung wird durch Annahme des Bestehens von Longitudinal- (\uparrow) u. Transversalschwingungen (\rightarrow) der Sulfogruppe unter dem Einfluß der beiden o-ständigen Tetramethylenketten erklärt. Während erstere Schwingungen Bldg. der Radikale $C_{14}H_{17}$ u. SO_3H veranlassen, die sich mit dem vorhandenen W. zu I u. H_2SO_4 u. weiter zu II umsetzen (reversibler Vorgang), kommt es bei starken Transversalschwingungen zur Verdrängung einer o-ständigen CH_2 - durch die Sulfogruppe u. unter gleichzeitiger Verschiebung des abgelösten Tetramethylenringes zur Bldg. von III. Das Verh. der trockenen sulfonsauren Salze beim Erhitzen erklärt sich unter Einfluß der Longitudinalschwingungen aus der Gleichung: $8 C_{14}H_{17}SO_3Na \rightarrow 7 C_{14}H_{18} (I) + 4 SO_2 + 4 Na_2SO_4 + C_{14}H_{10}$ (Anthracen). Diese Annahmen finden Bestätigung im Verh. des *Durols* (vgl. O. JACOBSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1209 [1886]; 20. 900 [1887]) u. *Pentamethylbenzols*. Die Labilität der Sulfogruppe in II erklärt die leichte Hydrolyse in I u. H_2SO_4 mit konz. HCl, während die analoge Spaltung von III die 8—10-fache Zeit erfordert. Bromierung von II u. I ergibt *ms*-Dibromothracen (IV, nach II), nascierendes Br bzw. J verwandeln II in *ms*-Monobrom- (V) bzw. *Monojodothracen* (VI). Bei Einw. von konz. H_2SO_4 (50—60°) erfährt V Disproportionierung zu IV u. II, während $ClSO_3H$ in *ms*-Monobromothracensulfochlorid (VII) verwandelt, dessen Verseifung das Na-Salz der *ms*-Bromothracensulfonsäure (VIII) ergibt, die durch Nitrierung unter Verdrängung der Sulfogruppe in *ms*-Bromnitrothracen (IX) übergeht. Red. von IX führt zum *ms*-Bromaminothracen (X). Dagegen ist die Sulfogruppe im *ms*-Othracensulfochlorid fester gebunden, sie verhindert die Besetzung des 2. *ms*-H-Atoms, so daß mit Br ein *eso*-Dibromothracensulfochlorid (XI) entsteht, aus dem Alkali unter Abspaltung von Br *Tetracensulfonsäure* (XII) bildet, deren Identifizierung durch ihre Umwandlung mit Br in das bekannte *ms*-Dibromtetracen (XIII) u. die Bldg. des *Tetracens* (1,2,3,4-Tetrahydroanthracen) bei der Hydrolyse gelingt. — Die Ergebnisse dieser Arbeit erfordern die Richtigestellung der Konst. der bei Bromierung des „Octahydroanthracens“ von GODCHOT (Bull. Soc. chim. France [4] 1. 714 [1907]) erhaltenen Br-Prodd. XIV, XV u. XVI, die als „Dibromoctahydroanthracen“, F. 194°, „fl. Monobromoctahydroanthracen“ u. „Dibromhexahydroanthracen“, F. 163°, bezeichnet wurden. XIV ist ident. mit IV, XV wahrscheinlich ein Gemisch aus I u. IV, XVI vermutlich die unreine Verb. XIII. Das bei Oxydation von XVI angeblich entstehende „Dihydrooxanthranol“ dürfte Tetracenchinon sein. Dies gilt auch von den analogen Chlorprodd. GODCHOTS.

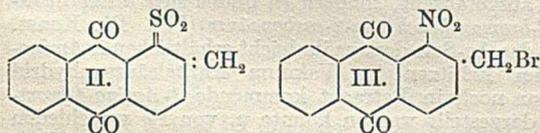


Versuche. Umwandlung von *Othracen* (I) in *Octanthren-9-sulfonsäure* (III) mit konz. H_2SO_4 bei 75° in 50 Min. u. Hydrolyse der ausgeschiedenen Sulfonsäuren

mit sd. konz. HCl. Im Rückstand I (F. 73—74°) in Lsg. III, deren Hauptmenge aus der H_2SO_4 -Mutterlauge sich ergibt. — *Octanthrensulphonsaures Na*, $C_{14}H_{17}SO_3Na + 4H_2O$. — *Octanthrensulfochlorid*, $C_{14}H_{17}SO_2Cl$. Aus dem Na-Salz mit PCl_5 , F. 131°. — *9,10-Dibromoctanthren*, $C_{14}H_{16}Br_2$. Aus dem Na-Salz mit Br-W. F. aus Eg. 147—148°. — *Octanthren*. 24-std. Hydrolyse des Na-Salzes mit rauchender HCl. F. 16,5°, Kp._{16,5} 168°. Vollständige Umwandlung von I in III gelingt mit H_2SO_4 (+ etwas Eg.) bei 90—100° in 20 Min. — Die Hydrolyse eines Gemisches von II u. III mit sd. rauchender HCl (2 Stdn.) ermöglicht die Trennung der beiden Bestandteile. — Hitzespaltung der Na-Salze der *ms-Octhracen*- (II) u. *Octanthren-9-sulfonsäure* (III) bei 230—240° u. 13 mm (6 Stdn.). In der Vorlage I u. SO_2 , im Salzlückstand Na_2SO_4 u. das unveränderte Na-Salz von III, das wie oben identifiziert wurde. — *ms-Dibromocthracen* (IV), $BrC(C_6H_5)_2CBr$. Darst. 1. aus II oder seinem Na-Salz in Eg. mit Br. F. aus Eg. 199—200°. 2. aus I in Chlf. mit Br. — *ms-Monobromocthracen* (V), $BrC(C_6H_5)_2CH$. Aus dem Na-Salz von II in HCl mit der wss. Lsg. eines Gemisches von $KBr + KBrO_3$ (Bromiersalz) am Wasserbad. Nadeln aus Eg. F. 74—75°. Das Br ist mit sd. $AgNO_3$ -Lsg. nicht abspaltbar. — *ms-Monojodocthracen* (VI), $C_{14}H_{17}J$. Nadeln aus Eg., F. 72 bis 73°. Die beiden letzteren Verb. geben beim Glühen mit CaO ein Sublimat von Anthracen. — *ms-Bromocthracensulfochlorid* (VII), $C_{14}H_{16}O_2SClBr$. Aus V mit $ClSO_3H$ bei Kühlung u. gutem Rühren. F. aus Eg. 146—147°. — *ms-Bromocthracensulphonsaures Na*, $C_{14}H_{16}O_3SBrNa + 5H_2O$. Verseifung vorst. Verb. mit Na-Äthylat in A. Blättchen aus W. — *ms-Bromnitroocthracen* (IX), $C_{14}H_{16}O_2NBr$. Darst. 1. aus vorst. Na-Salz in Eg. + Acetanhydrid u. HNO_3 (80% ig.). F. aus Eg. 235°. 2. aus V in Chlf. mit $H_2SO_4 + HNO_3$. — *ms-Bromaminoocthracen* (X). Red. vorst. Verb. mit $TiCl_3$ in alkoh. HCl. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{18}NBr, HCl$, F. 138—145°. F. der Base aus A. 157 bis 162°. — *ms-Dinitroocthracen*, $C_{14}H_{16}(NO_2)_2$. Aus I u. Nitriersäure bei -15°. F. aus Eg. 305—310°. — *ms-Tetracensulfonsäure* (XII). Bromierung einer Lsg. von *ms-Octhracensulfochlorid* (aus I u. $ClSO_3H$) in CCl_4 im Sonnenlicht u. Verseifung des nicht krystallisierenden Rückstandes mit alkoh. NaOH. Das so entstehende *Na-Salz* (XII), $C_{14}H_{13}O_3SNa + 2H_2O$, ist sll. in A., schwer in W., das *Ba-Salz*, $C_{22}H_{26}O_6S_2Ba + 8H_2O$, aus dem Na-Salz mit $BaCl_2$, ist swl. — *Tethracen*. Dest. vorst. Na-Salzes in 50% ig. H_2SO_4 mit überhitztem Dampf (140—150°). F. des Destillats aus Eg. 106—107°. — *Pikrat*. F. 115—116°. — *ms-Dibromtethracen*, $C_{14}H_{12}Br_2$ (XIII). Aus dem Na-Salz von XII in Eg. mit Br. F. der Wasserfällung aus Eg. 166—168°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2035—45. Berlin, Tierärztl. Hochsch.)

HERZOG

Arthur Locher und Hans Eduard Fierz, Zur Kenntnis des 1-Nitro-2-methylanthrachinons. I. Über 1-Nitro-2-methylanthrachinon. Verss., 2-Methylanthrachinon-1-sulfonsäure durch Sulfonierung des 2-Methylanthrachinons darzustellen, verliefen völlig negativ. Es entstehen höchstens 15% Monosulfonsäuren, unter denen sich die gesuchte Säure nicht befindet. Sodann wurde versucht, diese Säure nach oft bewährtem Verf. durch Kochen von 1-Nitro-2-methylanthrachinon (I) mit Na_2SO_3 -Lsg. zu gewinnen. Indessen wird reines I auch von konz. sd. Sulfitlsg. nicht angegriffen, die im Rohprod. befindlichen isomeren Nitroderiv. dagegen leicht in die entsprechenden Sulfonsäuren übergeführt, so daß sich die Sulfitbehandlung vorzüglich zur Reindarst. von I eignet (vgl. D. R. P. 413380; C. 1925. II. 432). Auch sonst wurde die Darst. gegenüber EDER u. Mitarbeitern (Helv. chim. Acta 7. 341; C. 1924. I. 2695) verbessert. — Der Ersatz des NO_2 durch SO_3H , welcher durch die infolge des benachbarten CH_3 erschwerte Reduzierbarkeit des NO_2 verursacht wird, gelingt, wenn man das Sulfid bei höherer Temp. u. unter Druck, besonders in Ggw. von Spuren Cu, einwirken läßt, während Fe die Rk. verhindert. 2-Methylanthrachinon-1-sulfonsäure ist vor allen bekannten Anthrachinonsulfonsäuren dadurch ausgezeichnet, daß sie in Monohydrat oder schwachem Oleum in Ggw. von $HgSO_4$ schon bei 120—130° ($\frac{1}{2}$ Sde.) glatt das SO_3H verliert unter Bldg. von 2-Methylanthrachinon. Dieses Verh. erklärt auch den negativen Verlauf der Sulfonierungsverss. — Das Sulfochlorid spaltet in h. Chlorbz. HCl ab. Der neuen Verb., welche schon durch k. W. zur Sulfonsäure hydrolysiert u. von Anilin in das Sulfanilid übergeführt wird, geben Vff. Formel II. — Über die aus I u. HNO_3 erhältlichen 1,5- u. 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinone weichen die Literaturangaben voneinander ab.



Die Angaben von SCHAARSCHMIDT u. STAHLSCHEMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. 3452 [1912]) sind unrichtig, die von EDER (l. c.) nur bzgl. der 1,8-Verb. richtig. Glatte Trennung gelingt durch Verwendung von Monohydrat, in welchem die 1,5-Verb. fast unl., die 1,8-Verb. ll. ist. Die Ausbeuten sind wegen Bildg. von Oxydationsprodd. gering. Von Sulfitlsg. wird die 1,5-Verb. erst bei höherer Temp., die 1,8-Verb. schon bei Kochtemp. in die Disulfonsäure umgewandelt.

Versuche. *1-Nitro-2-methylantrachinon* (I). Aus 2-Methylantrachinon in konz. H_2SO_4 mit KNO_3 bei 0—5°, nach 15 Stdn. auf Eis. Rohprod. mit 10%_{ig}. Na_2SO_3 -Lsg. 6 Stdn. kochen, dann einmal mit A. extrahieren. Ausbeute 82%_o. F. 269—270°. — Aus der Sulfitlsg. wurden mit KCl die K-Salze gefällt u. mit HCl u. $NaClO_3$ übergeführt in ein Gemisch von *Chlor-2-methylantrachinonen*, $C_{15}H_9O_2Cl$, F. 128—140°. — *1-Amino-2-methylantrachinon*. Aus I mit sd. Na_2S -Lsg. Aus Toluol, F. 201—202°. — *4-Bromderiv.*, $C_{15}H_{10}O_2NBr$. Mit Br in Eg. bei Raumtemp., Rohprod. mit 3%_{ig}. Bisulfitlsg. aufkochen. Braunrote Nadelchen aus Toluol, F. 346—347° (Zers.), wl. in A., Ä., sl. in h. Nitroblz. H_2SO_4 -Lsg. grüngelb. — *1-Oxy-2-methyl-4-bromanthrachinon*, $C_{15}H_9O_3Br$. Voriges in konz. H_2SO_4 bei 40—45° diazotieren, nach Zusatz von wenig Eis auf 120°, dann kurz auf 150° erhitzen. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 176—177°. Lsg. in w. verd. NaOH rotviolett, in H_2SO_4 blutrot. — *1-Amino-2-methyl-4-p-toluolsulfamidanthrachinon*, $C_{22}H_{18}O_4N_2S$. Aus vorigem mit p-Toluolsulfamid, Na-Acetat u. etwas Cu-Acetat in sd. Amylalkohol. Braunviolette Schuppen aus o-Dichlorblz., F. 271 bis 272°, wl. oder unl. H_2SO_4 -Lsg. gelbbraun, dann braun. — *1,4-Diamino-2-methylantrachinon*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Aus vorigem mit konz. H_2SO_4 (Wasserbad, $\frac{1}{2}$ Stde.). Violettschwarze, metallglänzende Nadeln aus o-Dichlorblz., F. 247—248°, wl. H_2SO_4 -Lsg. braun. — *1-Amino-2-methyl-4-oxyanthrachinon*. 1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon in Lsg. von Borsäure in konz. H_2SO_4 bei 140° eintragen, nach 3 Stdn. auf Eis, Prod. mit verd. NaOH auskochen, mit HCl fällen. Violette Nadelchen aus Toluol, F. 252 bis 253° (vgl. ULLMANN u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49. 739 [1916]). — *2-Methylantrachinon-1-sulfonsaures Kalium*, $C_{15}H_9O_5SK$. I mit ca. 15%_{ig}. Na_2SO_3 -Lsg. in Autoklav mit verkupferten Rührer u. Thermometerrohr 6 Stdn. auf 135° erhitzen, Rohprod. in h. HCl lösen, einige Tropfen $NaClO_3$ -Lsg. zugeben, Filtrat mit KCl fällen. Ausbeute 60%_o. Mkr. Nadelchen. *Na-Salz*, $C_{15}H_9O_5SNa + 2H_2O$, gelbliche Nadeln. — *Freie Säure*, $C_{15}H_{10}O_5S + 2H_2O$. Aus dem Ba-Salz mit sd. verd. H_2SO_4 , nach Einengen mit konz. HCl fällen. Gelbe Nadeln aus 25%_{ig}. HCl, sl. in W. H_2SO_4 -Lsg. orangegelb. — *Chlorid*. Aus K-Salz u. PCl_5 in $POCl_3$ bei 120°. F. ca. 165°. — *Anilid*, $C_{21}H_{15}O_4NS$. Aus vorigem u. Anilin in sd. Chlorblz. Gelbe Nadelchen aus Chlorblz., F. 132—133°, zwl. — *2-Methylenanthrachinon-1-sulfen*, $C_{15}H_8O_4S$ (II.), gelbliche Nadeln aus Chlorblz., F. 221—222°. — *1-Chlor-2-methylantrachinon*. Sd. Lsg. des K-Salzes in HCl tropfenweise mit $NaClO_3$ -Lsg. versetzen. F. 170—171°. — *1,5-Dinitro-2-methylantrachinon*. Zur Lsg. von I in Monohydrat bei 80° Mischsäure tropfen lassen, Nadeln nach $\frac{1}{4}$ Stde. auf Asbest absaugen. Ausbeute 33%_o. Nach Auskochen mit Eg. F. 346—347°, swl. — *1,8-Dinitro-2-methylantrachinon*. Filtrat des vorigen auf Eis gießen, Prod. mit Eg. auskochen. Nadeln, F. 292—294°. Ausbeute 16%_o. — *2-Methylantrachinon-1,8-disulfonsäure*. Das *Na-Salz*, $C_{15}H_8O_8S_2Na_2$, erhält man nach Reinigung mit HCl u. $NaClO_3$ in gelblichen Nadeln (aus W.). Darst. der *freien Säure*, $C_{15}H_{10}O_8S_2 + 5H_2O$, über das Pb-Salz (Nadeln). Gelbe Prismen aus 25%_{ig}. HCl, sl. in W., l. in sd. konz. HCl u. Eg. H_2SO_4 -Lsg. gelb. — *1,5-Diamino-2-methylantrachinon*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Dinitroverb. mit konz. Na_2S -Lsg. anteigen, nach Zusatz von W. kochen. Dunkelrotbraune Nadeln aus Amylalkohol, F. 213—214°, wl. in A., Lg., zl. in A., ll. in sd. Eg., Toluol. H_2SO_4 -Lsg. gelb. *Dibenzoylderiv.*, orangegelbe Blättchen aus Nitroblz., F. 286—287°; Küpe braunrot.

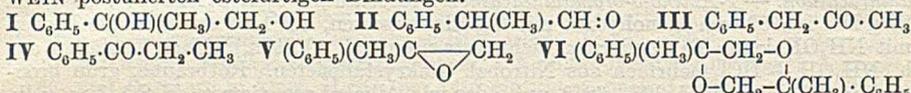
II. Über 1-Nitro-2-methyl- ω -bromanthrachinon. Bei der Bromierung von I in Nitroblz. entsteht als Hauptprod. *1-Nitro-2-methyl- ω -bromanthrachinon* (III.). Dasselbe wird durch CrO_3 in sd. HNO_3 (D. 1,4) zu *1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure* (F. 279—280°) oxydiert (Konst.-Beweis). Läßt man auf III. konz. H_2SO_4 einwirken, so wird nicht etwa Br gegen OH ausgetauscht, sondern es bildet sich unter intramolekularer Umlagerung *1-Amino-3-bromanthrachinon-2-carbonsäure* (IV). Die Konst. dieser Säure folgt erstens daraus, daß das Ag-Salz der aus ihr leicht erhältlichen *1-Amino-3-oxyanthrachinon-2-carbonsäure* beim Erhitzen im Vakuum Phthalsäureanhydrid liefert, zweitens daraus, daß die nur noch in Betracht kommende *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-carbonsäure* synthet. dargestellt werden konnte u. von IV verschieden ist. Als 1. Phase der Umlagerung ist 1-Nitro-2-methyl-3-bromanthrachinon anzusehen.

Für den weiteren Rk.-Verlauf nehmen Vff. das von SCHOLL (Monatsh. Chem. 34. 1011 [1913]) für die Umlagerung von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure angegebene Schema an (vgl. Original). Das Br in IV ist recht reaktionsfähig u. kann z. B. leicht gegen OH u. NH₂ ausgetauscht werden. — Überschreitet man bei der Darst. von III. die Rk.-Dauer oder erhitzt man reines III. in Nitroblz., so erhält man unter HBr-Abspaltung ein Gemisch von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure u. deren 4-Bromderiv., welch letzteres seine Bldg. dem aus HBr u. Nitroblz. entstandenen Br verdankt. Denn wenn das Nitroblz. durch o-Dichlorblz. ersetzt wird, bildet sich nur die bromfreie Säure. Über den Rk.-Verlauf kann nichts sicheres gesagt werden; wahrscheinlich bildet sich primär unter HBr-Verlust ein Stilbenderiv. — Läßt man auf III. Sulfitlsg. unter Druck einwirken, so treten gleichzeitig NO₂ u. Br in Rk., u. es resultiert das Salz der 2-Methylanthrachinon-1,ω-disulfonsäure. Das SO₃H der Seitenkette sitzt sehr fest, während das kernständige SO₃H leicht gegen OH ausgetauscht werden kann.

Versuche. 1-Nitro-2-methyl-ω-bromanthrachinon, C₁₅H₉O₄NBr (III.). Auf 40 g I verwendet man 50 g Br, welches man, mit etwas Nitroblz. verd., in 3 Stdn. zutropfen läßt. Anfangstemp. 175°, dann auf 155° sinken lassen, schließlich 1/2 Stde. auf 160° erhitzen, A. zugeben. Gelbliche Prismen aus Eg., F. 210—211° (Zers.), fast unl. in A., Ä., leichter in h. Toluol, sll. in sd. Nitroblz., jedoch unter Zers., wl. in konz. H₂SO₄, ll. in Monohydrat (gelb). Liefert, mit Br in Nitroblz. unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhitzt, gelbe Blättchen von F. 245—246°, wahrscheinlich 1-Nitro-2-methyl-ω-dibromanthrachinon. — 1-Amino-3-bromanthrachinon-2-carbonsäure, C₁₅H₉O₄NBr (IV). Lsg. von 20 g III. in 150 cem Monohydrat mit 6 g Eis versetzen, auf 155° erhitzen, bis Proben mit NH₄OH keine Farbänderung mehr aufweisen (ca. 10 Stdn.). Nach Umfällen aus h. NH₄OH + HCl mehrfach aus Nitroblz. umkrystallisieren. Rotbraune, grün bronzierende Nadelchen, F. 326—327°, unl. oder wl. Alkal. Lsgg. tiefrot. H₂SO₄-Lsg. gelb, beim Erwärmen mit Borsäure blauviolett. — 1-Amino-3-oxyanthrachinon-2-carbonsäure, C₁₅H₉O₅N. IV in Lsg. von Borsäure in konz. H₂SO₄ bei 130° eintragen, unter Durchleiten von CO₂ 5 Stdn. auf 150—160° erhitzen. Ebenso direkt aus III. (8 Stdn.). Violett-schwarze, metallglänzende Nadelchen aus Nitroblz., F. 322—323°, unl. oder wl. Alkal. Lsgg. blauviolett bis blau. H₂SO₄-Lsg. gelb, auf Zusatz von Borsäure blau, rot irisierend. Färbt chromierte Wolle lebhaft blauviolett, nicht walkecht, chromierte Baumwolle braun. Ag-Salz, C₁₅H₈O₅Na₃, violett-schwarzes Pulver. — 1,3-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure, C₁₅H₁₀O₄N₂. Rohes IV mit p-Toluolsulfamid u. Spur Cu-Acetat in Amylalkohol 14 Stdn. kochen, in W. gießen, Amylalkohol ablassen, Filtrat mit HCl fällen, rohes Toluolsulfamidderiv. mit konz. H₂SO₄ auf Wasserbad verseifen. Blasschwarze Nadelchen aus Nitroblz., F. 320—325° unter Sublimieren, unl. oder wl. H₂SO₄-Lsg. braun, grün fluoreszierend, mit wenig W. rotbraune Nadeln des Sulfats. — 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure. Aus III. u. Na-Acetat in o-Dichlorblz. (Rohr, 220°, 6 Stdn.). Trennung von III. durch sd. verd. NH₄OH. Rotbraune Nadeln aus Nitroblz., F. 295—296°. H₂SO₄-Lsg. gelbbraun. — 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-carbonsäure, C₁₅H₈O₄NBr. Aus vorigem mit Br in h. o-Dichlorblz. Braunrote Nadelchen aus Nitroblz., F. 324—325°, unl. oder wl. H₂SO₄-Lsg. gelb. — 2-Methylanthrachinon-1,ω-disulfonsaures Kalium, C₁₅H₈O₈S₂K₂. III. mit wss. Na₂SO₃-Lsg. in Rühr-autoklav 5 Stdn. auf 120° erhitzen (Berührung mit Fe vermeiden), mit KCl fällen. Reinigung mit NaClO₃ in HCl. Mkr. gelbliche Nadeln aus W. Lsgg. in Alkali u. H₂SO₄ gelb. — 1-Oxy-2-methylanthrachinon-ω-sulfonsaures Kalium, C₁₅H₉O₆SK. Aus vorigem mit W. (Rohr, 210—220°, 24 Stdn.), Filtrat u. Waschfl. mit KCl fällen. Reinigung durch Eindampfen u. Digerieren mit k. W. Sll. in W. Alkal. Lsgg. carminrot. H₂SO₄-Lsg. gelb. (Helv. chim. Acta 10. 642—70. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

S. Danilow und E. Venus-Danilowa, Über die Beziehungen zwischen dem asymm. Methylphenyläthylenglykol und den ihm entsprechenden Anhydroformen. (Vgl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 58. 957; C. 1927. I. 2075.) Um zum Verständnis der durch Isomerisation begleiteten Dehydratation von Glykolen beizutragen, untersuchten Vff. die Überführbarkeit von asymm. Methylphenyläthylenglykol (I) in seine (denkbaren) Dehydratationsprodd.: Methylphenylacetaldehyd (II), Methylbenzylketon (III) Äthylphenylketon (IV), Methylphenyläthylenoxyd (V) u. Diäthyläther des asymm. Methylphenyläthylenglykols (VI), sowie deren Überführbarkeit ins I u. ineinander. I liefert mit verd. H₂SO₄ u. mit wasserhaltiger Oxalsäure in guter Ausbeute II, dem sich bei Verwendung konzentrierterer H₂SO₄ III gesellt. Die konz. H₂SO₄, ebenso wie HgCl₂, lagert II zum III um. Das isomere Keton IV entsteht weder aus I, noch aus II oder III; es kann auch als instabiles Zwischenprod. nicht angenommen werden, weil

es durch konz. H_2SO_4 nicht verändert wird. Das Oxyd V liefert mit k. HCl I, bei Dest. oder Einw. von verd. H_2SO_4 II, bei der Einw. von konz. H_2SO_4 erwartungsgemäß III. Von konz. H_2SO_4 wird VI nicht angegriffen, durch h. verd. HCl zu II gespalten. Dieses Verh. von V u. VI zeigt, daß sie ebensowenig wie IV Zwischenprodd. bei der Dehydratation von I sein können. I bildet sich aus V jedenfalls leichter, als V aus I. Man könnte ein Gleichgewicht $I \rightleftharpoons V + H_2O$ annehmen, das durch die Konz. der Säure u. die Temp. bestimmt wird, aber man findet kein V bei der Einw. von Säuren auf I. Die oft verfochtene Hypothese, die Dehydratation der Glykole geht über Oxyde vor sich (vgl. KRASSUSKI, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 34. 554; C. 1902. II. 1095; NEF, LIEBIGS Ann. 335. 245; C. 1904. II. 1199) kann also nicht aufrecht erhalten werden. Vff. glauben, daß bei der Dehydratation primär die entsprechenden Aldehyde (im vorliegenden Falle II) entstehen, weil sie eine höhere Verbrennungswärme haben, also weniger beständig sind, als die Ketone, u. nach der OSTWALDSchen Stufenregel vor Ketonen sich bilden müssen. Als eigentliche Zwischenprodd. sind freilich nicht die Aldehyde, sondern die von ihnen mit dem dehydrierenden Reagens erzeugten Molekülverb. aufzufassen. Diese Molekülverb. kann sich unmittelbar zum entsprechenden Keton umlagern. Vff. kehren somit auf das Schema von MARKOWNIKOW (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 34. 923; C. 1903. I. 803) u. MEERWEIN (LIEBIGS Ann. 435. 190; C. 1924. I. 764) zurück, jedoch sind nach den Vff. die Bindungen zwischen dem dehydrierenden Reagens u. dem Glykol oder Aldehyd lockerer, als die von MEERWEIN postulierten esterartigen Bindungen.

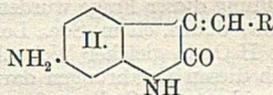
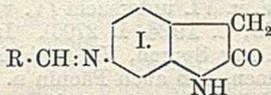


Versuche. 1. Umwandlungen von V. Als Ausgangssubstanz zur Darst. von V diente *Dimethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus Acetophenon u. CH_3MgJ , Kp.₂₂ 102°. Es wurde mit krystallin. Oxalsäure auf 130° erhitzt u. lieferte in 67%ig. Ausbeute das *asymm. Methylphenyläthylen*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$, Kp.₁₃ 56°, D.₀ 0,9273—0,9274, dessen Konst. durch Oxydation (Ameisensäure u. Acetophenon) bewiesen wurde. Behandelt man $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$ mit in Chlf. gel. Benzoylhydroperoxyd bei 0° u. destilliert nach 48 Stdn. das Reaktionsprod. unter völligem Abschluß von sauren Dämpfen, so bildet sich in 80%ig. Ausbeute V, $C_9H_{10}O$, Kp.₁₄ 81—81,5°, D.₀ 1,0395, D.₂₀ 1,0276, $n_D = 1,52325$. In Ggw. saurer Dämpfe treten daneben VI u. II auf. 3,5 g V wurden mit 20 ccm W. u. 2 ccm HCl (D. 1,19) 3 Tage lang geschüttelt (Rohr); es entstand in 83%ig. Ausbeute das I. 3 g V wurden über ausgeglühten Tonscherben unter Atmosphärendruck destilliert; das Destillat stellte den reinen II dar; im Rückstand blieb ein Öl (Polymerisationsprod.?). 5 g V u. ein mit 50%ig. H_2SO_4 benetztes Stückchen Bimsstein werden auf 140—150° erhitzt; die Vakuumdest. des Reaktionsprod. lieferte II, während aus dem Rückstande das Hydrat von VI krystallisierte. Bei —12° bis —15° wurden in 15 ccm konz. H_2SO_4 4 g V eingetragen; nach 20 Min. wurde auf Eis gegossen; es bildete sich in 46%ig. Ausbeute III neben unbestimmten Kondensationsprodd., aber kein II. — Umwandlungen von I. I, aus dem *asymm. Methylphenyläthylenbromid* durch W. u. $BaCO_3$, Kp.₁₆ 153°, F. 44°. Mit 20%ig. schwach sd. H_2SO_4 ergab I in 80%ig. Ausbeute II; daneben bildete sich das Hydrat von VI. In 82%ig. Ausbeute entstand II aus 6 g I mit 12 g krystallin. Oxalsäure u. 6 ccm W. bei 115°. Als 5 g I mit 100 ccm 50%ig. H_2SO_4 bei 50—55° in CO_2 -Strom erhitzt wurden, erhielt man 1,8 g Semicarbazon von II u. 0,9 g Semicarbazon von III. Beim Eintragen von I in konz. H_2SO_4 bei —19° bis —15° entstand in 48%ig. Ausbeute III. — Umwandlungen von II. Der II aus V hatte Kp.₁₂ 92—92,5°, D.₀ 1,0211, D.₂₀ 1,0107, $n_D = 1,52216$, der II aus I hatte Kp.₁₄ 94 bis 94,5°, D.₀ 1,0221, D.₂₀ 1,0110, $n_D = 1,52248$. Wird durch Ag_2O zur Methylphenyllessigsäure oxydiert. *Semicarbazon*: Krystalle (aus wss. A.), F. 153°, ll. in wss. A. In konz. H_2SO_4 bei —16° gel., liefert II in 48—62%ig. Ausbeute III. Mit 0,1 Mol. $HgCl_2$ ergab 1 Mol. II, im Rohr bei 100° erhitzt, 0,1 Mol. III, mit 1 Mol. $HgCl_2$ über 0,8 Mol. III. Das Semicarbazon von II liefert mit 50%ig. H_2SO_4 vornehmlich III; mit 15%ig. H_2SO_4 regenerierte es den II. — III hatte Kp.₁₄ 100—101°, D.₀ 1,0247, D.₂₀ 1,0175, $n_D = 1,51739$. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}ON_3$, schm. bei 197—198°, wl. in wss. A. — IV: Kp. 216°; *Semicarbazon*, F. 174°. Weder IV, noch sein Semicarbazon werden durch k. konz. oder h. verd. H_2SO_4 angegriffen. — Die Verb., der die Konst. VI zugeschrieben wird, bildet sich als Öl aus $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$ u. Benzoylhydroperoxyd

oder aus I u. 20%ig. H_2SO_4 . Sie hat die Zus. $C_{18}H_{20}O_2$, das entsprechende Mol.-Gew. in Bzl., reagiert mit $CH_3 \cdot MgJ$ nicht. An feuchter Luft verwandelt sie sich ins Hydrat $C_{18}H_{20}O_2 + 2 H_2O$, Krystalle (aus Ä. + PAe.), das bei 73° schm., aber bis ca. 150° trübe bleibt, mit $CH_3 \cdot MgJ$ Methan entwickelt u. beim Trocknen das VI zurückgibt. Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf das Hydrat entsteht gleichfalls lediglich VI. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1050—69; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 59. 187—216. Leningrad, Staatsuniv.)

BIKERMAN.

N. Kishi, Kondensation von *p*-Aminooxindol mit Aldehyden. *p*-Aminooxindol liefert mit Aldehyden in alkal. oder neutraler Lsg. Verb. vom Typus I., in stark saurer Lsg. solche vom Typus II. — *N*-Benzyliden-*p*-aminooxindol (nach I.). Mit Benzaldehyd u. NaOH in k. CH_3OH . Goldgelbe Nadeln aus A., F. 207°. — *N*-[*o*-Nitrobenzyliden]-*p*-aminooxindol. Mit *o*-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln, Zers. bei 201°. —

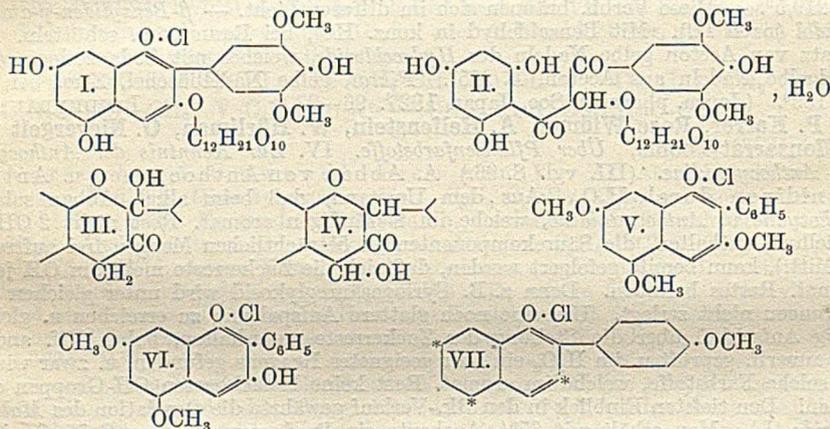


N-[6-Nitropiperonyliden]-*p*-aminooxindol. Mit 6-Nitropiperonal. Gelbe Nadeln, Zers. bei 219,5°. — Diese Verb. bräunen sich im diffusen Licht. — β -Benzyliden-*p*-aminooxindol (nach II.). Mit Benzaldehyd in konz. HCl, bei Raumtemp. schütteln. Auf Zusatz von Aceton gelbe Nadeln des Hydrochlorids, welches mit Soda zerlegt wird. Goldgelbe Nadeln aus Aceton, F. 225°. Pikrat, gelbe Nadelbüschel, Zers. bei 188 bis 189°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 96—97.)

LINDENBAUM.

P. Karrer, Rose Widmer, A. Helfenstein, W. Hürlihan, O. Nievergelt und **P. Monsarrat-Thoms**, Über Pflanzenfarbstoffe. IV. Zur Kenntnis der Anthocyane und Anthocyanidine. (III. vgl. S. 96.) A. Abbau von Anthocyanen u. Anthocyanidinen durch H_2O_2 . Aus dem Umstand, daß beim alkal. Abbau solcher Anthocyane u. Anthocyanidine, welche im 2-ständigen arom. Rest nicht 2 OH in *o*-Stellung enthalten, die Säurekomponenten in beträchtlichen Mengen frei auftreten (I. Mitt.), kann bereits gefolgert werden, daß sich die Zuckerreste nicht am OH jenes arom. Restes befinden. Denn z. B. Syringasäureglykosid wird unter gleichen Bedingungen nicht zerlegt. Um eine noch glattere Aufspaltung zu erreichen u. gleichzeitig Aufschluß über die Stellung der Zuckerreste zu erhalten, haben Vff. andere Abbauverf. geprüft u. im H_2O_2 ein sehr geeignetes Reagens gefunden, u. zwar wieder für solche Farbstoffe, welche im arom. Rest keine benachbarten OH-Gruppen enthalten. Den tiefsten Einblick in den Rk.-Verlauf gewährte die Oxydation des Malvinchlorids (I.). Man erhält mit 65% Ausbeute ein Prod. von der Zus. $C_{29}H_{36}O_{19} \cdot H_2O$ u. Ketoncharakter, daher Malvon genannt, welches schon durch kurzes Kochen mit 2-n. NaOH oder verd. Säure über 70% Syringasäure abspaltet, was auf ein β -Diketon schließen läßt. Wegen dieser u. anderer Eigg. erteilen Vff. dem Malvon die vorläufige Formel II. Da das H_2O beim Trocknen nicht entweicht, so ist es vielleicht an eines der beiden CO ketonhydratartig gebunden. — Bei der alkal. Hydrolyse spaltet II. einen Teil des Zuckers ab u. reduziert daher FEHLINGSche Lsg. Weiter folgt aber daraus auch die Stellung des Zuckerrestes am C-Atom 3 des Malvinmol., da Phloroglucin- u. Syringasäureglykosid unter gleichen Bedingungen nicht hydrolysiert werden. Nach der Hydrolyse von II. mit h. 5%ig. HCl findet man ca. 98% der berechneten Menge Glykose, nach Kochen mit 2-n. NaOH u. folgender Hydrolyse mit 5%ig. HCl noch ca. 56%. Daraus darf man schließen, daß der Zucker durch das Alkali als Disaccharid abgel. wird; die aldehyd. Hälfte wird zerstört, die andere Hälfte sodann durch Säure als Glykose abgespalten. Die beiden Glykosereste sind also in I. zu einem Disaccharid verbunden. — Erhitzt man II. mit wss. Phenylhydrazinacetat-lsg., so scheidet sich nach einiger Zeit Glykosazon aus, u. die Mutterlauge liefert ein Phenylhydrazon, welches sich von einem um 1 Mol. Glykose ärmeren Keton als II. ableitet, also die Gruppe $O \cdot C_6H_{11}O_5$ enthält. Der Disaccharidrest wird demnach bei dieser Rk. zerlegt. Die Stellung des Hydraxonrestes ist ungewiß; das festgebundene H_2O -Mol. ist noch vorhanden. Mit sd. verd. NaOH spaltet das Hydraxon ebenfalls Syringasäure ab. — Bei Einw. von Diazomethan nimmt II. ca. 5 CH_3 auf. Wo sich die 5. Gruppe befindet, steht dahin. Mit sd. verd. Lauge liefert das Prod. reichlich Gallussäuretrimethyläther. — Die Phloroglucinhälfte ließ sich aus II. nicht unversehrt lösen. In der Alkalischemelze entsteht Phloroglucin selbst. Jedoch scheint die H_2O_2 -haltige Mutterlauge von II. neben wenig Syringasäure Spuren Phloroglucin-

carbonsäure zu enthalten (violette FeCl_3 -Rk.). — Abgesehen von dem Anthocyan aus *Primula hirsuta* (nachst. Ref.), scheinen die primären H_2O_2 -Oxydationsprodd. anderer Anthocyane so ll. zu sein, daß sie sich der Isolierung entziehen. Statt ihrer findet man die durch weiteren Abbau gebildeten aromat. Säuren, deren Menge jedoch sehr verschieden ist, je nachdem man vom Anthocyan oder Anthocyanidin ausgeht. So wurden erhalten: aus 2 g I. nur 0,02 g, aus 1 g (äquiv. Menge) *Syringidinchlorid* 0,07 g *Syringasäure*; aus 1,5 g *Päoninchlorid* nur 0,029 g, aus 0,75 g *Päonidinchlorid* 0,125 g *Vanillinsäure*; aus 0,3 g *Monardinchlorid* (*Pelargoninchlorid*) keine, aus 0,3 g *Pelargonidinchlorid* 0,044 g *p-Oxybenzoesäure*. Dies unterschiedliche Verh. ist wieder nur verständlich, wenn die Zuckerreste am C-Atom 3 stehen. Dann ist in den Anthocyanen (z. B. I.) der Pyryliumkern in der Enolform festgelegt, während er in den Aglykonen nach verschiedenen Formeln, z. B. III. oder IV., reagieren kann. — Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurden die Verb. V. u. VI. untersucht (V. vgl. PRATT u. ROBINSON, Journ. chem. Soc., London 125. 188; C. 1924. I. 2706). In der Tat lieferte, mit H_2O_2 in gleicher Weise behandelt, V. nur Spuren, VI. reichlich *Benzoesäure*. Nach diesen Erfahrungen darf man annehmen, daß auch Päonin u. Monardin ihre Diglykosidreste in Stellung 3 enthalten. — Bei Anthocyanen mit benachbarten OH-Gruppen im arom. Rest gibt der H_2O_2 -Abbau keine guten Resultate.



Versuche. *Malvon*, $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{19}$, H_2O (II.). 2 g I. in 10 cem h. W. lösen, nach Erkalten 10 cem 30%ig. H_2O_2 zugeben, nach Entfärbung (10–15 Min.) Krystall einimpfen. Nadeln aus W., nach Trocknen im Hochvakuum Sintern um 100°, stärker um 155°, F. 220–230°, sll. in h., fast unl. in k. W. Keine FeCl_3 -Rk. — *Phenylhydrazon* $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{13}\text{N}_2$, H_2O , Nadelchen aus W., F. unscharf, schwerer l. in h. W. als II. — *Verb.* $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_{19}(\text{CH}_3)_7$. Lsg. von II. in CH_3OH mit äth. Diazomethanlsg. versetzen, nach 12 Stdn. verdampfen. Aus W. zuerst gallertig, beim Reiben Nadelchen. Wahrscheinlich nicht einheitlich. — *3-Oxy-5,7-dimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$ (VI.). Lsg. von 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd u. ω -Oxyacetophenon in 90%ig. HCO_2H mit HCl sättigen, nach 60 Stdn. (Eisschrank) mit A. fällen, Nd. mehrfach mit W. + Tropfen HCl auskochen, mit konz. HCl fällen. Gelbrote Nadelchen, beim Trocknen Cl verlierend.

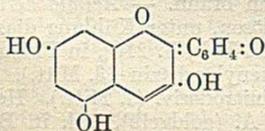
B. Methylierungen von Anthocyanen. Die Anthocyane *Päonin*, *Cyanin*, *Monardin* (*Pelargonin*) u. *Malvin* wurden durch Behandlung erst mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. Alkali, dann mit CH_3J u. Ag_2O erschöpfend methyliert, um erstens die Stellung, zweitens die Natur der Disaccharidreste festzustellen. Nur das erste Ziel wurde erreicht. Wohl konnte nach der Hydrolyse der Methylierungsprodd. leicht Tetramethylglykose, aber nur in einem Falle eine leidlich einheitliche Trimethylglykose isoliert werden, welche sich nicht identifizieren ließ. Zur Gewinnung der methylierten Anthocyanidine methyliert man am besten nur mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, da das Ag_2O zerstörend zu wirken scheint. — Da für die Stellung der Zuckerreste nur die OH-Gruppen in 3, 5 oder 7 in Betracht kommen, eine von diesen also nach der Hydrolyse frei sein muß, wurden zur Orientierung die 3 isomeren *3,5,7,4'-Oxytrimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchloride* vom Typus VII. dargestellt (die 7-Oxyverb. nach PRATT u. ROBINSON, l. c.)

u. auf ihr Verh. gegen wss. NaOH geprüft. Während die Farb- oder Carbinolbasen der 5- u. 7-Oxyverb. als Phenole darin glatt l. sind, wird die der 3-Oxyverb. gefällt. Ebenso fällt NaOH aus den konz. Lsgg. der Anthocyanidinchloride, welche aus obigen Anthocyanen durch Methylierung u. Entzuckerung erhalten wurden, die Farbbasen. Das freie OH ist demnach das 3-ständige, u. an ihm haften in den Anthocyanen die Zuckerreste. Dies Resultat deckt sich mit dem im Abschnitt A erhaltenen. — Wenn diese Feststellungen richtig sind, so müssen erstens die entzuckerten Methylierungsprod. des Päonins u. Cyanins unter sich, zweitens das entzuckerte Methylierungsprod. des Pelargonins mit dem synthet. 3-Oxyfarbstoff vom Typus VII. ident. sein. Ersteres trifft völlig, letzteres weitgehend zu. Im letzteren Falle sind aber anscheinend sowohl das natürliche wie das synthet. Prod. noch nicht ganz rein erhalten worden, da beide einen etwas zu tiefen OCH₃-Geh. aufweisen; daher differieren auch die Zers.-Punkte ein wenig.

Versuche. *Cyanidinchlorid-5,7,3',4'-tetramethyläther*, C₁₉H₁₀O₆Cl. Zur Lsg. von 20 g Päonin- oder Cyaninchlorid in 1 Mol. NaOH in 8—9 Stdn. 400 g (CH₃)₂SO₄ u. konz. Lsg. von 260 g NaOH tropfen lassen, Prod. mit Chlf. isolieren. Zur weiteren Methylierung mehrfach mit CH₃J u. Ag₂O kochen, zuerst unter Zusatz von etwas CH₃OH, dann ohne diesen. Zur Hydrolyse mit CH₃OH u. 20%ig. wss. HCl kochen, im Vakuum bei ca. 40° verdampfen, Zucker mit absol. Ä. extrahieren. Nach mehrfachem Umfällen aus sehr verd. + konz. HCl Nadelchen, Sintern bei 110—113°, Zusammenfließen bei 135—138°, Aufblähen bei 145—148°. Lsgg. in W., Ä., CH₃OH braunrot, in W. bald Ausscheidung der Base. Auf Zusatz von Soda hellbläulich, dann verblassend, von NaHCO₃ Entfärbung u. schmutzig bräunlicher Nd., von KOH mißfarben grünlich, von NH₄OH schmutzig graubraun. Farbbase bräunlich. — Aus dem Gemisch der methylierten Zucker wurde Tetramethylglykose als Anilid isoliert. Ein mit methylalkoh. HCl im Rohr bei 110° erhaltenes Prod. von Kp. 118° stimmt auf ein Trimethylglykosemethylglykosid. — *3-Oxy-5,7,4'-trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, C₁₈H₁₇O₆Cl. 1. aus Monardinchlorid (2. Mitt.) mit (CH₃)₂SO₄ wie oben. 2. Synthet. aus 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd u. ω-Oxy-4-methoxyacetophenon. Lsg. in HCO₂H mit HCl sättigen, nach 3 Tagen (Eisschrank) mit Ä. fällen. Nadeln aus sehr verd. + konz. HCl, Zers. bei ca. 120° (natürliches Prod.) bzw. 130° (synthet. Prod.). Lsg. in CH₃OH fluoresciert schwach. Aus der konz. wss. Lsg. fällt NaOH die violettweinrote Farbbase. — *5-Oxy-3,7,4'-trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, C₁₈H₁₇O₆Cl. Ebenso aus 2,6-Dioxy-4-methoxybenzaldehyd (KARRER u. BLOCH, S. 65) u. ω,4-Dimethoxyacetophenon (PRATT u. ROBINSON). Mkr. Nadeln u. Polyeder. — Sämtliche 3 Chloride vom Typus VII. lösen sich in CH₃OH orangeorot; mit Na-Acetat oder wenig Soda Umschlag nach violett, mit mehr Soda oder NaOH Entfärbung oder Umschlag nach grüngelb. — *3-Oxy-5,7,3',4',5'-pentamethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*, C₂₀H₂₁O₇Cl. Aus Malvinchlorid. Nadelbüschel aus verd. HCl. Lsg. in CH₃OH braunrot, mit Na-Acetat hellviolett, hellblau, dann verblassend, mit Soda hellbläulich, dann gelbgrün, mit wenig NaOH grün. Unl. in wss. NaOH wegen Bldg. der Farbbase.

C. Red.-Vers. an Anthocyanen u. Anthocyanidinen. Die von FREUDENBERG u. Mitarbeitern (LIEBIGS Ann. 444. 135; C. 1925. II. 1873) ausgeführte glatte Hydrierung des Cyanidins haben Vff. bestätigt. Ebenso erhielten sich Syringidin, Päonidin u. Pelargonidin. Dagegen nahmen die entsprechenden Anthocyane in Ggw. von Pt oder PtO₂ keinen H auf.

D. Beziehungen zwischen Farbe u. Konst. bei Anthocyanen. Es ist auffallend, daß die zahlreichen Blüten- u. Beerenfarben auf wenige Anthocyanidine zurückgehen: Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin, Päonidin, Syringidin, Hirsutidin (letzteres vgl. nachst. Ref.). In allen ist das 4'-ständige OH frei. BUCK u. HEILBRON (Journ. chem. Soc., London 121. 1203; C. 1923. I. 196) haben gezeigt, daß nur Benzopyryliumverb. mit OH in 4' blaue Alkalisalze geben, u. daraus gefolgert, daß letztere sich von einem chinoiden Mol. (nebenst.) ableiten. Es ist weiter wahrscheinlich, daß es nur bei freiem OH in 4' der Pflanze möglich ist, diese Farbstoffe in mehr roter (Oxoniumsalze) oder mehr blauer (chinoide Alkalisalze) Nuance zu verwenden. Sind diese Ansichten richtig, so sollte man in blauen Blüten mehr Asche finden als in roten. Verss. haben dies bestätigt (Tabelle im Original). — Überraschend ist ferner, daß sich in den bisher



untersuchten 4 Fällen die Zuckerreste am 3-ständigen OH befinden. Vff. nehmen an, daß der Farbstoff dadurch vor Veränderung durch den alkal. Zellsaft geschützt werden soll, denn es läßt sich leicht zeigen, daß diese 3-Glykoside in alkal. Lsg. ihre Farbe viel länger behalten als die zugehörigen Aglykone. (Helv. chim. Acta 10. 729 bis 757.)

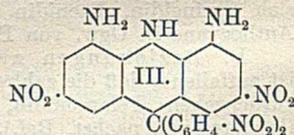
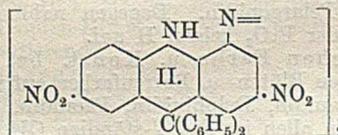
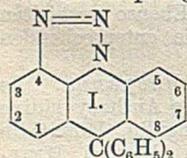
LINDENBAUM.

P. Karrer und Rose Widmer, Über Pflanzenfarbstoffe. V. Primelinfarbstoffe. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die Blütenfarbstoffe dreier *Primelarten* untersucht: *Primula viscosa*, *integrifolia* u. *hirsuta*. Der Farbstoff der 1. Art besteht aus reinem *Malvin*, der der 2. Art im wesentlichen auch aus *Malvin*, enthält jedoch außerdem OCH_3 -ärmere bzw. -freie Verbb. (um 2% zu tiefer OCH_3 -Geh., violette FeCl_3 -Rk.). Der Farbstoff der 3. Art, *Hirsutin* genannt, stimmt annähernd auf das Diglykosid eines bisher unbekanntes *Delphinidintrimethyläthers*, *Hirsutidin* genannt. Da *Hirsutin* beim Abbau *Syringasäure* liefert u. durch H_2O_2 zu einem dem *Malvin* analogen u. daher *Hirsuton* genannten Prod. oxydiert wird, so muß es ein 5- oder 7-Methyläther des *Malvins* (vgl. Formel I. im vorst. Ref.) u. *Hirsuton* der entsprechende Methyläther des *Malvons* (vgl. Formel II.) sein. Die Formel des *Hirsutidins* ergibt sich daraus ohne weiteres. Sowohl *Hirsutin* als besonders *Hirsutidin* wiesen einen etwas zu niedrigen OCH_3 -Geh. auf, eine bei den methoxylierten Anthocyanen oft beobachtete Erscheinung.

Versuche. Getrocknete Blütenmehle in 2%ig. methylalkoh. HCl 3 Stdn. liegen lassen, absaugen, mit 1%ig. methylalkoh. HCl waschen, mit gleichem Vol. Ä. fällen, Nd. in w. CH_3OH lösen, Eg. zusetzen, über Nacht ausgefallenes Prod. aus h. W. + 3%ig. äthylalkoh. HCl umfällen. — Aus *Primula viscosa*: *Malvinchlorid*, $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_{17}\text{Cl}$ (Formel I. im vorst. Ref.), Nadelbüschel. Keine FeCl_3 -Rk. Wird von H_2O_2 zu *Malvon* oxydiert. — *Syringidinchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Cl}$. Aus vorigem mit sd. HCl. Nadelchen. — Aus *Primula hirsuta*: *Hirsutinchlorid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_{17}\text{Cl}$, braunrote Nadelchen aus W. Keine FeCl_3 -Rk. Lsg. in CH_3OH wie die des *Malvinchlorids* violettstichig rot, mit Na-Acetat oder Soda violett, mit verd. NaOH violett, blau, blaugrün. — *Hirsutidinchlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{Cl}$, Nadeln. Lsg. in CH_3OH etwas blautstichig rot, mit Na-Acetat violett, mit Soda blaugrün, mit wenig NaOH grün. — *Hirsuton*, $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{19}$, H_2O . Dargestellt wie *Malvon*. Nadeln aus W., dem *Malvon* sehr ähnlich. Wird von sd. 2-n. NaOH glatt unter Bldg. von *Syringasäure* zerlegt. (Helv. chim. Acta 10. 758—63. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

F. Kehrman und Max Rohr, Über einige Derivate des Diphenylcarbazins. X. Mitt. über farbige Derivate des Tetraphenylmethans. (IX. vgl. KEHRMANN, TSCHUDI u. TSCHUI, Helv. chim. Acta 9. 227; C. 1926. I. 3049.) Die noch nicht sicher feststehenden Konst. der in der 9. Mitt. beschriebenen *Nitroaminodiphenylcarbazine* wurden durch Einw. von HNO_2 allein oder zusammen mit A. auf diese Verbb. bestimmt. Befindet sich ein NH_2 in 4 oder 5, so entstehen *Periazimide* vom Typus I. An anderer Stelle befindliche NH_2 -Gruppen werden in üblicher Weise eliminiert. Die früher angenommenen Formeln haben sich als richtig erwiesen; in den Polynitroverbb. werden also zuerst die zum NH periständigen NO_2 -Gruppen reduziert. — Von SnCl_2 u. HCl werden die *Periazimide* zu denselben Di- oder Polyaminen reduziert, welche auch aus den ursprünglichen Nitroaminen erhältlich sind.



Versuche. *2-Nitro-4-aminodiphenylcarbazin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus dem Dinitroderiv. (3. Mitt.) wie früher (KOH statt NH_3). Rotbraune, metallglänzende Nadeln aus A.-haltigem Bzl., F. 269°. H_2SO_4 -Lsg. blaugrün, dann braun. — *Azimidodderiv.*, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Voriges mit A. verreiben, in 70%ig. H_2SO_4 lösen, unter Kühlung diazotieren, A. zusetzen. Bräunlichgelbe Nadeln aus A., dann A.-Bzl., F. 216°, in Flamme verpuffend. Liefert mit SnCl_2 u. HCl 2,4-Diaminodiphenylcarbazin (3. Mitt.). — *2-Nitro-5-aminodiphenylcarbazin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus dem Dinitroderiv. (1. Mitt.). Hellbraunrote Blätter aus Bzl.-A., F. ca. 270° (Zers.), ll. in A. (goldgelb), zwl. in Bzl. (grünlichgelb, grün fluoreszierend). H_2SO_4 -Lsg. tiefviolett, dann braunrot. — *Azimidodderiv.* vgl. unten. — *2-Nitro-7-aminodiphenylcarbazin* (9. Mitt.) liefert, in 60%ig.

H₂SO₄ diazotiert u. auf Zusatz von A. erwärmt, 2-Nitrodiphenylcarbazin (1. Mitt.). — 2,7-Dinitro-5(4)-aminodiphenylcarbazin (9. Mitt.). Trennung von etwas Diamin durch Lösen in h. A., Zusatz von verd. HCl u. Fällen mit W. (Diamin bleibt in Lsg.). Gelbe Lsg. in Bzl. fluoresciert grün. — Azimidoderiv., C₂₅H₁₅O₄N₅, gelbliche Nadeln aus A.-Bzl., F. gegen 300° (Zers.), in Flamme verpuffend. — 2-Nitro-5,7-diaminodiphenylcarbazin, C₂₅H₂₀O₂N₄. Zunächst wie bei der Darst. des Monamins verfahren, nach völliger Lsg. nochmals mit NH₃ sättigen u. 24 Stdn. stehen lassen. Grünlich schillernde, fast schwarze Nadeln, Zers. gegen 280°, beim Umkrystallisieren teilweise Zers. H₂SO₄-Lsg. rubinrot, mit W. gelb. Mit alkoh. Lauge schwach violett, unbeständig. — Azimidoderiv., C₂₅H₁₆O₂N₄, ident. mit dem aus obigem 2-Nitro-5-aminoderiv. Die intermediär gebildete Diazoniumlsg. kuppelt mit β-Naphthol rot. Hellgelbliche Nadelchen ohne scharfen F., swl. in A., leichter in Bzl. Liefert, mit SnCl₂ u. HCl reduziert, dann mit FeCl₃ oxydiert, 5-Aminodiphenylcarbazin-(2)-hydrochlorid, womit die Konst. obigen Nitrodiamins bewiesen ist. — Azoverb. C₅₀H₃₂O₈N₈ (II.). Entsteht als wl. Nebenprod. des obigen Dinitroamins. Ziegelrot, krystallin., kaum l., unl. in konz. H₂SO₄. Liefert mit SnCl₂ u. HCl Triaminodiphenylcarbazin. — 2,4,5,7-Tetranitrodiphenylcarbazin, aus A.-Bzl., F. 266° ohne Gasentw. (früher 188° unter Gasentw. angegeben). — 2,7-Dinitro-4,5-diaminodiphenylcarbazin (9. Mitt.). Reinigung durch Lösen in A., Zusatz von HCl u. Fällen mit W. Grünmetallglänzende rote Nadeln aus A. — Azimidoderiv. ident. mit dem aus dem 2,7-Dinitro-4(5)-aminoderiv. Das 2. periständige NH₂ wird eliminiert. — Bei weiterer Red. des Tetranitroderiv. scheint 2-Nitro-4,5,7-triaminoderiv. zu entstehen. Violett, nicht rein erhalten. — Tetranitrodiaminodiphenylcarbazin, C₂₅H₁₇O₈N₇ (III.). Aus dem Hexanitroderiv. (1. Mitt.). Braune Nadeln, ll. in A., weniger in Bzl. H₂SO₄-Lsg. goldgelb, mit W. reingelb. Lsg. in alkoh. Lauge blaugrün. — Azimidoderiv., gelb, körnig, ohne F., verpuffend. Nicht rein erhalten. Red. u. Luftoxydation ergab blauen Farbstoff. (Helv. chim. Acta 10. 596—603. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

S. Osada, Über das Conessin. Aus Holarrhenasamen extrahiertes Conessin bildet Blättchen aus Aceton, F. 124°, von der früher festgestellten Zus. C₂₄H₄₆N₂. Diod-methylat, C₂₆H₄₆N₂J₂, Octaeder, noch nicht bei 295° schm. — Dioxycconessin, C₂₄H₄₂O₂N₂. Durch Oxydation mit KJO₃ in saurer Lsg. Nadeln, F. 294—296° (Zers.). — Dihydroconessin, C₂₄H₄₂N₂. Durch Hydrierung in w. 2%ig. Essigsäure (+ Pd-BaSO₄). Verläuft langsam. F. 104°. Hydrochlorid, Nadeln, F. 312°. Chloroaurat, gelbe Nadeln, F. 211—212°. Hg-Doppelsalz, Nadeln, F. 276°. — Dioxycconessin liefert in der Kalischmelze NH₂(CH₃) u. eine nicht flüchtige Base mit Chloroaurat von F. 152—154° (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 98.)

LINDENBAUM.

E. Biochemie.

Nicola Brunori, La medicina e la teoria elettronica della materia. I nuovi concetti di diagnosi e di cura del ALBERT ABRAMS. Milano: Ist. edit. scientifico 1927. (XIV, 590 S.) 8°.

L. 60.

Gastone Lambertini, Introduzione fisico-chimica alla biologia. Bologna-Rocca: S. Casciano L. Cappelli 1927. (151 S.) 16°. L. 12.—

T. R. Parsons, Fundamentals of bio-chemistry, in relation to human physiology. 3rd. ed., rev. London: Heffer 1927. (320 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Kochs, Bestrahlungsversuch an Grünkohl. Bestrahlungsvers. mit dem App. von LOUIS ETIENNE, Montreuil, ergaben weder im Proteingeh. noch in der Menge der erzeugten Blattmasse bei Grünkohl eine Ertragssteigerung. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 419. Berlin-Dahlem.)

GRIMME.

Vera Reader, Die Beziehung des Wachstums gewisser Mikroorganismen zur Zusammensetzung des Mediums. I. Das synthetische Kulturmedium. Die optimale Zus. des Nährmediums für Sarcina arantiaca, Streptothrix corallinus, weißer Streptothrix wird dahin festgelegt, daß sie bei p_H = 7,15 bzw. den beiden letzten p_H = 7,6 u. bei einer Salzkonz. von (NH₄)₂SO₄ 0,3%₀, MgSO₄·7 H₂O 0,07%₀, KH₂PO₄ 0,10%₀, K₂HPO₄ 0,016%₀, NaCl 0,05%₀, Ca(NO₃)₂ 0,04 u. 1%₀ Glucose. Änderung einzelner Faktoren gibt nur in relativ geringer Schwankungsbreite bei Gleichhaltung der übrigen gleich gutes Wachstum. 0,1—1%₀ Glucose erweist sich als gleich. Beim Ersatz der Glucose durch Kohlehydrate oder Aminosäuren wird gefunden, daß Glycerol, Man-

nitrol, Arabinose, Glykogen, Lactat, Citrat u. brenztraubensaures Na Glucose ersetzen können, nicht dagegen Fructose, Rhamnose, Acetat, Oxalat, Tartrat, Butyrat. Aus einer Reihe von Aminosäuren in gleicher Konz. können Alanin, Glykokoll, Asparagin die Glucose ersetzen. Besseres Wachstum wurde nicht erzielt: Keine Aminosäure kann als N-Quelle (NH₄)' ersetzen. (Biochemical Journ. 21. 901—07. London, Univ. Coll. Dep. of Physiol.) MEIER.

Verä Reader, *Die Beziehung des Wachstums gewisser Mikroorganismen zur Zusammensetzung des Mediums. II. Der Einfluß der Änderung der Oberflächenspannung auf das Wachstum.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Oberflächenspannung des Mediums, die durch verschiedenen Geh. an Fleischbrühe variiert wird, ist ohne Einfluß auf die gewachsene Menge, dagegen beeinflußt sie die Art des Wachstums, so daß bei niedriger Oberflächenspannung eine Oberflächenhaut, im entgegengesetzten Falle ein Absitzen erfolgt. (Biochemical Journ. 21. 908—12.) MEIER.

Leonore Kletz Pearson und Henry Stanley Raper, *Der Einfluß der Temperatur auf die Natur des von lebenden Organismen gebildeten Fettes.* Die Art des von Aspergillus niger u. weniger bei Rhizopus nigricans gebildeten Fettes wird von der Temp. derart beeinflußt, daß die Jodzahl des gebildeten Fettes mit steigender Züchtungstemp. abnimmt. (Biochemical Journ. 21. 875—79. Manchester, Univ., Physiol. Dep.) MEIER.

W. E. Breckley, *Inorganic plant poisons and stimulants; 2 nd. ed., rev. and enl.* New York: Macmillan 1927. 8°. (Cambridge agriculture monographs) bds. \$ 3.50.

E₅. Tierphysiologie.

Cecilia Riegel, *Das Verhältnis des Verschwindens von intravenös injiziertem Natriumlactat und sein Einfluß auf den Zucker und die anorganischen Phosphate des Blutes.* Beim n. u. pankreaslosen Hunde verschwindet das injizierte Lactat (ca. 1 bis 2 g) in etwa 2—3 Stdn. aus dem Blut. Der Geh. an anorgan. Phosphat ist nach der Injektion im Blut herabgesetzt. (Journ. biol. Chemistry 74. 135—48. Philadelphia, Dep. of Physiol. Chem. Univ. of Pennsylvania.) MEIER.

James Waters Thornton Patterson, *Blutfett und Arbeit.* Beim hungernden Menschen steigt nach körperlicher Anstrengung der Geh. des Blutes an Fett, dieser Anstieg ist nach Genuß von 100 g Glucose vor der Arbeit nur unerheblich. Nach der Arbeit sinkt der respirator. Quotient. Der Cholesteringeh. des Blutes wird nicht verändert. (Biochemical Journ. 21. 958—66. Edinburgh, Univ., Dep. of Therap.) MEIER.

S. J. Thannhauser, *Kann der Organismus aus Fett Kohlenhydrat bilden?* Übersichtsreferat mit ausführlicher Literaturangabe. Bis heute existiert keine einzige experimentelle Grundlage, welche die Umformung des Fettmoleküls in Zucker im Organismus beweist. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 1676—80. Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FRANK.

Ernst Komm und Werner Dietsch, *Über den Gehalt einiger Nährpräparate an Vitasterin A und Vitamin C.* (Vgl. Ztschr. Unters. Lebensmittel 52. 303; C. 1927. I. 958 u. II. 1862.) Verss. an Ratten ergaben, daß Provita, Katalazyman, Itamin Vitasterin A enthielten, Vitaminose nicht. Durch Vers. an Meerschweinchen wurde Vitamin C in Provita nachgewiesen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 53. 307—10. Dresden, Weißer Hirsch, Dr. LAHMANN'S Sanatorium.) GROSZFELD.

I. L. Chaikoff, *Beobachtungen über die Ketonkörperausscheidung, das Verhältnis Dextrose zu Stickstoff, und den Glykogengehalt der Leber und Muskeln hungernder, pankreasloser Hunde.* Nach der Weglassung des Insulins u. Beginn des Hungerns verschwindet bis zum dritten Tage das Glykogen aus der Leber bis auf ca. 0,3% aus dem Muskel bis auf ca. 0,45%, u. nimmt in der Leber weiter, im Muskel nur noch wenig ab. Respir. Quotient ist zwischen 0,66—0,7. Die Zuckerausscheidung steigt nach ca. 12 Stdn. an, die der Ketonkörper später, letztere erreicht den Höhepunkt etwa am 3. Tage, wo der Glykogengehalt des Tieres schon beträchtlich abgenommen hat. Die Ausscheidung von N beginnt etwa vom 2. Tage an zu steigen. (Journ. biol. Chemistry 74. 203—17. Canada, Toronto, Dep. of Physiol. Univ. of Toronto.) MEIER.

Cecilia Riegel, *Bildung von Milchsäure im Körper nach schwerem Blutverlust.* Bei Hunden steigt nach einer Blutentnahme von 36—40% der gesamten Blutmenge der Milchsäuregeh. im Blut für einige Stdn. um ca. 50—100% an. (Journ. biol. Chemistry 74. 123—34. Philadelphia, Dep. of Physiol. Chem. Univ. of Pennsylvania.) MEIER.

K. Heine, *Über den Einfluß pflanzensaurer Alkalien in Kombination mit Bestandteilen sulfatischer Quellwässer auf die Krankheiten des Magendarmkanals, der Gallenwege und des Stoffwechsels.* Klin. Bericht über Wrkkg. des *Uricedins* (STROSCHEN). Diese waren günstig bei Fettsucht, Magen-Darmaffektionen, gastr. Beschwerden von Tuberkulösen u. bei Leberzirrhose, die nicht mit Aszites einherging. (Dtsch. med. Wochschr. 53. 1695—96. Hamburg, Univ.) FRANK.

N. Jean Novello, *Das Schicksal einiger heterocyclischer Verbindungen im Tierkörper.* Pyridin wird von Kaninchen nur zu einem kleinen Teil durch den Harn ausgeschieden u. zwar als freies Pyridin, ein Methyl- bzw. Acetylprod. ließ sich nicht nachweisen. Imidazol wird zum größten Teil unverändert ausgeschieden, ein Methylprod. ist nicht nachzuweisen, ein Teil wird zu Harnsäure oxydiert. Pyrrol wird zum Teil ca. 50% als Harnstoff ausgeschieden, zum Teil unverändert. Ein Anhaltspunkt für die Bldg. eines sekundären oder tertiären Alkohols findet sich nicht. (Journ. biol. Chemistry 74. 33—36. New York, Chem. Lab. of Hunter Coll.) MEIER.

V. G. Heller und A. D. Burke, *Giftigkeit von Zink.* Der Geh. an Zn in der Buttermilch nimmt beim Aufbewahren in Zinkbehältern, besonders in neuen, zu bis auf ca. 33 mg in 1000 ccm. Ratten, die mit einer Milch gefüttert werden, die solche Mengen Zn enthält, zeigen auch nach drei Generationen Fütterung keinerlei patholog. Zeichen. Der Geh. an Zn ist gegenüber n. Tieren kaum erhöht. (Journ. biol. Chemistry 74. 85—93. Stillwater, Oklahoma. Agricultur. Experim. Station.) MEIER.

G. Analyse. Laboratorium.

George Lynn, *Eine brauchbare Form des Schmelzpunktbestimmungsapparates.* Vf. weist darauf hin, daß die gebräuchliche Best. des F. organ. Substanzen in Capillarröhren zu Temp. führt, die 1—3° zu hoch sind, während die Erhitzungs- u. Abkühlungskurven exakte Werte liefern. Er beschreibt einen einfachen, zur Ausführung der letzteren Methode geeigneten App., der eine Modifikation des von WASHBURN (Ind. engin. Chem. 16. 275; C. 1924. II. 83) beschriebenen ist: er läßt die zu messenden Substanzen leicht auswechseln u. erlaubt Bestst. sowohl bei tiefen, als auch bei hohen, bis zu 400° betragenden Temp. Die Menge der untersuchten Substanz muß etwa 1 ccm betragen, kann jedoch bei Verwendung von Thermoelementen zur Temp.-Messung erheblich erniedrigt werden. Der App. besteht aus einem, das Thermometer bzw. das Thermoelement nebst der zu prüfenden Substanz enthaltenden Proberöhren; letzteres steht in einem durch ein drahtumwickeltes Glasrohr erwärmbaren Heizraum, der von einem evakuierten, nicht versilberten Dewargefäß umgeben ist. Die zeitliche Verfolgung der Abkühlungsgeschwindigkeit der geschmolzenen Substanz ergibt mit großer Genauigkeit deren F. (Journ. physical Chem. 31. 1381—82. Yale Univ.) FRKBG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Arthur Meyer, *Zur Bestimmung von Kalium und Natrium nebeneinander.* Zur Vermeidung der Überführung der Chloride in Sulfate schlägt Vf. als indirektes Verf. vor, zunächst als Sulfate oder besser als Chloride zu wägen, dann das Cl titrimetr. oder SO_4 als BaSO_4 zu bestimmen. Vf. leitet die Berechnung ab. Bei der Titration des Cl ist der Fehler kleiner als bei dem bisher üblichen indirekten Verf. (Chem.-Ztg. 51. 778. Mexiko, D. F.) JUNG.

H. Brintzinger und F. Rodis, *Eine potentiometrische Methode zur Trennung von Zinn und Antimon.* Zur potentiometr. Verfolgung des Reduktionsverlaufs bei der Titration von Lsgg., die Sn^{+++} u. Sb^{+5} -Ionen enthalten, verwenden die Vff. CrCl_2 , das nach dem etwas abgeänderten Verf. von ZINTL u. RIENÄCKER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161. 374; C. 1927. I. 3114) dargestellt wurde. Trotz des großen Unterschieds im Reduktionspotential von CrCl_2 (−0,4 V.) u. vom Sn^{++} -Ion (+0,20 V.) verläuft indes die Rk. $\text{Sn}^{+++} + 2 \text{Cr}^{++} = \text{Sn}^{++} + 2 \text{Cr}^{+++}$ unter gewöhnlichen Bedingungen nicht hinreichend schnell; durch Erhöhung der Temp. bis zum Kp. sowie durch die Ggw. von HCl, KCl, CaCl_2 wird jedoch ihre Geschwindigkeit genügend stark erhöht. Nach der vollständigen Umwandlung von Sb(V) in Sb(III) erfolgt ein großer u. scharfer Potentialsprung von etwa 600 Millivolt, ebenso wird der Übergang von Sn(IV) in Sn(II) durch einen zweiten, kleineren Potentialsprung angezeigt. Folgende Vorschrift wird gegeben: Die Lsg. von SbCl_5 u. SnCl_4 wird mit 30 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. 20 ccm konz. HCl versetzt u. mit h. W. auf etwa 100 ccm aufgefüllt, unter Durch-

leiten von CO_2 5 Min. gekocht u. dann mit etwa 0,1-n. CrCl_2 bei 90—100° titriert. Kurz vor dem ersten Potentialsprung muß nach jedem Zusatz von 0,1 ccm der Maßfl. mit dem Ablesen der Brückenteile 1 Min., kurz vor dem zweiten Sprung 3 Min. gewartet werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166. 53—59. Jena, Univ.) BÖTTGER.

Organische Substanzen.

E. Berl und **L. Ranis**, *Analysenmethode für Methanol-Äthylalkohol-Wassergemische*. Nach einer Zusammenstellung u. Kritik der bisher bekannten Analysenmethoden beschreibt Vf. folgendes neue Verf.: Es wird die Dichte x u. der Brechungsindex y des Methanol-Äthylalkohol-Wasser-Gemisches ermittelt. Dann läßt sich mit Hilfe folgender drei Gleichungen die Zus. jedes Gemisches feststellen: 1. Methanol + Äthylalkohol + W. = 100; 2. $x = f_1$ (M., A., W.); 3. $y = f_2$ (M., A., W.). Die Auswertung der drei Gleichungen geschieht graph. mit Hilfe des GIBBSschen Dreiecks; vgl. hierzu Tafel im Original. Es werden der Gang einer Analyse u. mehrere Versuchsreihen beschrieben. Die Resultate sind da weniger exakt, wo sich bei der graph. Darst. die Kurven unter einem allzu spitzen Winkel schneiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2225—29. Darmstadt, Techn. Hochsch.) LANGER.

R. Ripan, *Eine neue, sehr empfindliche Reaktion zur Unterscheidung von Phthalsäure und Terephthalsäure*. Die Unterscheidung von Phthalsäure u. Terephthalsäure beruht auf der Bldg. komplexer Pyridine mit Cu- u. Co-Salzen. Behandelt man eine ziemlich konz. Lsg. eines Cu-Salzes mit einer Lsg. von 1 g Phthalsäure in 50 ccm W., so scheidet sich nach einigen Stunden ein wasserfreies Diammin von der Form $[\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{COOH}\rangle_2]_2[\text{CuPy}_2]$ ab, mit Terephthalsäure wird unter denselben Bedingungen ein Triaquotriammin von der Form $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2[\text{Cu}\langle\text{Py}_3\rangle_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ erhalten, das sich sofort nach Mischen der Lsgg. abscheidet. Bei Co-Salzen ist der Löslichkeitsunterschied noch stärker. Mit Cu-Salzen lassen sich auf diese Weise noch 0,002 g Terephthalsäure in Ggw. von Phthalsäure nachweisen. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 3. 308—10. Cluj, Univ.) E. JOSEPHY.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Rae, *Colorimetrische Bestimmung von Kohleenteer-Desinfektionsmitteln*. Herst. einer verd. Lsg. des Desinfektionsmittels 1:200. Mischen von 1 ccm dieser Lsg. mit 1 ccm einer 10%ig. NaNO_2 -Lsg. u. 1 ccm verd. H_2SO_4 . Nach Einw. während 15 Min. Zufügen von 5 ccm KOH u. 50 ccm W. u. Mischen. 50 ccm dieser Mischung werden in einen Neblerzylinder abfiltriert. Als Standardlsg. wurde eine 1%ig. Lsg. von o- oder p-Cresol benutzt, von der 1 ccm in gleicher Weise wie das Desinfektionsmittel behandelt wurde. Von den in den Neblerzylinder abgegossenen 50 ccm war je 1 ccm äquivalent 0,4% Cresolen in dem ursprünglichen, unverd. Desinfektionsmittel. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate gaben ausgezeichnete Werte. (Pharmac. Journ. 119. 332.) L. JOSEPHY.

R. Weinland, *Über die Bestimmung des Kaliumjodidgehalts der Jodtinktur des D. A. 6*. Nach Ansicht des Vf. genügt bei der Best. der Jodtinktur des D. A. 6 außer der Titration des freien J die Best. des Rückstandes u. Anstellung einiger qualitativer Rkk. Nach dem Verf. von NETTER wurde eine bestimmte Menge Jodtinktur auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, mit W. aufgenommen u. wieder verdampft, bis der Rückstand rein weiß war. Nach Trocknung bei 100° u. Erkalten ergaben 7,810 Tinktur 0,2610 Rückstand = 3,34% KJ. Zu ebenso guten Resultaten führt das Verf. von FRIEDE, wonach der durch Verdampfen auf dem Wasserbad erhaltene Rückstand solange im Luftbad oder auf einer Asbestplatte erhitzt wird, bis er völlig weiß ist. — Prüfung des Rückstandes auf NaBr u. Best. des Jodions durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ als Indicator. (Apoth.-Ztg. 42. 1223—24.) L. JOS.

F. M. Oldham, Test examinations in chemistry. London: Methuen 1927. (62 S.) 8°. 1 s. 3 d.

Otto Schumm, Die spektrochemische Analyse natürlicher organischer Farbstoffe. Mit bes. Berücks. d. Blutfarbstoffs, s. medizinisch wichtigsten Abkömmlinge u. einiger verwandter Pflanzenfarbstoffe. Ausgew. Methoden u. neuere Forschungsergebnisse. Zugleich 2. Aufl. d. klin. Spektroskopie. Jena: G. Fischer 1927. (XI, 290 S., 1 Bl.) gr. 8°. M. 23.—; Lw. M. 25.—.

H. Angewandte Chemie.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Richard F. Herndon, *Klinische Studie über die Wirkungen der Bergwerksgase*. Vf. berichtet nach der Literatur (Übersicht im Original) u. nach selbst beobachteten Fällen über Vergiftungen u. Erkrankungen durch die Luft in Braunkohlenbergwerken. (Journ. ind. Hygiene 9. 402—20.) JUNG.

Walter Beck, *Die Gefahren der Bleiverarbeitung und ihre Verhütung*. Vf. weist auf die Vorteile der „Durferrit-Zyanhärtefluß-Salzbäder“ gegenüber Bleibädern zum Härten von Stahlwerkzeugen hin. (Gewerbefleiß 106. 178. Frankfurt a. M.) JUNG.

W. Hergt, *Über eine durch Selbstmord tödlich geendete Bleipsychose bei einem Bleilöter*. Fachärztliches Gutachten. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 294—98. Ludwigshafen a. Rh.) JUNG.

Ferdinand Flury, *Beitrag zur Frage der Gesundheitsschädigung durch antimoniahaltiges Email*. Kurze Übersicht über Tierverss. über die Giftigkeit von Sb-Verbb. Bei Ratten u. Mäusen wurde auch bei den 5-wertigen Sb-Verbb. geringe Verlangsamung des Wachstums beobachtet. Hunde u. Katzen sind empfindlicher; bei längerer Verfütterung von Trioxyd bzw. Pentoxyd kommt es allmählich zu Schädigungen. Brechweinstein erwies sich am giftigsten. Zu der gefährlichsten Gruppe gehören die l. Sb-Verbb., die bei der Zubereitung von Speisen aus Pflanzensäuren usw. entstehen können. Die Verwendung von Sb zu Email für Kochgeschirre ist auf alle Fälle bedenklich. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1134—36. Würzburg, Univ.) JUNG.

F. Koelsch, *Die Giftigkeit des Äthylenchlorhydrins*. Vf. macht auf einige Fälle von Vergiftung mit Äthylenchlorhydrin aufmerksam. Verss. des Vfs. u. des gewerbehygien. Laboratoriums der B. A. S. F., Ludwigshafen, ergaben, daß Äthylenchlorhydrin von bemerkenswerter Giftigkeit ist. Es wirkt als schweres Nerven- bzw. Stoffwechselgift; die Wrkg. tritt nicht sogleich beim Einatmen, sondern erst nach einiger Zeit ein. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 312—16. München.) JUNG.

Leymann, *Die Zerknälle beim Überdrücken von Teer, Teerölen und Pech mittels Preßluft, ihre mutmaßlichen Ursachen und ihre Verhütung*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der ihm bekannt gewordenen Fälle u. diskutiert die Ursachen der Entzündung. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 316—25. Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

Leonard P. Lockhart, *Eine einfache Gesichtsmaske für gewisse industrielle Fabriktionen mit Staubentwicklung*. Vf. beschreibt eine einfache Maske gegen Staub (Abbildungen im Original), die aus einem mit Stoff bekleideten Drahtgestell besteht. (Journ. ind. Hygiene 9. 421—23. Nottingham, England.) JUNG.

A. Seitz, *Zur Methodik quantitativer Staubbestimmung*. Vf. empfiehlt ein photograph. Vergleichsverf. Man legt paraffinierte Celluloidtäfelchen aus, kopiert sie u. vergleicht die Kopien mit Standardbildern, die man durch Aufstäuben abgewogener Mengen Metallstaubes auf Celluloidfolien u. Kopieren hergestellt hat. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 328.) JUNG.

Eibel, *Ein neuer Apparat zur selbsttätigen Bestimmung von brennbaren Dämpfen (Benzin, Benzol, Äther usw.) in der Luft*. Der Rauchgasprüfer der „Union-App.-Bauges. m. b. H.“, Karlsruhe (Baden) kann zur selbsttätigen Best. u. Registrierung des Gehalts der Luft an brennbaren Dämpfen verwendet werden (Abbildung u. Diagramme im Original). Das Prinzip beruht auf der Messung des Unterschieds der Zähigkeit von Gasen im Vergleich zum D. Die Zähigkeit wird ermittelt als Funktion des Durchgangswiderstandes durch eine Capillare (Gesetz von Poiseuille). Das D. wird als Funktion des Durchgangswiderstandes durch eine Düse (Gesetz von BUNSEN) festgestellt. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 291—93. Berlin.) JUNG.

K. Hauck, *Spiritus zur Bekämpfung von Celluloidbränden*. Gerät eine feuchte Rohcelluloidmatte auf den Walzenstühlen in Brand, so verliert durch Begießen der M. bei Brandbeginn der Brand seinen explosiblen Charakter u. es bilden sich ruhige Flammen, die mit Asbestdecken leicht erstickt werden können. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 293. Breiterfurt b. Wien.) JUNG.

[russ.] J. Awinowitzki, *Die Kampfgase, ihre Zusammensetzung und Anwendung*. Moskau: „Ossoaviachim“ 1927. (123 S.) Rbl. 0.30.

[russ.] L. Ginsburg, *Die Kampfgase*. Moskau 1927. (63 S.)

III. Elektrotechnik.

G. R. Paranjpe und **H. D. Tendulkar**, *Verwendung von Kohlendioxyd in einem Quecksilberunterbrecher*. Vff. stellen fest, daß CO_2 an Stelle von Steinkohlengas als Dielektrikum für Quecksilberunterbrecher verwendet werden kann. Vergleichende Unterss. ergeben, daß mit H_2 oder CO_2 die Wirksamkeit des Unterbrechers größer ist als mit Steinkohlengas. Der Befund ist besonders von Bedeutung für den Betrieb von Röntgenröhren an Orten, an denen kein Steinkohlengas zur Verfügung steht. (Nature 120. 117—18. Bombay, Royal Inst. of Science.) LESZYNSKI.

United Products Corp. of America, Philadelphia, übert. von: **A. Biddle**, Trenton, V. St. A., *Erzeugung von Elektroden u. dgl.* Nicht leitende, wasseranziehende Stoffe, wie Holz, Papier, Gewebe oder Blätter, werden mit einer Kautschuksuspension überzogen, z. B. einem mäßig konz. Kautschuklatex oder einer aus gel. Kautschuk u. W. hergestellten Emulsion. Der Überzug wird teilweise entwässert u. mit einer dünnen Schicht von Graphit, Kupfer-, Bronze-, Silber- oder Antimonpulver überzogen. Die Entwässerung der Latexschicht kann durch Erwärmen mittels A. oder einer Metallsalzlsg. erfolgen. Vor der Konzentration bzw. Koagulation können Füllstoffe, wie Ton, ZnO , Wasserglas, Casein o. dgl., Vulkanisationsmittel u. Vulkanisationsbeschleuniger oder -verzögerer zugesetzt werden. (E. P. 273 664 vom 29/4. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. Prior. 3/7. 1926.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Walter C. Ibele**, Euclid Village, V. St. A., *Bindemittel für Kohlefadenglühlampen*. Zum Verbinde der Kohlefäden mit den Stromleitungsdrähten werden Mischungen von kolloidem Graphit (Aquadag) u. rotem P verwendet. Letzterer dient zur Verbesserung des Vakuums. (A. P. 1 641 761 vom 20/9. 1922, ausg. 6/9. 1927.) KÜHLING.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paris, *Trockenelemente*. Die Oberfläche von Depolarisationselektroden wird mit quellfähigen Stoffen, wie Weizenmehl, Stärke, Gummi, Zellstoffabkömmlingen u. dgl. beladen, die Elektrode dann in die Zelle eingebracht u. der Elektrolyt eingefüllt. Der aufgebrauchte Stoff quillt unter der Einw. des Elektrolyten auf u. erfüllt den ganzen Zwischenraum zwischen Depolarisations- u. metall. Elektrode als gallertartige, den Elektrolyten einschließende M. (E. P. 273 651 vom 30/12. 1926, Auszug veröff. 24/8. 1927. Prior. 2/7. 1926.) KÜHLING.

W. Haddon, London und **J. M. Burnett**, Whitstable, England, *Sammlerplatten*. Die Gitter von Sammlern werden mit einer breiförmigen Mischung von niederen Oxyden des Pb u. Lsgg. von Schwefel in wss. NaOH gefüllt, 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überlassen u. dann durch Eintauchen in Mischungen von PbO_2 u. H_2SO_4 oder PbO_2 u. Lsgg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder MgSO_4 gehärtet. (E. P. 275 392 vom 7/7. 1926, ausg. 1/9. 1927.) KÜHLING.

Felten & Guillaume Carlswerk, Akt.-Ges., Mülheim, *Elektrische Kabel*. Die aus Drähten von Bronze, Cu, Al usw. bestehenden leitenden Teile der Kabel sind von einer Verstärkungsschicht umgeben, welche aus einer großen Zahl, zweckmäßig einzeln isolierter Drähte aus wenig oder nicht magnetisierbaren Eisenlegierungen besteht, z. B. aus Eisennickellegierungen, welche 25% Ni oder 10—15% Ni, 6—4% Mn u. 5—2% Cr enthalten. Auch Stahl mit einem Gehalt an C von 0,6—0,9%, welcher von einer Temp. von 850° aus abgeschreckt worden ist, kann verwendet werden. (E. P. 275 322 vom 3/5. 1926, ausg. 1/9. 1927.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

R. Stumper, *Zur Theorie der Kesselsteinbildung*. Vf. behandelt die für die Entstehung des Kesselsteins wichtigen physikal.-chem. Gleichgewichte, die Kesselsteinbildung, in der Praxis, insbesondere diejenige aus Gips, u. bespricht dann die auf Kesselsteinbildung zurückzuführenden Kesselschädigungen. (Arch. Wärmewirtsch. 8. 271—75. Saarbrücken, Burbacher Hütte.) SPLITTGERBER.

Emil Grünfeld, *Verwendung von Kupfer und Messing für Gebäude-Bewässerungs- und Entwässerungsanlagen*. Vf. bespricht eingehend die Gründe, die zur Ersetzung der bleiernen oder eisernen Wasserleitungsrohre durch solche aus Messing in Amerika u. durch solche aus Cu in England geführt haben u. empfiehlt die Beachtung dieser Gründe auch für deutsche Verhältnisse. (Apparatebau 39. 221—23.) SPLITTGERBER.

Regenstein, *Beiträge zur Prüfung von Brunnenwasser auf eine Verunreinigung mit Leuchtgas*. Der Nachweis von *Leuchtgas* im *Brunnenwasser* stützt sich auf die Stoffe, die in W. I. sind. Ein Vergleich der verschiedenen Untersuchungsmethoden auf *Phenole* ergab, daß die Ätherausschüttelungsmethode wesentlich schärfer als die direkte Prüfung u. der Destillationsmethode erheblich überlegen ist. Phenol, Rhodan u. HCN ließen sich in selbst hergestelltem Gaswasser nicht nachweisen. Der Permanganatverbrauch u. das Chlorbindungsvermögen wurden bedeutend erhöht. Der Permanganatverbrauch ist nicht nur nach der üblichen Kochmethode, sondern auch nach 24-std. Einw. bei 45° zu bestimmen. Für den chem. Nachweis kommt in erster Linie ammoniakal. Cuprosalzlg. in Frage, in zweiter Linie Palladiumchlorürlsg. Es werden zwei entsprechende Arbeitsvorschriften angegeben. (Chem.-Ztg. 51. 737—38. München-Gladbach.) SIEBERT.

W. R. Atkin und D. Burton, *Ergänzende Notiz zur Wasseranalyse*. (Vgl. BURTON u. HASLAM C. 1927. I. 3215.) Bromphenolblau läßt sich auch zur Best. der Magnesia-härte mit Vorteil als Indicator benutzen. Es zeigt einen intensiven Farbumschlag von gelb in saurer Lsg. bei $p_H = 3,0$ oder weniger zu intensiv blaurot bei $p_H = 4,6$ u. darüber. Bei genaueren Unterss. ist es angebracht, unter Berücksichtigung der $[H^+]$ zu titrieren durch Vergleich der zu titrierenden Lsg. mit einer Lsg. von $p_H = 3,7$ (erhältlich aus $\frac{1}{10}$ -n. Ameisensäure + der halben Menge der zu ihrer Neutralisation nötigen Menge Natriumhydroxydlsg.). Auch die Indicatoreigg. von Methylorange können bei Verwendung einer solchen Vergleichslsg. verbessert werden, doch zeigt Bromphenolblau einen schärferen Farbumschlag. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 11. 294—95.) STATHER.

H. Bach und K. Gläser, *Über die Bestimmung der Chlorzahl in Abwässern*. Die Anwendung der Vorschrift von FROBOESE (Arbb. Reichsgesundh.-Amt 52. 212; C. 1921. II. 104) auf organ., stark verschmutzte *Abwässer* macht wegen der Zersetzlichkeit der JAVELLESchen Lauge Schwierigkeiten. Vf. gibt eine Vorschrift zur Best. der Cl-Zahl mit *Chloramin*. Vergleichende Bestst. des $KMnO_4$ -Verbrauchs nach KUBEL-TIEMANN, des biochem. O_2 -Bedarfs u. der Cl-Zahl in geklärten Abläufen einer Reihe von Emscherbrunnen habe keine allgemeine Parallelität zwischen den 3 Befundzahlen ergeben. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1115—16. Essen.) JUNG.

August Gärtner, Die Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung im rheinisch-westfälischen Industriegebiet. München: R. Oldenbourg 1927. (23 S.) 4^o. = Gesundheits-Ingenieur. Beihefte. Reihe 2, H. 4. nn. M. 3.60.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Julius Lamort, *Über die Anforderungen an das feuerfeste Material bei der Gußspiegelglas- und der Drahtglasfabrikation*. Vf. bespricht die Anforderungen, die an das feuerfeste Material der Häfen u. Wannen, des Gewölbes, der Torbogen- u. Pfeilersteine u. der Brenner bei der Gußspiegelglas- u. Gußglasfabrikation zu stellen sind. (Feuerfest 3. 141—45. Karlsruhe.) JUNG.

Libby-Owens Sheet Glass Co., übert. von: Joseph A. Reece, Toledo, V. St. A., *Herstellung von Drahtglas*. Das in das Glas einzubettende Drahtgewebe wird durch einen engen Kanal gezogen, dem von beiden Seiten her aus geheizten Behältern fl. Glasmasse zufließt. (A. P. 1 641 932 vom 19/3. 1921, ausg. 6/9. 1927.) KÜHLING.

Libbey-Owens Sheet Glass Co., übert. von: Enoch T. Ferngren, Toledo, V. St. A., *Herstellung von Tafelglas*. Das geschmolzene Glas fließt aus dem Schmelzraum auf je eine von unter der Ausflußstelle in stetigem Betriebe vorbeigeführten auf Rotglut erhitzten Metallplatten, gelangt auf diesen unter eine Presse, wo sie auf gleichmäßige Stärke gepreßt u. geschnitten wird u. dann in eine Vorr., in welcher die Oberfläche der Glasplatten durch strahlende Hitze geglättet wird. (A. P. 1 641 806 vom 24/11. 1924, ausg. 6/9. 1927.) KÜHLING.

P. E. Wickham, London, *Entfärben von Ton*. In die Form eines wss. Breies übergeführter, Fe u. organ. färbende Stoffe enthaltender Ton wird zunächst mit Hydro-sulfit, dann mit einer organ. oder anorgan. Säure, z. B. $HCOOH$ innig gemischt u. nach erfolgter Red. der färbenden Bestandteile abgepreßt. (E. P. 273 373 vom 23/3. 1926, ausg. 28/7. 1927.) KÜHLING.

Vitrefrac Co., übert. von: **T. S. Curtis**, Los Angeles, V. St. A., *Behandeln von Tonwaren*. Den ungebrannten Tonwaren werden Cyanitkrystalle beigefügt, welche sich beim Brennen ausdehnen, ein die Erzeugnisse verstärkendes Netzwerk bilden u. zugleich das infolge Verbrennens organ. Bestandteile des Tons sonst eintretende Schwindnen verhindern. Geeignete Cyanitkrystalle werden durch Glühen der cyanitführenden Erze bei 900—1000° in reduzierender Atmosphäre, Abschrecken u. magnet. u. sonstige Abscheidung der Hauptmenge der Beimengungen erhalten. (E. P. 273 258 vom 16/5. 1927, Auszug veröff. 17/8. 1927. Prior. 22/6. 1926.) KÜHLING.

G. Bia, Brüssel und **J. E. D. de Granville de Bielize**, Paris, *Künstlicher Marmor*. Mischungen von MgO mit Lsgg. von ZnSO₄ oder MgSO₄ werden mit einem Mineral- oder Harzöl, einer Agar-Agargallerte oder der Lsg. eines Phenolaldehydkondensationsproduktes vermischt. Der M. kann auch ein Füllmittel, wie BaSO₄ u. eine geringe, zur Umwandlung vorhandenen Carbonats in Sulfat ausreichende Menge H₂SO₄ zugesetzt werden. (E. P. 275 448 vom 26/10. 1926, ausg. 1/9. 1927.) KÜHLING.

G. H. Hadfield, London, *Müllverwertung*. Durch nasse Scheidung dem Müll entzogene pflanzliche Stoffe werden mit Kohle, Koks oder Asche gemischt u. die Mischungen erhitzt bis zur beginnenden oder vollständigen Verkohlung der Pflanzstoffe oder bis diese verbrennen. Die Erzeugnisse werden als Brennstoffe oder zur Herst. von Bausteinen verwendet. Die Erhitzung erfolgt vorzugsweise mittels strahlender Hitze in langsam gedrehten oder ähnlichen Öfen, welche eine rasche Steigerung der Temp. gestatten. (E. P. 272 981 vom 13/3. 1926, ausg. 21/7. 1927.) KÜHLING.

Insulex Corp., übert. von: **William K. Nelson**, Chicago, *Wärme- und Feuer-schutzmassen*. Mit W. abbindende Stoffe, vorzugsweise Gips, bei Ggw. von W. ein Gas entwickelnde Stoffe, z. B. Gemische von Al₂(SO₄)₃ u. CaCO₃, ein emulgierendes Mittel, wie Seife oder Saponin, u. ein Mittel, welches das Entweichen des Gases, wenigstens teilweise, verhindert u. gegebenenfalls das Abbinden der M. verzögert, z. B. Talkum, Ruß, Gummi arabicum o. dgl., werden fein gemahlen, gemischt u. die Mischung mit der erforderlichen Menge W. verrührt. (A. P. 1 641 641 vom 11/5. 1925, ausg. 6/9. 1927.) KÜHLING.

Luigi Santarella, Il cemento armato nelle costruzioni civili ed industriali. 2. edizione rifatta. Vol. I. Milano: U. Hoepli 1927. (XXIII, 687 S.) 8°. I. 75.—

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Gerlach und Seidel, *Ein neues Verfahren zur Konservierung von Stalldünger*. Verss. mit der KRANTZschen Stallmistheißvergärung zeigten, daß das Prod. zwar geringeren Verlust an Trockenmasse u. Gesamt-N, jedoch höheren Verlust an in W. l. N zeigte als n. gelagerter Stallmist. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 12—13. Berlin.) GRIMME.

Heine, *Baggerschlick aus einem Braunkohlen-Tagebau bei Mückenberg N.-L.* Die saure Rk. der untersuchten Proben ist auf freie H₂SO₄ zurückzuführen, beim Glühen im Pt-Tiegel entwickelt sich SO₂ infolge Geh. an FeS₂. Um die Massen für die Pflanzenkultur nutzbar zu machen, müßte man sie mit Ca(OH)₂ versetzt in dünner Schicht liegen lassen, oftmals durchpflügen, damit die Luft entgiftend wirken kann. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 396—97. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Gerlach und Seidel, *Versuch über die ertragssteigernde Wirkung einer Kohlen-säuredüngung auf dem Felde*. Die Verss. mit Roggen u. gelben Lupinen ergaben geringe Mehrerträge, die fast innerhalb der Fehlergrenze liegen, so daß bisher die CO₂-Düngung noch nicht empfohlen werden kann. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 13—15. Berlin.) GRIMME.

Fr. Muth und G. Voigt, *Versuche über Kohlen-säuredüngung*. Die mit verschiedenen Blumensorten angestellten Begasungsverss. ergaben bei Primeln u. Fuchsien keinen ins Gewicht fallenden Erfolg, dagegen zeigte sich bei Poinsetten sowohl in der Stengel-länge als im Brakteendurchmesser ein guter Erfolg. Begast wurde unter Verwendung von OCO-Briketts. Die Rentabilität war gut. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 321. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Heine, *Untersuchung von Ofengasen*. Bericht über Verss. zur Verwendung von CO₂ als Dünggas entwickelt in einer Kohlenverbrennungsanlage nach HÖRNING, bei welcher die durch Verbrennung von Holzkohle oder Koks gebildete CO₂ durch verdüstes W. gereinigt wird. Der SO₂-Geh. betrug nur 0,03 Vol.-%, der CO-Geh.

war so gering, daß Schädigungen des Personals unmöglich waren. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 397—98. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Densch, *Untersuchungen über die Empfindlichkeit verschiedener Kartoffelsorten gegen Kalisalze*. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 182—83. Landsberg [Warthe].) GRI.

Br. Tacke, *Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Düngung auf die Zusammensetzung der Asche des Heus*. Unter dem Einfluß von N-Düngung findet eine Na₂O-Anreicherung der Heuasche statt, stärker bei Salpeterdüngung, weniger stark bei (NH₄)₂SO₄-Gabe. Das Verhältnis Na₂O:K₂O wird bei N-Gabe verengert. Die Abnahme des K₂O-Geh. zeigt sich vor allem im zweiten u. dritten Schnitt. (Landwirtschl. Jahrbch. 65. Erg.-Bd. I. 43—50. Bremen.) GRIMME.

Gerlach und Seidel, *Nachwirkung einer Mangandüngung*. Verss. des Vorjahres zu Lupinen mit MnO₂ hatten kaum nennenswerte Ertragssteigerungen gezeigt. Als Nachfrucht in diesem Jahre bei ausreichender Düngung zeigte auch Kartoffel keine Ertragsvermehrung durch die MnO₂-Gabe. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 15—16. Berlin.) GRIMME.

Freckmann, Janert, Staerk und Siegert, *Versuch über die Ausnutzung des Rotklee stickstoffs durch Knaulgras im Mischbestand*. Der Vers. ergab, daß durch Klee grasbestand ohne N-Düngung ein Heuertrag erzielt wurde, der bei reinem Knaul grasbestand erst mit einer Zufuhr von 100 kg N je ha zu erreichen war. Der Klee bestand ist auf Dauerfutterflächen, besonders mit Rücksicht auf die höhere Eiweiß-erzeugung, durch N-Düngung nicht in wirtschaftlicher Weise zu ersetzen. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 206—07. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

M. Górski und O. Dąbrowska, *Bodenreaktion und Wachstum der Schmetterlings- blütl.* Die optimale Bodenrk. für die untersuchten Papilionaceen beträgt pH = 4,68 bis 6,23. Der Phosphorsäuregehalt in Lupinensamen ist von der Bodenrk. fast un- abhängig, bei andern Pflanzen (Vicia, Pisum, Ornithopus) steigt er mit der Alkalescenz im Samen u. im Stroh. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 15. 502—27. 1926. Warschau, Landwirtschaftl. Hochschule.) WAJZER.

Heine, *Beziehungen zwischen Bodenreaktion und Gemüseerträgen auf lehmigem Sand*. Spinat, Buschbohnen u. Zwiebeln erwiesen sich als wenig empfindlich gegen Austauschsäure. (Landwirtschl. Jahrb. 66. Erg.-Bd. I. 398—99. Berlin-Dahlem.) GRI.

M. A. Antonova, *Plastizität von Böden*. Salzhaltige Wiesenböden zeigten die höchste Plastizität; ihnen folgten humose u. lehmige Tschernosemböden, sandige Lehm- böden u. Podsolböden. Im Profil war die größte Plastizität in den Humushorizonten mit Salzanhäufungen, die niedrigste in den Podsolhorizonten. Die Plastizität von Tonböden fiel bei Beimischung von Sand oder CaCO₃. (Pédologie 19. 7—35; Exp. Stat. Record 56. 19.) HELLMERS.

A. B. Beaumont und A. C. Sessions, *Eine Anregung betreffs der Bodenklassi- fizierung*. Die Arbeit enthält eine statist. Zusammenstellung der Versuchsstation von Massachusetts von mechan. Bodenanalysen. Danach enthalten Ackerböden niemals mehr als 75% Ton, 85% Feinsand oder 95% Sand. Die Klassifikation ist auf die ver- schiedene Menge dieser Komponenten aufgebaut. (Journ. Americ. Soc. Agron. 18. 238—47; Exp. Stat. Record 56. 17.) HELLMERS.

Gerlach und Seidel, *Untersuchungen über die Bestimmung der leichtlöslichen Bodenphosphorsäure und ihre ertragssteigernde Wirkung*. Nach dem Ausfall der Unterrss. bestehen nur sehr lockere Beziehungen zwischen dem Geh. eines Bodens an wurzel- sowie citronensäurel. P₂O₅ u. der Düngerwrkg. Es ist gewagt, aus den analyt. Er- gebnissen Schlüsse auf das Düngerbedürfnis der Böden zu ziehen. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 7—9. Berlin.) GRIMME.

Gerlach und Seidel, *Über das Düngerbedürfnis der Böden*. Nach MITSCHERLICH soll der Wirkungswert *c* eines Pflanzennährstoffs für sämtliche Pflanzen auch bei verschiedenen Wassermengen gleich sein, d. h. die durch eine Düngung bewirkte %ig. Ertragssteigerung soll für die verschiedenen Pflanzen u. bei verschiedener Wasser- gabe unter sonst denselben Bedingungen gleich sein. Verss. mit Lupinen u. steigenden Wassergaben ergaben durch Erhöhung der Wassergaben außerordentliche Ertrags- steigerungen. Zugabe von steigenden N-Mengen führte bei steigender Wassergabe zu Ertragssteigerungen, steigend mit der Höhe der Wassergabe. Dabei verhalten sich die verschiedenen Pflanzen (im Vers. waren Raigras, weißer Senf, Hafer, Möhren) ganz verschieden. Es folgt, daß jede Pflanzenart ihren besonderen Wirkungswert für N hat u. daß dieser durch Wassergaben beeinflusbar ist. Es lassen sich somit

die Ergebnisse von Gefäßverss. nach MITSCHERLICH nicht auf das Feld übertragen. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 9—12. Berlin.) GRIMME.

Br. Tacke, *Über die Ausnutzung des Stickstoffes verschiedener Hochmoorböden durch die Pflanzen*. Bericht über Verss. zur Überführung des unl. Moorboden-N in l. N durch Behandlung mit Chemikalien. Am energischsten wirkt 10%_{ig}. NaOH, welche ca. $\frac{1}{5}$ des Gesamt-N in NH₃ überführt, 5%_{ig}. NaOH wirkte etwas schlechter noch weniger 10%_{ig}. H₂SO₄. Sodann kommen in fallender Reihe CaO, CaCO₃, MgO. (Landwirtschl. Jahrbch. 65. Erg.-Bd. I. 59—65. Bremen.) GRIMME.

Densch und Hunnius, *Versuche über den Einfluß eines Kieselsäurezusatzes im Boden auf Ertrag und Phosphorsäureausnutzung*. Die dreijährigen Verss. lassen den Schluß zu, daß zwar unter Umständen auf einzelnen Bodenarten einmal ein gewisser günstiger Einfluß kolloidfeiner SiO₂-Präparate auf die Ausnutzung u. den Ertrag stattfinden kann, daß aber dazu Mengen nötig sind, welche für die Praxis nicht in Frage kommen u. eine Rente ausschließen. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 175—76. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Biermann, *Versuche zur Bekämpfung der Peronospora und des Heu- und des Sauerwurms im Jahre 1926*. Von den ausprobierten Mitteln wirkten am besten gegen Peronospora Kupferkalkbrühe u. Nosprasen, dann folgten in der Wrkg. Nosperit fl. u. Nosprasil fl. Am geringsten wirkten die staubförmigen Mittel Nosperit u. HORSTESCHES Kupferstaubmittel. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 350—51. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Höstermann, *Bekämpfung der Braunfleckenkrankheit der Tomaten (Cladosporium fulvum)*. 30 cm hohe, junge Tomatenpflanzen auf einem im Vorjahre stark befallenen Gelände wurden mit folgenden Spritzmitteln behandelt: Nosperal 1%_{ig}, mit einem Zusatz von 0,75 kg Speckkalk je 100 l Fl.; Bosnapasta (Cu- u. Zn-Salze) 2%_{ig}; Ciprin A mit einem CaO-Zusatz bis schwach alkal. Rk.; Bordeauxbrühe 1%_{ig}; Solbarlsrg. 1%_{ig}. Verbrennungserscheinungen traten in keinem Falle ein, die Wrkg. war in allen Fällen gleich gut. Vollständige Freiheit von Braunfleckenkrankheit. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 414—15. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

P. Kamerman, *Eine tragbare Calomelektrode zur Bestimmung der pH-Werte im Felde*. Vf. beschreibt an Hand einer Skizze eine tragbare Calomelektrode, bei der es unmöglich ist, daß sich der Pt-Draht beim Tragen mit Hg₂Cl₂ überzieht; es wird dies dadurch erreicht, daß die Hg-Schicht durch einen Glashahn in 2 Teile geteilt ist, deren einer mit dem Hg₂Cl₂, der andere mit dem Pt-Draht in Berührung ist. (Journ. South African chem. Inst. 10. Nr. 2. 32—35. Pretoria.) RÜHLE.

Ida Lonstein, *Schnelle Mikrobekimmung von Kalium in Böden und Pflanzen*. Vf. verweist auf die Nützlichkeit des Kobalti-Nitritverf. zur Best. kleiner Mengen von K u. gibt eine genaue Arbeitsanweisung dafür bei Bestst. in Böden u. Pflanzen. Das Verf. ist sehr genau; bei Verwendung von 0,5 mg Substanz schwankte der Fehler bei 6 Bestst. zwischen $\pm 5\%$, bei 5 mg Substanz zwischen $\pm 2\%$. (Journ. South African chem. Inst. 10. Nr. 2. 27—31.) RÜHLE.

Densch und Hunnius, *Versuche zur Feststellung des Kalkbedürfnisses der Böden*. Die Verss. bestätigten die geringere Empfindlichkeit des Hafers gegen saure Rk. im Vergleich zu Gerste u. seine größere Empfindlichkeit gegen alkal. Rk. Bei Hafer trat bereits Schädigung durch CaO-Zufuhr ein, wenn die Pufferfläche unter 8 qcm sank, während bei Gerste die ersten Schädigungen sich erst bei einer Pufferfläche von 5 qcm bemerkbar machten. Bzgl. der sauren Rk. der Böden folgen die Erträge bei Gerste im allgemeinen der Änderung der Pufferflächengröße. Beim Steigen über 20 qcm tritt keine CaO-Wrkg. mehr ein. Zwischen hydrolyt. Acidität u. CaO-Wrkg. besteht ein befriedigender Parallelismus. Austauschacidität, pH-Zahl u. Titrationszahlen ergeben keine vergleichbaren Werte. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 174—75. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Rhenania Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Berlin, *Düngemittel*. Bei der Herst. von Phosphatdüngemitteln durch Glühen von Mischungen von Rohphosphat, Na₂SO₄ oder NaCl u. SiO₂ bei Ggw. von Dampf wird nur $\frac{1}{2}$ Mol. SiO₂ je Mol. P₂O₅ verwendet. Außerdem ist, falls das Rohphosphat nicht an P₂O₅ gebundenes CaO enthält, eine weitere Menge SiO₂ erforderlich, um dieses in Ca₂SiO₄ zu verwandeln. Im Rohphosphat vorhandenes Fe₂O₃ oder Al₂O₃ wirkt wie SiO₂ u. verwandelt CaO in Calciumferrit bzw. -aluminat. (E. P. 273 291 vom 20/6. 1927, Auszug veröff. 17/8. 1927. Prior. 28/6. 1926. Zus. zu E. P. 235 860; C. 1926. I. 1023.) KÜHLING.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zum Verhindern von Ernteschäden durch Bodennematoden*. Man bringt in den Erdboden solche Verbb. ein, die in verd. Zustand das Ausschlüpfen der Nematodenlarven aus ihren Cysten verhindern, ohne die Larven abzutöten, oder die eine abschreckende Wrkg. auf die bereits ausgeschlüpfte Larven ausüben. — Ein Adsorbat derartiger Stoffe kann auch mit dem Saatgut zusammen gedreht werden. — Hierzu eignen sich Verbb., wie *Senfölg.*, *organ. Disulfide*, *Allylkohol*, *Nitrobenzol*, *Quassia*-, *China-* oder *Lupinenalkaloide*. Man verwendet diese Stoffe in wss. Lsg. oder Emulsion oder besser im Gemisch mit indifferenten Stoffen, wie Kieselgur oder Erde. Bringt man sie während oder kurz nach der Bestellung in den Boden ein, so wird das Ausschlüpfen der Larven so lange verhindert, bis die Rübenpflanzen genügend gewachsen sind, um gegen den Angriff der Nematoden widerstandsfähig zu sein. Gleichzeitig haben diese Mittel eine abschreckende Wrkg. auf bereits ausgeschlüpfte Larven. Z. B. wird ein Adsorbat von 0,5% *Nitrobenzol* mit einer Düngemaschine über *Runkelrübensamen* gestreut u. dann eingeeget. — Oder das Saatgut wird vor der Aussaat mit einem Adsorbat von 0,05% *Dimethyldisulfid* mit Kieselgur behandelt u. gedreht. (E. P. 249 830 vom 18/2. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. D. Prior. 24/3. 1925. Schwz. P. 120 732 vom 4/2. 1926, ausg. 1/6. 1927. D. Prior. 24/3. 1925.) SCHO.

G. N. Pingriff, A Course of experiments on plant growth and the soil in relation to foodstuffs. London: Black 1927. (64 S.) 8°. 1 s. 6 d. (Elem. science note books.)

[russ.] W. Pigginski, Die Schädlinge und Krankheiten des Gartens und ihre Bekämpfung. Kursk: Das Sowjetdorf 1927. (48 S.) Rbl. 0.10.

Friedrich Zacher, Die Vorrats-, Speicher- und Materialschädlinge und ihre Bekämpfung. Berlin: P. Parey 1927. (XV, 366 S.) 8°. Lw. M. 18.—

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

G. Neumann, *Festigkeit und Gefügeaufbau des Gußeisens*. Vf. berichtet über Vergüte- u. Glühverss. an Graugußstäben, die die BARDENHEUERSCHEN Versuchsergebnisse (S. 627) über den Einfluß der graphit. Einlagerungen auf die Festigkeit des Graugusses bestätigen. Die Festigkeit der Grundmasse macht sich vorwiegend nur in bezug auf die Härte des Gusses bemerkbar; beim Zerreißvers. ist der Einfluß des Graphits viel wesentlicher als die Wrkg. der Festigkeit der Grundmasse. (Stahl u. Eisen 47. 1606—09. Eisenach.) EISNER.

H. Paweck und H. Wenzl, *Neue Verfahren zur elektrolytischen Zinkausbringung aus kupferreichen und kupferarmen Kiesabbränden*. Vff. berichten über Verss., das KELLNERSCHE (Oe. P. 5484 [1901]) Verf. auch auf Cu-haltige Kiesabbrände anwendbar zu machen u. die Schwierigkeiten der Oxydation des Zinkmonosulfits zu beseitigen. Beschreibung des von PAWECK ausgearbeiteten Verf. zur Fällung von Zinkmonosulfid in luftfreiem, gasverdünntem Raum u. Skizze des App. im Original. Das neue Verf. besteht darin, Monosulfid direkt mittels der stöchiometr. Menge H₂SO₄ in Sulfat zu verwandeln. Die H₂SO₄ wird aus der nachfolgenden Zinksulfatelektrolyse im Diaphragmenapp. nach PAWECK anod. gewonnen. Zur Entfernung des Cu wird die Bisulfitslg. zunächst auf 75° erwärmt, wobei sich CuS abscheidet. Der Rest Cu wird durch Zementation entfernt. Aus der Cu-freien Lauge fällt Zinkmonosulfid bei Siedehitze unter Luftabschluß aus. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1106—12. Wien, Techn. Hochsch.) JUNG.

—, *Tantal-Metall. Eigenschaften des Handelsproduktes*. (Chem. Trade Journ. 81. 370.) JUNG.

Bernhard Osann, *Eine kritische Betrachtung über Bau und Betrieb von Trockenkammern und Trockenapparaten in Gießereien*. Vf. erörtert die Schwierigkeiten bei der wissenschaftlichen Behandlung des Trockenvorganges, legt die Theorie des Vorganges dar u. führt Unters.-Ergebnisse aus der Praxis an. Es folgt eine Besprechung des Trockenverf. bei verschiedenen Brennstoffen, des Trockenverf. ohne Brennstoff, sowie von Maßnahmen zur Verbesserung der Wärmewirtschaft. (Stahl u. Eisen 47. 1597—1606. Clausthal.) EISNER.

Kabushiki Kaisha Nihon Seikoso, Tokio, *Hitzebehandlung von Stahl und Stahllegierungen*. Die Legierungen werden von einer Temp. oberhalb des Ac 3-Punktes abgeschreckt, dann auf eine etwa dem Ac 1-Punkt entsprechende Temp. erhitzt, auf

eine ungefähr dem Ar 1-Punkt entsprechende Temp. abgekühlt, wieder bis annähernd zum, aber nicht über den Ac 1-Punkt hinaus erhitzt, bei dieser Temp. einige Stdn. erhalten u. abgekühlt. Die ganze oder einzelne Teile dieser Behandlung werden gegebenenfalls wiederholt. (E. P. 273 248 vom 12/3. 1927, Auszug veröff. 17/8. 1927. Prior. 22/6. 1926.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Rudolph F. Flinternann**, Detroit, V. St. A., *Legierungen*. Legierungen von Fe oder Stahl mit einem Geh. von 12—20% Al erhalten einen weiteren Zusatz von 1—5% eines kornverfeinernd wirkenden Elementes, wie Ni, Cr, U, V, Mn, Mo, W, Zr, B, Si, Mg, Cu, Ce oder, besonders, Ti. Die Legierungen sind auch bei hohen Temp. beständig gegen oxydierende u. zugleich gegen mechan. Einflüsse. Sie eignen sich zur Herst. von Behältern zur Hitzebehandlung u. zum Kohlen von Metallen u. Legierungen. (A. P. 1 641 752 vom 10/10. 1919, ausg. 6/9. 1927.) KÜH.

International Nickel Co., New York, *Eisennickellegierungen*. Das mit dem Fe zu legierende Ni wird mit Stoffen vermischt, welche seinen F. erniedrigen, z. B. mit Si, zweckmäßig als FeSi, Kohle oder Al. Das Ni kann außerdem geringe Mengen von P, sowie Cr, Mn, Cu, W, Mo oder Schwefel oder mehrere dieser Elemente enthalten. Zweckmäßig gibt man 1—3% Kohle u. 1—15% Si zum Ni u. legiert 5% des Ni mit dem Fe. (E. P. 273 523 vom 27/8. 1926, ausg. 28/7. 1926.) KÜHLING.

Silesia Verein chemischer Fabriken, Ida- u. Marienhütte b. Saarau (Erfinder: **Hans Klein** und **Walter Flemming**, Saarau), *Reinigen von Zinklaugen neutraler oder alkalischer Reaktion von Schwermetallverunreinigungen, wie Kupfer, Blei, Cadmium, Nickel, unter Ausschluß von Eisen*, dad. gek., daß diese Metalle mittels wss. Lsgg. von Salzen disubstituierter Dithiocarbaminsäuren gefällt werden. (D. R. P. 450 285 Kl. 12 n vom 17/12. 1925, ausg. 5/10. 1927.) KAUSCH.

W. H. Corbould, Sydney, *Aufarbeiten zink- und bleihaltiger Stoffe*. Massen, welche ZnO u. PbO enthalten, werden unmittelbar, ZnCO₃ u. PbCO₃ enthaltende Massen nach vorherigem Glühen, sulfid. Erze u. Konzentrate nach Abrösten, Vermahlen mit (NH₄)₂CO₃ u. W., Auslaugen u. Glühen des Rückstandes mit Essigsäure behandelt, filtriert u. aus der essigsäuren Lsg. das Pb als PbSO₄ oder PbSO₃ gefällt, welche auf Metall verarbeitet werden. Die essigsäure Zinklsg. wird in bekannter Weise von Fe, Cu usw. getrennt u. das Zn elektrolyt. als Metall oder mittels H₂S oder l. Sulfide als ZnS gewonnen. (E. P. 273 420 vom 13/4. 1926, ausg. 28/7. 1927.) KÜHLING.

R. Appel, Berlin, *Elektrolytisches Verchromen*. Der Elektrolyt besteht aus einer wss., gegebenenfalls etwas H₂SO₄ enthaltenden Lsg. von CrO₃ oder einer mit H₂SO₄ angesäuerten Lsg. eines Chromats. Zugesezt werden kleine Mengen eines Borats oder Jodats, z. B. nicht mehr als 0,5 g je l Na₂B₄O₇ oder Alkalijodat. Elektrolysiert wird bei 35—40° mit 3—4 V u. 0,6 Amp. je qcm. (E. P. 274 882 vom 20/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 21/7. 1926.) KÜHLING.

H. E. Sundberg, Stockholm, *Elektrolytische Erzeugung von Chrombelägen*. Elektrolysiert werden Lsgg. in W., Glycerin oder Pyridin von Sauerstoffverb. des Cr, welche noch H, B, C, Si, N, S, Se, Te, P o. dgl. enthalten, z. B. Fluorborate, -silicate, Selenate, Brom- oder Jodchromate, Komplexverb. des Chroms mit NH₃ oder Pyridin, Borweinsäure u. dgl. Zwecks Erhöhung des Kathodenpotentials werden Stoffe zugesezt, welche die Viscosität des Elektrolyten erhöhen, z. B. Glycerin, Zucker usw. Zusatz von Aluminium-, Magnesium- u. anderen Metallverb. gestattet die Verringerung der Stromdichte. Als Anoden dienen Stücke von W, Legierungen des W, FeSi oder CuSi, zweckmäßig bedeckt mit PbO₂, Manganoxyden, Ce, Ti, Pt o. dgl. Die Konz. des Elektrolyten wird durch zeitweiligen oder dauernden Gebrauch von Chromanoden oder durch allmählichen Zusatz von Chromverb. konstant gehalten. (E. P. 274 913 vom 25/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 24/7. 1926.) KÜHLING.

Soc. Migeot Frères et Arnould, Aisne, Frankreich, *Emaillen*. Die Emaillen enthalten Ba oder Sr, aber kein Pb. Eine weiße undurchsichtige Emaille wird z. B. erhalten aus 9,3% Borax, 16,9% Feldspat, 8,86% CaCO₃, 24,6% BaO, 5,65% B₂O₃, 3,65% ZnO, 6,43% Alkali, 7,52% Sh₂O₃, 5,3% CaF₂, 9,53% Calciumphosphat, 1,13% Kryolith u. 1,13% Al₂O₃, eine durchsichtige Emaille aus 21% Borax, 11,25% B₂O₃, 25% BaO, 8,75% Feldspat, 11% Alkali, 1,15% CaO, 10% ZnO u. 1,5% Al₂O₃. (E. P. 273 260 vom 19/5. 1927, Auszug veröff. 17/8. 1927. Prior. 24/6. 1926.) KÜHLING.

- Ezio Giorli**, Manuale del metallurgico, ad uso dei Meccanici, macchinisti, elettro-meccanici, chauffeurs, fuochisti fabrimeccanici, allievi scuole professionali e d'arti e mestieri, metallurgici. Torino: L. Avalle 1927. (XV, 78 S.) 16^o. L. 11.—
- Eustaquio F. Miranda**, Preparación mecánica de las menas. Concentración de minerales por flotación. Madrid: Escuela Especial de Ingenieros de Minas 1926. (61 S.) 8^o. Ptas. 15.—

IX. Organische Präparate.

Anton Siegl, *Kontaktvergiftungen, namentlich bei der Formaldehydkatalyse*. Vf. bespricht die Vergiftung des Katalysators bei der *Formaldehyd*-Herst. aus *Methylalkohol*. Cl u. Cl-Verbb. sind die gewöhnlichsten Ursachen der Kontaktvergiftungen; es kommen auch Störungen durch HF u. H₂SiF₆ aus der Luft vor. (Chem.-Ztg. 51. 782—83.) JUNG.

—, *Die technische Darstellung der Acetylsalicylsäure*. Beschreibung einer Ansatzapparatur zur Herst. von *Acetylsalicylsäure* für eine monatliche Leistung von 1800 kg unter Beschäftigung von 3 Arbeitskräften u. bei einer Ausbeute von 92% der Theorie. (Chem.-Ztg. 51. 748—49.) SIEBERT.

Georges Patart, Paris, *Herstellung und Regenerierung von für die katalytische Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs bestimmten Kontaktmassen*. Kurzes Ref. nach F. P. 599 588; C. 1926. I. 2030. Nachzutragen ist folgendes: Die Chromate, Vanadate, Wolframate oder Manganate des Zn enthaltenden, zu Körnern geformten Kontaktmassen bieten den Vorteil, daß die aufeinander einwirkenden Gase nicht besonders gereinigt u. von S- oder dessen Verbb. frei sein müssen. Ihre Wirkungskdauer beträgt ca. 200 Arbeitsstdn. Haben sich auf ihnen zuviel S-Verbb. angesammelt, so treibt man die letzteren aus den Poren der Katalysatormasse dadurch aus, daß man diese entweder auf Rotglut erhitzt oder langsam durch eine oxydierende Flamme hindurchführt. Hierbei werden die S-Verbb. sowohl durch Sublimation als auch Oxydation bis auf die letzten Spuren beseitigt u. die mehr oder weniger reduzierten Metalloxyde wieder in die höheren Oxydationsstufen übergeführt, ohne daß die äußere Struktur der Körner verändert wird. (E. P. 252 361 vom 12/5. 1925, Auszug veröff. 28/7. 1926. F. Prior. 25/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Georges Léon Emile Patart, Paris, *Vorrichtung für die katalytische Herstellung von Methanol oder anderen durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff erhaltlichen sauerstoffhaltigen Verbindungen bei hoher Temperatur und hohem Druck*. Zu dem Ref. nach F. P. 598 966; C. 1926. I. 2029 ist nachzutragen, daß die wagerecht gelagerten Kontaktrohre von spiralförmigen Rohren umgeben sind, die von außen durch Brenner beheizt, zur Zuleitung des Gasgemisches dienen, so daß die Kontaktrohre vor der unmittelbaren Berührung der Flammen geschützt werden. Die Kontaktrohre sind leicht auswechselbar. (E. P. 252 362 vom 12/5. 1926, ausg. 28/7. 1926. F. Prior. 25/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von Allylarsinsäure*. Zu den Ref. nach E. P. 167 157; C. 1921. IV. 1065 u. Schwz. P. 89 055; C. 1922. II. 201 ist nachzutragen, daß die *Allylarsinsäure* im Gegensatz zur *Methylarsinsäure trypanocide* Wrkg. hat. (D. R. P. 450 022 Kl. 12 o vom 3/12. 1920, ausg. 27/9. 1927. Schwz. Prior. 26/7. 1920.) SCHOTTLÄNDER.

Hubert Schulz, Braunschweig, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff*, 1. Verf. zum Betriebe von CS₂-Öfen nach D. R. P. 407 656, dad. gek., daß der Reaktionsraum beim Einfüllen von Holzkohle stets luftdicht verschlossen bleibt, so daß eine Explosion der Gase durch Luft ausgeschlossen ist. — 2. gek. durch einen oben u. unten verschließbaren Füllraum, mittels dessen die Kohle unter Luftabschluß in den Ofen gebracht wird. — 3. gek. durch Aussparungen der Ofenwand, in denen die Kohle in zylindr. Behältern ausgeglüht wird, worauf sie in diesen Behältern in den Füllraum gebracht wird, in dem der Boden der Behälter von oben außerhalb des Füllraumes geöffnet werden kann. (D. R. P. 450 178 Kl. 12 i vom 3/4. 1925, ausg. 29/9. 1927. Zus. zu D. R. P. 407 656; C. 1926. II. 827.) KAUSCH.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: **Alois Zinke**, Graz, Österreich, *Herstellung von Dinitroperylen-3,10-chinon*. Zu dem Ref. nach E. P. 199 720; C. 1923. IV. 771 [PEREIRA] ist nachzutragen, daß das *Dinitroperylen-3,10-chinon*, aus sd. Nitrobenzol rötlich braune Nadeln, in konz. H₂SO₄ mit violetter Farbe l., in A., Ä., Aceton,

u. PAe. unl. ist u. eine bräunlich violette Küpe liefert. (A. P. 1 642 263 vom 15/6. 1923, ausg. 13/9. 1927. Oe. Prior. 20/6. 1922.)
SCHOTTLÄNDER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Dupont, *Gewinnung und Behandlung des Koniferenbalsams (gemme)*. Nach Definition von Harz u. Balsam werden die Produktionsgebiete genannt, dann das Vork. der zur Balsamgewinnung dienenden Koniferen, Art u. Zus. ihrer harzigen Absonderung u. deren vermutliche Entstehung erörtert. Vorschläge zur Modifikation u. Verbesserung des üblichen HUGHESschen Verf. Besprochen werden die Gewinnungsverf. in Spanien, Portugal u. Amerika, ferner die Reinigung des Balsams durch k. oder h. Filtration, durch Dekantation in der Kälte oder im geschmolzenen Zustände; Zentrifugieren wird weniger empfohlen. Bei der Reinigung sind Verluste an flüchtigem Öl zu vermeiden, das Harz darf nicht an Farbe einbüßen. Nach Schmelzung u. Rapidfiltration bei Luftabschluß muß eine sehr langsame Dekantation in der Hitze stattfinden. — Die Dest. des Balsams wird nach der theoret., wärmetech. u. industriellen Seite erörtert u. die 3 Hauptverf., Dest. im Vakuum, mit neutralem Gas u. mit Wasserdampf besprochen. In der Praxis wird die Dest. mit Wasserdampf u. die im Vakuum angewandt; es folgen die dazu nötigen App. u. Arbeitsvorgänge u. anschließend die Eigg. u. Prüfungen der Handelsprodd. Terpentinöl u. Kolophonium. — Löslichkeitsverhältnisse u. chem. Eigg. des Terpentinöls. Autoxydation, Bestandteile, Variation in der Zus., Klassifikation, Kontrolle der Qualität u. Reinheit der Essenzen, Prüfung auf Ersatzmittel u. Fälschungen nach physikal. u. chem. Methoden. (Bull. Inst. Pin 1927. 11—14. 29—32. 79—86. 118—20.)
KÖNIG.

Herbert W. Rowell, *Die synthetischen Harze des Handels und ihre Produkte*. Nach einem geschichtlichen Überblick bespricht Vf. unter Berücksichtigung der Patentliteratur die Phenol-Aldehydharze, die reinen Harzprodd. u. die formbaren Mischungen. Daran anschließend wird die Fabrikation von geformten Gegenständen an Hand von Abbildungen erörtert. (Journ. Soc. chem. Ind. 46. 573—77. 592 bis 598.)
KÖNIG.

Aladin, *Neuere Auslandspatentliteratur über Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden*. Forts. u. Schluß zu Kunststoffe 17. 136; C. 1927. II. 982. (Kunststoffe 17. 157—60. 185—87. 208—11. 232—34.) SÜVERN.

Hans Wagner, *Fortschritte in der Farben- und Lackindustrie. Ein Überblick über die Patente und Neuerungen der letzten zwei Jahre*. (Farben-Ztg. 32. 2017—19. 2079 bis 2081. 2133—35. 2193—95. 2253—56. 2193—95. 2253—56.)
KÖNIG.

Kurt Brauer, *Zum Harznachweis*. Da die STORCH-MORAWSKISCHE Harztk. sich nicht immer als eindeutig erwies, besonders bei Ggw. von Leinöl, so hat Vf. die Phosphormolybdänsäure unter Zusatz von Ammoniak als Harzreagens eingeführt. Es entstehen damit bei allen Harzen blaue bis blaugüne Rkk., während bei Leinöl nur eine ganz leichte maigrüne Färbung auftritt. Zur Ausführung der Rk. wird die Substanz mit Ä. überschichtet, dazu setzt man einige Tropfen einer frisch bereiteten Phosphormolybdänsäurelsg., dann noch einige Tropfen Ammoniak. — Als Spezialreagens dient noch eine Lsg. von 0,1—0,2 g Ammoniummolybdat in 5 cm konz. Schwefelsäure, die zur Harzlg. gegeben wird. Die Farbenrkk. mit den beiden Reagentien sind tabellar. aufgezeichnet. Ein weiteres Reagens, das besonders zur Prüfung auf Kolophonium u. Schellack brauchbar ist, wurde in der Phosphorwolframsäure gefunden. Vf. betont noch die Wichtigkeit, neben den Farbrkk. auch die Löslichkeitsverhältnisse, Kennzahlen usw. der Harze heranzuziehen. (Farben-Ztg. 32. 2943—44. Kassel.)
KÖNIG.

M. A. V. C. Georges Ville, Compiègne, Oise, Frankreich, *Lackierverfahren*. Vor dem Aufbringen der Lackschicht imprägniert man Papier, Gewebe, Holz, Glas, Marmor usw. mit einer Lsg. von Gelatine u. trocknet. (E. P. 273 708 vom 27/6. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. Prior. 2/7. 1926.)
FRANZ.

Diamond State Fibre Co., Elsmere, Delaware, übert. von: **James Mc Intosh**, Norristown, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Glycerin oder dessen Derivaten*. Kurzes Ref. nach Can. P. 229395; C. 1924. I. 1717. Nachzutragen ist folgendes: Die Phenole lassen sich außer mit Glycerin auch mit dessen Deriv., wie *Epichlorhydrin*, *Allylalkohol*, *Glycerinaldehyd*, *Dioxyaceton*, zu l. oder unl. harzartigen Prodd. kondensieren. Als Katalysatoren eignen sich geringe Mengen H₂SO₄ oder Br, ferner Pyridin, S₂Cl₂, Anilinhydrochlorid, HCl

NH₃, NaHSO₄. Vor der Überführung der fl. oder halbfl., in A., Aceton u. Bzl. I. Anfangskondensationsprodd. in die unl. u. nicht schm. harzartigen Massen entfernt man Katalysatoren, wie H₂SO₄ oder Br, durch Auswaschen mit W. oder mit Lösungsmm., in denen die Kondensationsprodd. unl. sind, bzw. führt sie durch Einw. von BaCO₃ in BaSO₄ oder durch alkoh. NH₃ in NH₄Br über. Diese indifferenten Salze können als Füllmittel in den Harzen verbleiben. Die I. Anfangskondensationsprodd. werden entweder durch Erhitzen für sich auf 125° während 24 Stdn. in die Endprodd. übergeführt oder man gibt zu ihren Lsgg. in A. oder Aceton Füllstoffe, wie Sägemehl oder Asbest, treibt das Lösungsm. durch Erhitzen aus, mahlt die M. zu Pulver, formt dieses u. erhitzt es unter Druck bis zur Bldg. der festen, unschmelzbaren Massen. Die I. Anfangskondensationsprodd. dienen als *Ersatzmittel für Schellack* bei der Herst. von *Lacken u. Firnissen*. (A. P. 1 642 079 vom 12/8. 1920, ausg. 13/9. 1927.) SCHOTTL.

Diamond State Fibre Co., Elsmere, Delaware, übert. von: **James Mc Intosh** und **Edwin Yeakle Wolford**, Norristown, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Glycerin oder dessen Derivaten*. Zu dem vorst. Ref. nach A. P. 1 642 079 ist folgendes nachzutragen: Erhitzt man die fl. oder halbfl. *Anfangskondensationsprodd.* aus *Phenolen u. Glycerin* oder dessen *Deriv.* nur 4—5 Stdn. auf ca. 125°, so lassen sich feste, bei erhöhter Temp. schm., in A., Aceton, Bzl. u. anderen organ. Lösungsmm. l. *Harze* gewinnen, die erst nach weiterem 24-std. Erhitzen auf 125° unl. u. unschmelzbar werden. Die Bldg. der unl. Endprodd. kann durch Zusatz von *Härtungsmitteln*, wie C₆H₁₂N₄ oder anderen *CH₂O-Deriv.*, ferner *Benzidin-Aceton* oder *Acetondisulfitnatrium*, beschleunigt werden. (A. P. 1 642 078 vom 12/8. 1920, ausg. 13/9. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Bruce K. Brown** und **Charles Bogin**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Pyroxylinlacke*. Man vermischt Pyroxylin mit *Butylstearat* u. einem flüchtigen Lösungsm. (A. P. 1 641 529 vom 12/12. 1924, ausg. 6/9. 1927.) FRANZ.

Alfred Eggiman und **Albino Perea**, Paris, *Überziehen von Gegenständen aus Holz, Metall usw.* Man überzieht die Gegenstände mit wenigstens einer Schicht Leinöl, Terpentin u. gemahlenem Bleiweiß, trocknet u. taucht sie in eine Lsg. von 2 $\frac{1}{2}$ l W., 500 g Gelatine u. 500 g Zinkweiß ein, trocknet u. taucht sie in eine Lsg. von 2 $\frac{1}{2}$ l W. u. 500 g reiner Gelatine ein. (A. P. 1 640 185 vom 1/12. 1924, ausg. 23/8. 1927. F. Prior. 15/12. 1923.) KAUSCH.

Fritz Wenzel, **Konrad Alvensleben**, **Witt**, Die Beseitigung der beim Tauch-Spritzlackieren entstehenden Dämpfe. Berlin: J. Springer 1927. (IV, 35 S.) gr. 8°. = Schriften aus d. Gesamtgebiet d. Gewerbehygiene N. F., H. 18. M. 3.30.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

L. Bouillaut, *Die Industrie des Zuckers*. Vf. gibt einen Überblick über die Erzeugung u. den Verbrauch an Rohrzucker u. an Rübenzucker u. über die Zucht u. die Kultur der Zuckerrübe u. an Hand von Skizzen u. Abbildungen über die Verff. bei der Auslese der Zuckerrüben u. des Samens. (Science et Ind. 11. Nr. 162. 9 bis 16.) RÜHLE.

—, *Die Verarbeitung der Zuckerrüben*. Vf. erörtert an Hand des Wiederaufbaues der französ. Rübenzuckerindustrie nach dem Kriege u. zahlreicher Abbildungen den Gang der Fabrikation in einer ganz neuzeitlich eingerichteten Fabrik. (Science et Ind. 11. Nr. 162. 17—59.) RÜHLE.

Nathan Levy W., *Einfluß des Blühens des Zuckerrohres auf seinen Gehalt in wirtschaftlicher Beziehung*. Das Zuckerrohr gehört zu den Pflanzen, die unter n. Verhältnissen nur selten blühen; der Eintritt in die Blütezeit u. deren Dauer schwanken ganz nach der Art des Rohres, u. es gibt nach KRÜGER auch Arten, die man noch nie hat blühen sehen. Man kann auch auf ein u. demselben Felde blühendes Rohr neben nicht blühendem sehen. Vf. erörtert zunächst die Einw. des Lichtes, der Wärme u. starker Feuchtigkeit auf das Blühen des Rohres, dann die Zus. der Blüte u. schließlich einige in Peru angestellte Verss. über den Zusammenhang zwischen Blühen u. Gehalt. Es zeigt sich dabei, daß sich beide Sorten Zuckerrohr, das blühende u. das nicht blühende, hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit bei der industriellen Verarbeitung nicht wesentlich unterscheiden. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 44. 333—88.) RÜHLE.

Félix Guilbert, *Die Reife der Rübe*. Die früheren Arbeiten (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 41. 295; C. 1924. II. 551) werden ergänzt. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 44. 391—400.) RÜHLE.

—, *Raffinerien*. Kurze Beschreibung der Arbeit in den Raffinerien insbesondere bei Herst. von *Würfelzucker*, wie er in Frankreich von den Verbrauchern zumeist verlangt wird. (Science et Ind. 11. Nr. 162. 78—79.) RÜHLE.

B. Heinemann und P. Hoppe, *Ist es zweckmäßig oder schädlich, die Diffuseure mit Wärmeleidern zu versehen?* Der Durchschnitt sämtlicher angestellter Verss. zeigt deutlich, daß im Dampfverbrauche kein Unterschied zwischen isolierter u. nicht isolierter Batterie besteht. (Ztrbl. Zuckerind. 35. 1044—46. Klützow.) RÜHLE.

H. B. Springer und J. G. Davies, *Die Bestimmung von Phosphaten in Zuckerrohrsaften*. Es wird dazu das abgeänderte Verf. von PEMBERTON-NEUMANN verwendet, das große Schnelligkeit u. Genauigkeit verbindet. Zunächst wird der Saft bis zum Kochen erhitzt, abgekühlt u. filtriert; dann gibt man zu 12,5 cem HNO₃ (D. 1,21) 5 cem Mo-Lsg. (250 g NH₃-Molybdat gel. in 700 cem 7 $\frac{1}{2}$ %ig. NH₃. 15 cem genügen zur Fällung von 0,1 g P₂O₅ in 25—30 cem Lsg.), erwärmt im Wasserbade auf 50° u. gibt 25 cem des vorbehandelten Saftes hinzu. Nach 10 Min. dekantiert man vom Nd. ab u. wäscht mit 1 $\frac{1}{2}$ %ig. KNO₃-Lsg. nach. Dann löst man den Nd. durch kurzes Kochen mit 75 cem 1 $\frac{1}{2}$ %ig. KNO₃, wenige Tropfen Phenolphthalein u. 25 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. HNO₃ zurück auf farblos u. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf rosa. Es ist dann $P = (T - t) \cdot 0,0309/25$; es bedeutet P: P₂O₅ in g, in 100 cem, T: cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. t: cem $\frac{1}{10}$ -n. HNO₃. Das Verf. ist genau. Fehler können entstehen, wenn die Vorbehandlung des Saftes erst nach dem Abmessen der 25 cem erfolgt u. wenn Silicate vorhanden sind. (Journ. Soc. chem. Ind. 46. T 143—44.) RHLE.

Josef Vašátko, *Die Adsorption der Saccharose an Adsorptionskohle*. Es ist die Adsorption der Saccharose an verschiedenen Sorten Aktivkohlen im ganzen Konzentrationsbereiche studiert worden. Es wurde zunächst untersucht, ob die Herkunft der Kohle dafür von Bedeutung ist; die bei 20° angestellten Verss. ergeben, daß es sich prakt. um eine hauptsächlich durch physikal. Kräfte bedingte Adsorption handelt, wobei die Oberflächengröße der Kohle entscheidend ist. Die Saccharoseadsorption ist von einer Wasseradsorption begleitet („nasse“ Adsorption). Diese Eig. der Adsorptionskohlen wird als *Imbibition der Adsorptionskohlen* bezeichnet. Der verwendete App. wird an Hand einer Skizze nach Einrichtung u. Handhabung besprochen. Er gestattet auch die Einw. der Temp. auf die Saccharoseadsorption zu verfolgen; bei Verss. mit zwei Sorten von Kohlen fiel mit steigender Temp. die Imbibition der Kohlen in Saccharoselsgg., was sich in der Praxis bei der Saftreinigung geltend macht. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 21—32.) RÜHLE.

Otto Ungnade, *Erfahrungen mit der Reinigung von Preßwässern der Diffusion durch Vergärung*. Es wird über Verss. zur Beseitigung eines Teiles der Batteriewässer, nämlich der Preßwässer, durch Vergärung in bekannter Weise berichtet. Die Ergebnisse gestatten noch kein abschließendes Urteil. Das einfache Verf. wird zur Nachprüfung empfohlen. (Ztrbl. Zuckerind. 35. 1097—98. Wangen im Allgäu.) RÜHLE.

Tödt, *Die Saftreinigung unter besonderer Berücksichtigung der für die Praxis wichtigen physikalischen Vorgänge*. Zusammenfassende Besprechung bei Gelegenheit eines Vortrages. (Ztrbl. Zuckerind. 35. 1070—72. 1100—02.) RÜHLE.

V. Sázavský, *Über die Funktion des Mineralskeletts der Knochenkohle bei der Saftreinigung*. Es ist nicht bloß ein passiver Träger des eigentlichen Adsorbens, sondern beteiligt sich in bedeutendem Maße an der Absorption der Farbstoffe u. ausschließlich an der Adsorption des Calciumions. Im Gegensatz dazu können die Aktivkohlen das Calciumion nicht wie die Knochenkohle adsorbieren. Wohl aber lassen sich Gemische aus Kunstphosphat u. Aktivkohlen herstellen, die sich im Betriebe wie Knochenkohle verhalten. Wo man also eine Reinigungs- u. Entkalkungswrkg. entbehren kann, wie in den Raffinerien, dort sind die Aktivkohlen mit der Knochenkohle gleichwertig. Wo es sich aber um die Herst. von Weißware unmittelbar aus Dicksaft handelt, ist man auf die Verwendung von Knochenkohle oder von Gemischen aus akt. oder rohem Phosphat u. Aktivkohle angewiesen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 13 bis 20.) RÜHLE.

Emanuel Šlechta, *Auszuckerung der Melasse in der amerikanischen Rübenzuckerindustrie*. Vf. bespricht die in Amerika üblichen Verff. der Zuckergewinnung aus Melasse u. beschreibt vor allem das Verf. u. die Anlagen der Great Western Sugar Co. zur Ausnützung des neuen Barytprozesses. (Chemický Obzor 2. 259—63.) TOMASCH.

—, *Die Verarbeitung von Melassen auf Zucker durch Abscheidung als Saccharate.* Von den verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Verff. erörtert Vf. eingehend die wissenschaftlichen Grundlagen des Barytverf. von DEGUIDE (A. P. 1 579 090. 3. 11. 1925; C. 1926. I. 3283), seine prakt. Durchführung im allgemeinen u. an Hand von Abbildungen in einigen zur Ausnutzung des Barytverf. in Belgien (Gembloux), Frankreich (Pergnier), Amerika u. Polen errichteten Anlagen. (Science et Ind. 11. Nr. 162. 73—78.) RÜHLE.

E. Troje, *Zur Lävulosefrage.* Vf. erörtert die Bedeutung der Lävulose als Lebensmittel u. die Möglichkeit ihrer Kultur im großen. (Dtsch. Zuckerind. 52. 1012 bis 1014.) RÜHLE.

H. Cassel, *Ein neuer Apparat zur Messung der Oberflächenspannung.* Die hierfür bisher benutzten Verff. leiden an verschiedenen Mängeln mit Ausnahme des Verff. des maximalen Bläschendruckes (vgl. Handbuch von OSTWALD-LUTHER 1925), das aber wegen einiger Schwierigkeiten bei der Ausführung bisher noch keine prakt. Verwendung gefunden hat. Diese Schwierigkeiten sind indes jetzt bei einer neuen Apparatur (Firma STRÖHLEIN & Co.) beseitigt. Der App. wird an Hand einer Abbildung nach Wirksamkeit u. Handhabung beschrieben; er kann auch vom Laien leicht bedient werden u. arbeitet dabei sehr genau u. ohne Zeitverlust. (Dtsch. Zuckerind. 52. 1066—67.) RÜHLE.

Alexis Voorhies und A. M. Alvarado, *Die unmittelbare jodometrische Bestimmung der Glucose.* Die Oxydation der Glucose findet einwandfrei nur statt in stark alkal. Mitteln bei Zimmertemp. In schwach alkal. Mitteln wird Glucose nur ungenügend durch Jod bis zu Glucosäure oxydiert, selbst bei verhältnismäßig erhöhten Temp. (Ind. engin. Chem. 19. 848—49. New Orleans [La.].) RÜHLE.

W. Ekhard, *Zur Bestimmung des Stärkegehalts in Kartoffeln.* Naßwägungen von gesunden Kartoffeln geben auf der PAROWSchen Wage keineswegs zu hohe Werte, wie behauptet worden ist; indes geben kranke Kartoffeln dabei etwas zu hohe Werte. Indes werden scheinbar fehlerhafte Stärkebest. weniger durch unrichtige Ausführung der Best. als durch fehlerhafte Probenahme hervorgerufen. (Ztschr. Spiritusind. 50. 271.) RÜHLE.

W. Hirschfeld, Tabelle zur Berechnung der Schmutzprocente bei Zuckerrübenlieferungen, Kartoffeln u. a. landwirtschaftlichen Erzeugnissen von 2 bis 65 Prozent für 500 bis 50000 kg. Magdeburg: A. Rathke 1927. (131 S.) gr. 8^o. [Nebent.:] HIRSCHFELD: Table for the calculation of the dirt tare of sugar-beets, potatoes etc. — Tableau à calculer les déchets et poids nets des betteraves, pommes de terre etc. Lw. M. 15.—.

[russ.] **J. Ljubtschenko**, Aus den Zuckerfabriken Westeuropas (Deutschland, Österreich, Tschechoslovakei, Frankreich, Belgien und Holland). Nach dem Material einer Instruktionsreise. Moskau: Verwaltung des Zuckertrusts 1927. (366 S.) Rbl. 5.—.

Maks Samec, Kolloidchemie der Stärke. Dresden: Th. Steinkopf 1927. (XIX, 509 S.) gr. 8^o. = Handbuch d. Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen. Bd. 2. M. 30.—; Lw. M. 32.—.

XV. Gärungsgewerbe.

E. Huber, *Die alkoholischen Getränke der Völker Innerasiens nach den Berichten chinesischer Indienpilger im VI. und VII. Jahrhundert.* Es werden danach Getränke aus Trauben u. Zuckerrohr (alkoholhaltig u. alkoholfrei), sowie aus gegorenem Getreide, zumeist Gerste u. Weizen, vereinzelt auch Reis, zubereitet. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 67. 1307—08.) RÜHLE.

—, *Einige Bemerkungen über die gewerbliche Herstellung des Malzes.* Kurze Besprechung der einzelnen Stufen der Malzherst an Hand einiger Abbildungen. (Science et Ind. 11. Nr. 162. 90—92.) RÜHLE.

Robert Heuss, *Gersten der neuen Ernte.* Angabe der Analysen von 141 Gersten, darunter 50 aus der Mark Brandenburg, 20 aus Schlesien u. 40 aus Böhmen. (Wchschr. Brauerei 44. 461—63. Neukölln.) RÜHLE.

—, *Gewerbliche Brennereien.* Kurze Beschreibung an Hand von Abbildungen des Betriebes von Rüben- u. Apfelbrennereien. (Science et Ind. 11. Nr. 162. 80 bis 82.) RÜHLE.

E. Parow, A. Stirnus und W. Ekhard, *Versuche über die bei der mechanischen Wasserentziehung von Kartoffeln auftretenden Nährstoffverluste.* Der Wasserentzug erfolgte durch Pressung der jeweiligen zerkleinerten Kartoffelprobe unter wechselnden

Bedingungen auf einer Fruchtpresse. Untersucht wurden in jedem Falle der ab- geschiedene Preßsaft u. der zurückbleibende Preßkuchen. Die Verluste sind in jedem Falle groß; sie betragen bei Protein 30,5—49,7%, bei den Nährsalzen 39,5—67,2% der Substanzmenge in der Kartoffel. (Ztschr. Spiritusind. 50. 277—78.) RÜHLE.

—, *Die Brauerei*. Einiges über Bierbrauen u. Biere. (Science et Ind. 11. Nr. 162. 84—85.) RÜHLE.

F. Albrecht, *Die Gerste im Lichte der Hanauer Analysen-Quarzlampe*. Es hat sich gezeigt, daß man mit dieser Lampe aus Gersten, die scheinbar einheitlicher Art sind, mehrere an ihren Lumineszenzfarben unterscheidbare Unterarten ausscheiden kann. Diese nach den Farben grün, blau, u. violett getrennten Anteile besitzen verschiedene chem. Zus. u. verschiedenes biolog. Verh. Für Saatzuchtanstalten ist die Lampe ein wertvolles neues Hilfsmittel. (Wehschr. Brauerei 44. 459—61. Bamberg.) RÜHLE.

John F. Williams, *Bestimmung von Methanol in Alkohol und alkoholischen Getränken mit dem Immersionsrefraktometer nach Zeiss*. Man bestimmt zunächst in der zu prüfenden Fl. den Gesamtalkoholgeh. aus der D. als Vol.-% Äthylalkohol u. verd. auf 20 Vol.-%. Dann bestimmt man die Lichtbrechung dieser Lsg. (R) u. die D. mit dem Pyknometer u. entnimmt aus der Äthylalkoholtafel den entsprechenden Alkoholgeh. in Vol.-% (P). Dieser Wert P ist genau 20, wenn nur Äthylalkohol, u. 1,5, wenn nur Methanol zugegen ist. Der Unterschied R — P läßt dann aus einer Tabelle oder einem Schaubilde, die beide gegeben werden, den Geh. an *Methanol* entnehmen. Das Verf. ist schnell u. genau u. vermeidet Rechnungen. (Ind. engin. Chem. 19. 844—45. Buffalo [N. Y.]) RÜHLE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Kochs, *Chemische Untersuchungen am lagernden Kernobst*. Der Gehalt an W. zeigte keine Abnahme, so daß der bei der Lagerung stets eintretende Gewichtsverlust auf intramolekulare Veratmung zurückzuführen ist. Die Säure nimmt progressiv ab, der Geh. an unl. Stoffen nimmt zu, wobei jedoch die Rohfaser unverändert bleibt. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 426—27. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Weinmann, *Versuche über die Anwendung niedriger Sterilisiertemperaturen bei Obstkonserven*. Verss. über die Möglichkeit der Erniedrigung der Sterilisiertemp. ergaben, daß man bei Zwetschen unter die bisher übliche Mindesttemp. von 75° erheblich heruntergehen kann (auf ca. 60°), wenn die Sterilisierzeit entsprechend verlängert wird (2 Std.). (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 336. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Filippo Ricciardi, *Die Industrie von Teigen für Lebensmittel*. Vf. bespricht an Hand von Abbildungen die Herst. von Nudeln (Makkaroni) u. ähnlicher Zubereitungen u. die Vorschriften, denen die Fabrikation unterliegt. Z. B. ist die Verwendung von Mehl, auch in kleinen Mengen, verboten, es dürfen nur Grieße bei Herst. der Teige verwendet werden, ebenso dürfen zur Erzielung eines schönen Aussehens keine Farbstoffe zugesetzt werden (Science et Ind. 11. Nr. 162. 119—23.) RÜHLE.

Weinmann, *Die Haltbarmachung von Obstsäften durch Entkeimungsfiler (Seitzverfahren)*. Die entschleimten Säfte werden blank filtriert u. kommen dann auf das Entkeimungsfiler („E.K.-Filter“), welches so feinporig ist, daß es nicht nur Hefen, sondern auch Bakterien u. Sporen von Schimmelpilzen zurückhält, wodurch sie vollkommen keimfrei werden. Die Haltbarkeit der so behandelten Säfte ist sehr gut, ebenso Beschaffenheit u. Geschmack. Nachdunklung findet nicht statt. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 336—37. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

William A. Rooker, *Neue Verwendungsarten von Fruchtpektin*. Besprochen werden: Pektin als Emulgierungsmittel, besonders für Emulsionen von äther. Ölen, von Ricinus- u. Mineralöl, bei Salatzubereitungen, bei Spritzmitteln zur Bekämpfung von Baumschädlingen, als geruchloser Leim oder Schleim, bei Marmeladen, bei Schaumpulvern, zur Erhöhung der Viscosität von Fruchtsäften für Brauselimonaden, bei Zuckerwaren u. als Blutstillungsmittel. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 7. Nr. 1. 11—13. Kansas City, Missouri, Speas Manufacturing Comp.) GROSZFELD.

Jacques O'Marchal, *Schokolade: Neuzeitliche Fabrikationsrüstung*. An Hand von Abbildungen wird eine neuzeitlich mit Maschinen ausgerüstete Schokoladenfabrik kurz besprochen. (Science et Ind. 11. Nr. 162. 101—04.) RÜHLE.

M. P. Neumann und A. Mühlhaus, *Untersuchungen über die Wirkung einiger Chemikalien als Backhilfsmittel. Persalze und Sauerstoffsalze*. Ammoniumpersulfat, KBrO_3 u. Perborat erwiesen sich als äußerst wirksame Backhilfsmittel. Ihre Wrkg. beruht wahrscheinlich neben einer Reizwrkg. auf die Hefe auf Säurebildg. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 47. Berlin.) GRIMME.

Włodzimierz Szczekin-Krotow, *Untersuchung über die Beziehung zwischen Milchmenge und Fettgehalt*. Der Fettgehalt der Milch hängt nicht nur von der Milchmenge ab, sondern auch vom Lactationsstadium. Es wurden Prozentgehalte von 2,2—5,3% angetroffen, am häufigsten 3,3%. Milch von weniger als 3% Fettgehalt kann also nicht ohne weiteres als gefälscht gelten. (Roczniki Nauk Rolniczych I Lśnych 15. 494—501. 1926. Warschau, Landwirtschaftl. Hochschule.) WAJZER.

Fr. H. Schmidt, *Reinigung des Butterfasses und Qualität der Butter*. Besprechung von Verss., nach denen durch Sterilisierung des Fasses die Beschaffenheit der Butter wesentlich verbessert wird. Eine ausreichende Sterilisierung ist aber nur durch Auskochen oder einfacher durch Einblasen von Dampf, nicht durch Ausspülen mit h. W. erreichbar. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 56. 197—201. Berlin W. 9.) GROSZFIELD.

Alfred Schneck, *Über die Anlagerung von Brom an Butter- und Margarinefett*. Bei Butterfett ist die Jodzahl auch gewichtsanalyt. durch Anlagerung von Brom genau bestimmbar, ebenso in Margarine. Angabe einer Arbeitsvorschrift. Durch die Br-Aufnahme steigt auch die Refraktion u. zwar entsprechen einer Jodzahl von 9,03 6,0 Skalenteile im Butterrefraktometer. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 56. 181—83. Halle-Wittenberg, Univ.) GROSZFIELD.

Alfred Schneck, *Theorien über die Entstehung der Butter*. Besprechung der verschiedenen Theorien, von denen die von RAHN als die wahrscheinlichste hingestellt wird. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 56. 183—87. Halle-Wittenberg, Univ.) GROSZFIELD.

Jacques Boyer, *Grünfütter. Neue Verfahren der Silokonservierung*. Vf. beschreibt die Silokonservierung („ensilage“) von Grünfütter in Silos aus Metall nach dem System GAUJER. (La Nature 1927. 308—12.) JUNG.

Gerlach, Günther und Seidel, *Einsäuerungsversuche mit grünen Futterpflanzen*. Verss. in gemauerten Silos. Serradella ohne Zusatz ergab nach 6 Monaten eine gelbliche M. mit scharf säuerlichem Geruch. Essigsäure- u. Buttersäurebakterien nachweisbar. Verlust an M. 11%. Serradella nach FINGERLING behandelt ergab ein schlechtes Futter mit sehr gemischter Flora u. 9,5% Verlust. Grünmais ohne Zusatz ergab sehr gute Resultate u. nur 3,6% Verlust. Zusatz von 5% frischen Kartoffeln zu Serradella hat sich nicht bewährt, dagegen Zusatz von 3,5% getrockneten Kartoffelflocken. Verlust 5,9%. Verss. mit Serradella unter Zusatz von 0,2% HCl bzw. Milchsäure schlugen fehl. — Verss. in großen Tongefäßen. Serradella nach FINGERLING behandelt gab gutes Futter, desgl. gehäckselte Rübenblätter ohne Zusatz, während weißer Senf versagte. — Bei Verss. in kleinen Tongefäßen gaben grüne Rübenblätter in Mischung mit Serradella, Serradella ohne Zusatz, grüne u. angeflorene Rübenblätter u. mit 0,2% HCl versetzter weißer Senf gute Resultate, desgl. abgewelkter Senf ohne Zusatz. (Landwirtschl. Jahrbch. 66. Erg.-Bd. I. 16 bis 19. Berlin.) GRIMME.

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

H. Sommer, *Die Wirkung atmosphärischer Einflüsse auf Faserstoffe*. (Vgl. S. 1417.) Vf. berichtet über Verss. über die Einw. der Witterung auf einige chrom- u. küpengefärbte feldgraue Uniformtuche sowie leichtere rohweiße Wollstoffe (vgl. KERTESZ, Chem.-Ztg. 50. 661; C. 1926. II. 2246). Die Festigkeitsprüfung hat sich als der brauchbarste Maßstab für die Größe der eingetretenen Schädigung erwiesen. Die Schädigung der Stoffe ist durch verstärktes Anfärbevermögen der dem Licht zugewandten Seite mit gewissen Farbstoffen nachweisbar. Der Grad der Zerstörung ist der geringen Tiefenwrkg. der kurzwelligen Strahlen entsprechend von der Dicke u. Porosität des Stoffes abhängig. Eine Vorbehandlung mit H_2SO_4 verzögert, alkal. Vorbehandlung fördert die Zerstörung. Fett gewährt geringen, Färbungen einen merklichen, Behandlung mit CuSO_4 u. vor allem das Chromieren einen besonders wirksamen Lichtschutz. Ebenso wie bei Wolle treten bei Seide u. pflanzlichen Faserstoffen durch Bewetterung Festigkeits- u. Gewichtsverluste ein. Bei Seide ist der

Abbau durch Auftreten saurer Rk. u. der Biuretrk. kenntlich. (Chem.-Ztg. 51. 777 bis 778. Berlin-Dahlem.) JUNG.

H. Korte, *Aus der Technik der Baumwollbleiche*. Ausgehend von der Tatsache, daß jährlich 200—300 Millionen kg Textilien in Fabrikbleichen zerstört werden u. die in den Wäschereien entstehenden oder dort erst entdeckten Schäden auf etwa 8—12 Milliarden Mark jährlich geschätzt werden, betont Vf. die Wichtigkeit, sich eingehend mit dem Bleichprozeß zu befassen. Es werden dann die bekannten Verff. der „Kochbleiche“ nach THIES-HERZIG (MATHESIUS-FREIBERGER) unter Hinweis auf Neuerungen bei diesen Prozessen kurz geschildert u. zum Schluß die „Kaltbleiche“ nach MOHR beschrieben. Bei letzterer macht Vf. nähere Angaben über die Arbeitsweise u. gibt Daten betreffs Aufwands an Chemikalien, Dampf u. dgl. (Ztschr. ges. Textilind. 30. 496—98. 514—16.) BARZ.

W. Elsner v. Gronow, *Vorkommen, Gewinnung, Verbrauch und Ausfuhr von Asbest in Sowjetrußland*. (Feuerfest 3. 145—48. Berlin-Steglitz.) JUNG.

Arthur D. Little, Inc., Boston, übert. von: **Arthur D. Little**, Brookline und **Carrolle E. Carpenter**, Melrose, Massachus; *Papierherstellung*. Man verwendet Holzstoff aus südamerikan. Gummiholz u. ebensolche Sulfatpulpe u. setzt der M. kolloidale Cellulose zu. (A. P. 1 624 492 vom 30/3. 1925, ausg. 12/4. 1927.) KAUSCH.

Ernest Theodore Mc Gregor, Vancouver, Canada, *Wiedergewinnung von Papiermasse aus Abfällen bedruckten Papiers*, dad. gek., daß man das Papier mit k. W. aufschwemmt u. 0,5% Na₂PO₄ in Lsg. zusetzt. Durch Zerkleinern, Schlagen, Schleudern etc. u. Waschen mit k. W. werden alle Verunreinigungen entfernt. (A. P. 1 640 612 vom 21/6. 1926, ausg. 30/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Hermann Amos, Dresden-Dölzchen, *Aus Kunststeinmasse bestehender Schleiferstein zur Erzeugung von Holzschliff für die Papierherstellung*, dad. gek., daß im Steinkörper im Bereiche der die Steinflanken zwischen sich fassenden Klemmscheiben parallel der Schleifersteinachse mit den Steinflanken bündig abschneidende oder um einen ganz geringen Betrag über die Steinflanken hinausragende Druckstempel eingebettet sind, welche entweder aus druckfesten Metallgliedern (Röhren, Stäben) oder aus druckfesten Säulen von eisenbewehrtem Beton bestehen. (D. R. P. 428 350 Kl. 55 a vom 5/12. 1924, ausg. 30/4. 1926.) OELKER.

Hermann Amos, Dresden-Dölzchen, *Aus Kunststeinmasse bestehender Schleiferstein zur Erzeugung von Holzschliff für die Papierherstellung* nach D. R. P. 428 350, dad. gek., daß die Druckstempel in einer in bekannter Weise durch ringförmige Eisenglieder u. zwischen diesen angeordnete wesentlich radiale Glieder bewehrten Ringzone des Steinkörpers angeordnet sind. Es wird eine Erhöhung der Sicherheit gegen das gefährliche Sprengen der Steine erzielt. (D. R. P. 445 633 Kl. 55 a vom 5/12. 1924, ausg. 11/6. 1927. Zus. zu D. R. P. 428 350; vorst. Ref.) OELKER.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, New Hampshire, *Herstellung von Cellulosebrei* mit hohem Geh. an Cellulose, dad. gek., daß man Holz in einem Kocher mit SO₂, CaH₂(SO₃)₂, H₂SO₄ u. Na₂SO₄ in üblicher Weise unter Druck erhitzt, darauf zu der sauren M. Alkali, insbesondere Na₂CO₃, im Überschuß zugibt u. unter Druck weiter erhitzt. Die Pulpe wird nachher von der verbrauchten Kochlauge getrennt, um daraus die anorgan. Salze wiederzugewinnen. (A. P. 1 640 853 vom 27/5. 1924, ausg. 30/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Jacob William Spensley, Manchester, *Abscheiden der in Ölen und Fetten enthaltenen Fettsäure*. (D. R. P. 446 645 Kl. 23 a vom 7/3. 1923, ausg. 15/9. 1927. — E. Prior. 5/5. 1922. — C. 1924. II. 2508.) KAUSCH.

Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky und **Thomas F. Banigan**, Clifton Heights, Pennsylvania, *Spinnen von Fäden insbesondere Kunstseidegarn*. Man bringt eine Haspel, die Kunstseidestränge enthält, auf eine Spindel u. dreht die Haspel mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit, um die abgezogenen Stränge teilweise zu zwirnen u. einen Faden zu bilden, worauf dieser Faden in einer Zentrifuge völlig gezwirnt wird. (A. P. 1 642 290 vom 12/12. 1925, ausg. 13/9. 1927.) KAUSCH.

Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky und **Thomas H. Banigan**, Clifton Heights, Pennsylvan., *Spinnen von Kunstseide*. Man spinnt Stränge von Kunstseide u. sammelt sie auf einer sich entgegen der Richtung der umrollenden Stränge drehenden Spule, worauf man die letzteren in einer Zentrifuge zwirnt. (A. P. 1 642 291 vom 12/12. 1925, ausg. 13/9. 1927.) KAUSCH.

Courtaulds, Ltd., London, **F. Shedden**, Coventry, **A. E. Delph**, Bocking, Essex und **N. G. Baguley**, Coventry, *Kunstseide o. dgl.* Um das Verhältnis des Lösungsmitteldampfes in der Atmosphäre einer Spinnkammer konstant zu erhalten, ist letztere mit einem Ventil o. dgl. zum Regeln des Ein- oder Auslasses der Atmosphäre zu der Kammer versehen u. mit einem Heißdrahtgasprüfer nach E. P. 124 453 ausgestattet. (E. P. 275 042 vom 4/10. 1926, ausg. 25/8. 1927.) KAUSCH.

E. I. Du Pont De Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Earle C. Pitman**, Parlin, New Jersey, V. St. A., *Vermindern der Viscosität von Nitrocelluloselösungen.* Man vermischt eine Nitrocelluloselg. mit 0,01—4% eines l. Salzes einer niederen Fettsäure, wie *Na-Acetat* u. läßt mehrere Tage bei etwa 25° stehen. (A. P. 1 636 319 vom 11/8. 1921, ausg. 19/7. 1927.) FRANZ.

B. G. Textilwerke Ges., übert. von: **H. Strobl**, Berlin-Tempelhof, *Gasdichtmachen von Ballonstoffen.* Die aus gegebenenfalls mit pflanzlichen Gewebstoffen belegten tier. Häuten bestehenden Ballonstoffe werden nach dem Leimen, aber vor dem Überziehen mit Lack mit einem zugleich dichtenden u. fäulniswidrigem Mittel behandelt, z. B. mit verd. CH_2O , der gegebenenfalls in Mischung mit erweichenden oder anderen Stoffen verwendet wird. (E. P. 273 235 vom 8/11. 1926, Auszug veröff. 17/8. 1927. Prior. 25/6. 1926.) KÜHLING.

Jahrbuch für Spinnerei, Weberei und Textilchemie. Hrsg. von **Karl Schams**. Jg. 16. 1927/28. Altenburg (Thür.): F. O. Müller 1927. (XXIV, 864, 32 S.) kl. 8°. Lw. M. 16.—

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Drawe, *Neue Wege der Schwelung und Vergasung.* Es wird gezeigt, daß eine Vergasung von Brennstoffen mit Sauerstoff techn. brauchbar durchführbar ist, u. die angestellte Wirtschaftlichkeitsrechnung läßt erkennen, daß der Gestehtungspreis des so erzeugten Gases trotz des noch zu hohen Sauerstoffpreises sich durchaus im Rahmen der Gestehtungskosten für andere Gasarten hält. (Erdöl u. Teer 3. 615—18. Braunkohle 26. 573—77. Gas- u. Wasserfach 70. 904—05. Berlin.) REINER.

K. Schmarje, *Rationelle Kokserzeugung im Ringtunnelofen.* Beschreibung eines Ringtunnelofens zur Verkokung. (Chem.-Ztg. 51. 784—86.) JUNG.

Guérin, *Wassergas, Leucht- und Koksgas.* Herst., u. Verwendung des Wassergases. (La Nature 1927. 289—93.) JUNG.

James B. Garner und **R. W. Miller**, *Chemische Zusammensetzung von Erdgas.* Die physikal. Eig. u. Analysen einer Reihe von Erdgasen werden angegeben. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 4. G 137—41.) TYPEKE.

J. B. Garner, *Gasolinerzeugung aus Erdgas.* Der an einem Beispiel, Herausnahme von 350 Gallonen Gasolin von 90° Bé aus 1000 000 Kubikfuß Gas, berechnete Volumverlust an Gas beträgt weniger als 1%, der Heizwertverlust des Gases 3,4%, die Abnahme des spezif. Gewichts 0,0185. Vom Gasolin befreites Erdgas besitzt den Vorteil, daß in den Leitungen weniger Störungen durch Kondensatbildg. u. Zerstörung der Gummidichtungen vorkommen, u. daß das Gas mit nichtrußender Flamme brennt. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 4. G 234—38.) TYPEKE.

W. T. Ziegenhain, *Standardisierung des Erdgasgasolins.* Die Standardisierung des Erdgasgasolins wäre im Interesse der leichteren Berechnung der Zusatzmenge, die zur Erreichung bestimmter Eig. des Motorenbetriebsstoffs notwendig ist, wünschenswert. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 1. 103. 126.) TYPEKE.

C. C. Reed, *Entwicklung der Absorptionmethode.* Die Apparatur zur Gewinnung von Gasolin aus Erdgas soll möglichst einfach u. billig sein. Die Absorption der letzten Spuren Gasolin aus dem Gas lohnt nicht. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 4. G 232.) TYPEKE.

O. S. Wyatt, **F. R. Staley** und **E. R. Lederer**, *Schmierung in Erdgasgasolinanlagen.* Wegen der Verschiedenheit der Anlagen sind in jedem Falle besondere Studien nötig. Wegen der Gefahr der Rückstands bildg. sollen in den Zylindern der Verbrennungsmaschinen keine viscoseren Öle als zur Erhaltung eines beständigen Schmierfilms, notwendig sind, verwandt werden. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 1. 103—35.) TYPEKE.

Friedrich Moll, *Die Bedeutung des Sublimats als Holzimprägnationsmittel.* Vf. weist auf die Bedeutung des HgCl_2 , das sich seit 100 Jahren bewährt hat, für die Holzimprägnierung hin. Der Vorteil der Mischung von NaF u. HgCl_2 besteht nach **HOFMANN** darin, daß das Verf. nicht wie reines HgCl_2 nur die Oberfläche, sondern auch die tiefer liegenden Teile des Holzes schützt. Die Schutzwrkg. einer solchen

Mischung ist einer Imprägnierung mit einer reinen äquivalenten HgCl₂-Menge überlegen. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1137—40.) JUNG.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

C. A. Taylor und **Wm. H. Rinkenbach**, *Empfindlichkeit der explosionsfähigen Verbindungen gegen reibenden Schlag, Schlag und Wärme*. Die benutzten App. wurden gegen früher verbessert u. soweit als möglich normiert; sie sind in der Abhandlung beschrieben. Folgende Substanzen wurden auf Pendelreibung, im Fall u. Explosions-temp. (steht in Klammern) untersucht: *Acetylsilber A* (225°), dasselbe *C* (171°), dasselbe *D* (200°), dasselbe *F* (200°), dasselbe *B* (177°), *Cyanurtriazid* (252°), 90 Knall-Hg + 10 KClO₃ (240°), dasselbe 80:20 (235°), *Knallquecksilber* (260°), *Knallsilber* (245°), *Ag-Trinitroresorcinat* (305°), H. M. T. D. (200°), *Bleiazid* (383°), *Dulcithexanitrat* (205°), *Hg-Azid* (298°), *Blei-pikrat* (281°), *Pb-Trinitroresorcinat* (293°), *Ag-Azid* (273°), *Ag-Pikrat* (335°), *Ba-Pikrat* (403°), *Cu-Pikrat* (373°) u. *Mannihexanitrat* (232°). Allgemein entsprechen folgende Werte sich: reibender Schlag, zugegebenes Gewicht 0,0 kg — Durchschnittsminimalfall 27,5 cm — Durchschnitts-Entzündungstemp. 235°, weiter 0,1—3,0 kg — 38 cm — 254° u. 4,35 kg — > 64 cm — 325°. (Journ. Franklin Inst. 204. 369—76. Pittsburgh Exp. Stat., U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

Heyer, *Neuerungen im Sprengluftverfahren*. Kurze Mitteilung über Neuerungen bei der Verwendung der Flüssigluftsprengstoffe im Kalibergbau. Es wird über die Verbesserung in der Erzeugung des fl. O₂ durch doppelte Rektifikation, sowie über Verss. berichtet, das Sprengluftverf. wirtschaftlicher zu gestalten. (Kali 21. 237 bis 240.) METZ.

Arnold Schmid, *Neue Möglichkeiten für die Nitroglycerinerzeugung*. Vf. beschreibt ein neues kontinuierliches Verf. zur Herst. von Nitroglycerin. Die Nitrierung des Glycerins, das wie die Mischsäure automat. dosiert wird, erfolgt bei mechan. Rühren unter Zusatz bereits fertig nitrierten Reaktionsgemisches bei einer Temp. von 16—17°. Bei Verwendung einer Apparatur von 30 l Inhalt können in der Stde. 250 kg Nitroglycerin gewonnen werden. Arbeitet man bei noch tieferer Nitriertemp. (10—16°), was leicht möglich ist, so kann infolge der geringeren Löslichkeit des Nitroglycerins in der Säure die Scheidung u. Nachscheidungen in ein u. demselben Separator vorgenommen werden. — Die Scheidung wird durch Anwendung großer Schichthöhen des Flüssigkeitsgemisches sehr beschleunigt. Vf. erreicht dies durch Einlegen von Zwischenwänden in den in Form eines liegenden schiefen Prismas angeordneten Scheider. In einer solchen Apparatur ist Scheidung u. Nachscheidungen in 3 Stdn. prakt. beendet. Das Waschen erfolgt in einer oder mehreren Kolonnen ebenfalls kontinuierlich durch intensives Mischen mit W. unter Durchblasen von Rührluft. Das Verf., das in vieler Hinsicht wirtschaftlicher als das seitherige Nitrierverf. arbeitet, zeichnet sich diesem gegenüber durch eine größere Ausbeute an Nitroglycerin, sowie eine erhöhte Betriebssicherheit aus, da stets nur kleine Mengen Nitroglycerin in Betrieb sind. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 22. 169—73. 201—06. St. Lambrecht, Steierm.) METZ.

H. Henkel, *Theorie und Praxis der Wettersprengstoffe*. Überblick über die heute verwendeten Wettersprengstoffe, die Faktoren, die die Wettersicherheit der Sprengstoffe beeinflussen (wie Explosionstemp., Lademenge, Flammenlänge, Flammendauer usw.) u. die Prüfung der Wettersprengstoffe in Versuchsstrecken. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 22. 173—75. Wiesbaden.) METZ.

H. Kast, *Ein Beitrag zur Transportsicherheit pyrotechnischer Artikel*. Gutachten der Chem.-Techn. Reichsanstalt nach Verss. des Vf. gemeinsam mit **Haid** u. **Selle** über die Transportsicherheit von *Zündplättchen* (Amorces). Die eingesandten Zündplättchen wurden auf Zus. u. Menge der Ladung u. auf die Art der Verpackung geprüft. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 304—12. Berlin.) JUNG.

Erwin Benesch, *Die Bestimmung der Feuchtigkeit im rauchlosen Schießpulver*. Beschreibung einer Methode zur Best. von W., A. u. Aceton in rauchschwachem Pulver. Über eine gewogene Menge Pulver wird bei Wasserbadtemp. mehrere Stdn. lang trockene Luft geleitet. Die entweichenden Gase (W., A. u. Aceton) werden in konz. H₂SO₄ aufgefangen. — Bei einer zweiten Probe werden die Gase in einem mit CuO gefüllten Verbrennungsrohr mit Luft verbrannt u. das gebildete W. mit CaCl₂, die CO₂ mit KOH aufgefangen. Die Gewichtszunahme des CaCl₂-Rohres setzt sich aus dem Feuchtigkeitsgeh. des Pulvers u. dem bei der Verbrennung des A. u. Acetons gebildeten W. zusammen; die Gewichtszunahme des Kaliapp. ergibt die bei der Ver-

brennung von A. u. Aceton entstandene CO₂. Die 3 Komponenten, A., W. u. Aceton, lassen sich aus diesen Bestst. rechner. ermitteln. (Chem.-Ztg. 51. 578. Blumau-Felixdorf, Labor. der A.-G. f. chem. Großindustrie.) METZ.

J. C. A. Simon Thomas, *Über eine quantitative Stabilitätsprobe für rauchlose Pulversorten*. Beschreibung einer Methode zur Prüfung der chem. Beständigkeit von rauchschwachen Pulvern durch Feststellung des Gewichtsverlusts, den die Pulver bei 8-std. Erwärmen während mehreren Tagen erleiden. Die Temp., auf welche die Pulver erhitzt werden, betragen für Nitroglycerinpulver 104—106°, für Nitrocellulosepulver 109—111°. Gute nitroglycerinhaltige, sowie Nitrocellulosepulver dürfen nach 72 Stdn. unter Abzug der Gewichtsabnahme während der ersten 8 Stdn. nicht mehr als 2% an Gewicht verlieren. Pulver ohne Zusatz an Stabilisationsmitteln, sowie solche mit geringen Gehalten an Vaseline erfüllen diese Anforderungen nicht. Pulver mit Zusatz von Centralit, Natriumbicarbonat oder mit größeren Gehalten an Vaseline konnten jedoch nach dieser Methode als sehr stabil befunden werden. (Ztschr. angew. Chem. 40. 991—92. Amsterdam.) METZ.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Allen Rogers, *Die „Hydroxyl“-Gerbiheorie*. Anschließend an die Arbeit von MATHUR (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22. 2; C. 1927. I. 2624) berichtet der Vortragende über neue Verss. mit **Y. H. Li** mit Naphthalinderivv. zur Klärung der Frage, ob Hydroxylgruppen zu einer Gerbung wesentlich sind oder nicht. α -Naphtholderivv. geben, β -Naphtholderivv. nicht. α -Naphtholderivv., die mehr als eine Sulfo-Gruppe im Mol. enthalten, zeigen einen geringeren Gerbeffekt als solche mit nur einer Sulfo-Gruppe; diese geringere Gerbwrg. wird aber verbessert, wenn eine bas. Gruppe in das Mol. eintritt. Werden nicht gerbende β -Naphtholderivv. mit Eisenchlorid kondensiert, so zeigen sie Gerbwrg., genau wie kondensierte α -Naphtholderivv. Vf. vertritt die Ansicht: Zur Erzielung eines Gerbeffekts sind Hydroxylgruppen im Mol. des als Gerbstoff verwandten Stoffes nötig u. diese müssen strukturell so angeordnet sein, daß sie im Mol. der erhaltenen Ledersubstanz eine zentrale Stellung einnehmen. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22. 471—76. Brooklyn, Pratt Inst.) STATHER.

W. R. Atkin und **F. C. Thompson**, *Hauptpulver*. Das neue Hauptpulver B 14 der I. Soc. Leather Trades Chemists erweist sich als stärker sauer (gegen Phenolphthalein) u. gleichzeitig auch stärker alkal. (höherer p_H) als B 13. Die Vff. geben für diese schwer verständlich erscheinende Tatsache eine Erklärung auf Grund der Titrationskurven von Gelatine u. Hauptpulver. Legt man DAKINS Resultate über den Geh. der Gelatine an einzelnen Aminosäuren zugrunde, so ergeben sich für ein Gelatinemol. 30 freie Aminogruppen aus 30 Moll. Arginin u. Lysin, d. h. 1 g Gelatine entspricht 8,7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, u. unter Berücksichtigung des Amidstickstoffs 12 freie Carboxylgruppen aus 22 Moll. Asparagin- u. Glutaminsäure, d. h. 1 g Gelatine entspricht 3,5 ccm NaOH. Die experimentellen Titrationskurven stimmen mit den berechneten überein. Hauptpulver kann als ein modifiziertes Kollagen angesehen werden. Bei der Bldg. von Gelatine aus Kollagen werden Peptidbindungen aufgespalten u. demgemäß verbraucht Hauptpulver weniger HCl u. NaOH als Gelatine. Hauptpulver wird aus geäschter Blöße hergestellt. Änderungen im Äscher u. in der Temp. verändern die Anzahl der freien Amino- u. Carboxylgruppen im Hauptpulver. — Vff. bestimmen bei 6 verschiedenen Hauptpulvern u. bei *Gelatine* die zwischen p_H = 4 u. p_H = 8,5 aufgenommene Menge HCl + NaOH, den anfänglichen p_H des Hauptpulvers, die Acidität u. die relative spezif. Oberfläche. Letztere ist ein Maßstab für das Verh. der verschiedenen Hauptpulver bei der Gerbstoffanalyse, hohe spezif. Oberfläche zeigt hohe Gerbstoffwerte u. niedere Nichtgerbstoffwerte an. Vff. stellen fest, daß Hauptpulver mit weniger freien NH₂- u. COOH-Gruppen eine hohe spezif. Oberfläche zeigen. Die Menge der gebundenen HCl + NaOH (Geh. an freien Amino- u. Carboxylgruppen) variiert stark, während der anfängliche p_H der Hauptpulver kaum schwankt. — Um die Unregelmäßigkeiten im Hauptpulver zu vermeiden, verweisen die Vff. auf den Vorschlag **Mc CANDLISHS**, an Stelle geäschter Haut frische als Ausgangsmaterial zu verwenden, deren Epidermis abgespalten ist. — Es folgt eine Besprechung verschiedener Hauptpulver der Int. Soc. Leather Trades Chemists u. Richtigstellung einiger Angaben **BENNETTS** (C. 1927. I. 3238. II. 1652). Die Annahme **MARRIOTT'S**, „das Alkali im Hauptpulver ziehe die Gerbstoffe u. Nichtgerbstoffe an u. vermindere

so den Geh. an Nichtgerbstoffen“, wird widerlegt. Ebenso widersprechen die Vf. der Ansicht BENNETTS, der Nichtgerbstoffgeh. bei der Gerbstoffanalyse werde durch den Geh. des Hautpulvers an l. Substanzen beeinflusst. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 11. 300—308. Leeds, Univ.) STATHER.

A. Gansser, *Neue Erfahrungen über Häuteschäden und deren Bekämpfung*. Vortragender bespricht die üblichen Schäden der tier. Haut u. sucht in ihrer ursächlichen Aufklärung Möglichkeiten zur Bekämpfung. Die Schäden durch die Dasselfliege können nur durch „Abdasseln“ im Larvenstadium oder durch Behandlung der betr. Körperstellen des Tieres während der gleichen Zeit mit chem. Mitteln (Hypocotine, Dichlorbenzol, Birkenteeröl) erfolgreich bekämpft werden. Die Eier der Dasselfliege könnten nur mit fetten oder fettlösenden Substanzen zerstört werden. Es gelang Vf., Eier auf Gelatine zu entwickeln u. eine Wanderung der Larve festzustellen. Vf. bespricht weiter Schäden der tier. Haut durch Parasiten, Bakterien, Fleischerschnitte, Brandmarken u. Stacheldraht. (Gerber 53. 1—3. 12—13. 15. Wien.) STATHER.

E. G. Keiner, *Pigment Finishe*. Pigment Finishe sind in den letzten Jahren vor allem in Amerika stark in Verwendung gekommen. Vf. bespricht die einzelnen Bestandteile eines solchen Finishes, die Pigmentfarben, die benutzten Bindemittel (Wachse, Schellack, Casein, Blut, Gummi, Öle u. Albumin), ihre Gewinnung, Eigg. u. üblichsten Verfälschungen. Weiter erörtert er die Anforderungen, die an einen guten Finish gestellt werden müssen. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22. 476—83; Hide and Leather 74. Nr. 11. 35—38.) STATHER.

V. J. Mlejnek, *Bericht des Komitees zur Ausarbeitung einer provisorischen Methode zur Trennung der Pyrogallol- und Katechingerbstoffe für 1926—1927*. Als einzige Arbeit wurde eine Prüfung der allein bekannten Methode von F. H. SMALL (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 1911) auf Genauigkeit, event. bei geringen Änderungen, vorgenommen. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22. 470—71. Cincinnati.) STA.

XXIV. Photographie.

A. Steigmann, *Neue photochemische Probleme*. Vf. stellt fest, daß alkoh. *Eosin-lsgg.* (1 : 100 000) bei Bestrahlung mit einer Quarzlampe in prakt. Zeiten nur in Quarzgefäßen, nicht aber in mindestens gleichdünnen Glasgefäßen reversibel ausbleichen. — Zur Bestätigung der Theorie der Halogensilberdesensibilisierung durch adsorbierte Nitrogruppen werden Verss. mit *Eosinscharlach* (Dibromdinitrofluorescein) ausgeführt. Es wird auch in alkal. Lsg. eine stark desensibilisierende Wrkg. festgestellt, u. zwar in Verdünnungen (1 : 100 000), bei denen eine Schirmwrkg. bzw. eine Desensibilisierung durch abgespaltene HNO₂ nicht angenommen werden kann. Prakt. ist Eosinscharlach wegen seiner leichten Zerstörbarkeit im Entwickler völlig unbrauchbar. (Photogr. Industrie 25. 1000.) LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Die Entstehung der photographischen Reduktions- und Schleierkeime und ihre Hemmung*. Reifungskeime entstehen durch reduzierende Körper, insbesondere durch Schwefelkörper. Beim Zerfall dieser Schwefelkörper entsteht intermedär ein Schwefelion bzw. Sulfhydrilion. Dieses bzw. der bei der Red. durch S-freie Gelatinebestandteile entstehende labile Wasserstoff muß durch solche Körper abgefangen werden können, die die sensibilisierenden S-Verbb. oxydieren bzw. labilen Wasserstoff aufnehmen können. Vf. ist der Ansicht, daß schleierverhütende Farbstoffe zu einem beträchtlichen Teil in dieser Richtung wirken. Um wirksam zu sein, wird es notwendig sein, daß die Red.-Prodd. der betreffenden Körper gleich starke oder noch bessere Red.-Mittel sind als die vernichteten Schleierbildner. (Photogr. Industrie 25. 970—71.) LESZYNSKI.

E. P. Wightman und **R. F. Quirk**, *Die Verstärkung des latenten Bildes auf photographischen Platten und Filmen. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und der Vorgang bei der Verstärkung des latenten Bildes*. (Vgl. C. 1927. II. 1656.) Es wird gezeigt, daß alkal. H₂O₂ in Ggw. von *Gelatinesilber* oder *Gelatinesilbersulfid* mit oder ohne l. Bromide leichter zersetzt wird als saures H₂O₂. Sowohl alkal. wie auch saures H₂O₂ reagieren in Anwesenheit von l. Bromiden mit klumpigem Ag₂S unter Bldg. von H₂SO₄ bzw. einem Sulfat u. kolloidem AgBr. Kolloides Ag löst sich mehr oder minder stark in Gelatine-H₂O₂-Lsg. (pH ≤ 5,5) u. gibt Anlaß zur Bldg. von Ag-Ionen, die bei Ggw. von l. Bromiden kolloidales AgBr bilden. Diese Befunde bedeuten, daß die Verstärkung des *latenten Bildes* u. wahrscheinlich auch die Wrkg. des H₂O₂ auf die Empfindlichkeit oder auf die Entstehung des latenten Schleiers chem.

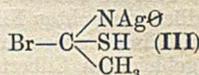
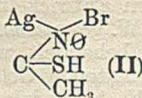
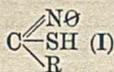
Natur ist, u. daß zur Deutung die Annahme einer Chemiluminescenz nicht erforderlich ist. Es wird angenommen, daß das durch Wrkg. des sauren H₂O₂ auf das l. Bromid in sehr geringer Menge in Freiheit gesetzte Brom aus den Ag₂S-Keimen metall. Ag abscheidet, das seinerseits durch das saure H₂O₂ in Ag-Ionen verwandelt wird, u. daß, wenn sich l. Bromid in der Nähe dieser Ionen befindet, sich kolloides AgBr bildet, das auf seiner Oberfläche Ag-Ionen adsorbiert enthält. Es wird ferner angenommen, daß Teile oder die Gesamtheit dieser Stoffe (metall. Ag, Ag-Ionen, kolloides AgBr mit adsorbierten Ag-Ionen) einen höheren Grad der Entwickelbarkeit des Korns hervorbringen als die ursprünglichen Ag₂S-Keime. Als Stütze dieser Annahmen kann gezeigt werden, daß sobald das l. Bromid einer Emulsion durch AgNO₃ entfernt ist, H₂O₂ nur eine sehr geringe, wenn überhaupt eine Verstärkung hervorruft. (Photogr. Industrie 25. 997—99. 1021—24. Eastman Kodak Co.)

LESZYNSKI.

Raphael Ed. Liesegang, *Zur Reifung der Silberhaloidemulsionen*. Verss. über die Reifung von *AgCl-Gelatineemulsionen* u. ihre Beeinflussung durch Gerbung der Gelatine ergeben, daß kolloide Teilchen von einer gewissen Größe an nur dann ihren Platz in der Gallerte verändern können, wenn sie intermediär gel. werden, wenn also ihre Bruchstücke diffundieren können. Hierdurch wird bestätigt, daß bei der Keimvergrößerung während der Reifung, die nach der alten physikal. Theorie der Reifung allein für die Erhöhung der Empfindlichkeit verantwortlich gemacht wurde, eine intermediäre Lsg. einiger Körner stattfindet. Dieser Vorgang wurde vom Vf. mit Ostwaldreifung bezeichnet. (Photogr. Industrie 25. 885—86. Frankfurt, Univ., Inst. f. physik. Grundlagen d. Medizin.)

LESZYNSKI.

S. E. Sheppard und H. Hudson, *Über die „Halogenakzeptor“-Theorie der Sensibilisierung und die Thioanilide*. Die beschriebenen Verss. behandeln die Frage, ob alle als Halogenacceptoren wirkende Substanzen, die Kerne oder unl. Komplexe im Silberhaloidkorn bilden können, als Sensibilisatoren wirken. Untersucht wird der Einfluß von Thioaniliden RCSNH θ (worin R eine Alkyl-, θ eine Arylgruppe bedeutet) auf die photograph. Empfindlichkeit. Es ergibt sich, daß der auf weißes Licht zurückzuführende Schleier vermindert wird u. gleichzeitig auch die ganze Expositionsskala weitgehend verändert wird: Nicht nur die D.D. im Fußteil der charakterist. Kurven, sondern auch die Maximaldichte erscheint herabgesetzt; γ ist ebenfalls reduziert. Die *Thioacetanilide* gehen mit den Silberhalogeniden leicht Verb. ein. Aus dem chem. Verh. der Thioanilide läßt sich mit Wahrscheinlichkeit auf die Konst. I schließen, insbesondere in alkal. Lsg. Die Verb. mit Silbersalzen, die sich bei niedriger [Ag⁺] bilden, entstehen mit Hilfe des N-, nicht des S-Atoms; es resultieren also z. B. die Konst. II u. III.



Die Tatsache, daß durch diese Verb. keine Sensibilisierung erfolgt, steht in Übereinstimmung damit, daß keine Ag₂S-Bldg. stattfindet. Da die Verb. tatsächlich Halogenacceptoren sind, stehen die Ergebnisse im Widerspruch zu einer verallgemeinerten „Halogenacceptortheorie“. Die Ergebnisse bedeuten aber auch eine Schwierigkeit für die „Orientierungstheorie“; für diese Theorie scheint allerdings die Annahme zu genügen, daß sich Kerne fremder Substanz durch lokale Rk. am Gitter bilden, um die notwendige Spannung, Ionendeformation u. photochem. Orientierung herbeizuführen; dies scheint wegen des spezif. quasimetall. Charakters des Ag₂S möglich zu sein. (Photogr. Korrespondenz 63. 274—78; Photographic Journ. 67. 359—61. Eastman Kodak Co.)

LESZYNSKI.

M. U. Schoop, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Verfahren zur Herstellung von Klischees*. Vf. beschreibt die Herst. von Matrizen, druckfertigen Stöcken u. Klischees nach dem *Metallspritzverf.* Der Schwerpunkt der Erfindung liegt darin, daß man mit dem 50. Teile der bisher erforderlichen Zeit auskommt u. daß ein beliebig hartes u. widerstandsfähiges Metall gewählt werden kann. Hinzu kommt, daß die gespritzten „Schoop-Metallschichten“ um rund 50% härter sind als die betreffenden Metalle in gegossenem oder gewalztem Zustand. Als Beispiel für die schnelle Arbeitsweise wird angeführt, daß ein Rasterklischee mittlerer Größe (etwa 20·15 cm) mit einem Raster Nr. 60 oder Nr. 80 in 8—10 Min. vervielfältigt werden kann. (Photogr. Korrespondenz 63. 281—82. Zürich.)

LESZYNSKI.

E. Devienne, *Über eine neue Methode zur Tonung von Bildern auf Celloidinpapier*. (Vgl. C. 1927. I. 971.) Das beschriebene Verf. zur Tonung von Celloidinpapierbildern beruht auf der Anwendung einer Lsg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. einem Metallsalz, das durch Zugabe von Säure in eine Modifikation umgewandelt wird, die ein photograph. Bild zu tonen vermag. Da diese Modifikation nicht haltbar ist, verliert die angesäuerte Lsg. rasch ihr Tönungsvermögen, es ist daher notwendig, nur die unumgänglich notwendige Säuremenge zuzugeben. Als Metallsalze kommen in Frage besonders die des Ni, Cu, Zn, Fe u. Cr (Rezepte im Original). Durch Zugabe von Na_2SO_3 zu einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. ist es möglich, Bilder noch zu fixieren, wenn das Tönen bereits beendet ist. (Photogr. Korrespondenz 63. 243—44. Lyon.) LESZYNSKI.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Peter Wulff**, Starnberg a. See und **Bruno Wendt**, Dessau), *Herstellung von lichtempfindlichen Silbersalzemulsionen*. (D. R. P. 445 753 Kl. 57 b vom 21/5. 1926, ausg. 24/9. 1927. — C. 1927. II. 1324 [E. P. 271 475].) KÜHLING.

Eastman Kodak Co., Rochester, V. St. A., *Herstellung photographischer Bilder durch Umkehr eines photographisch in Silberemulsion entstandenen Bildes*. (D. R. P. 444 349 Kl. 57 b vom 21/5. 1926, ausg. 19/5. 1927. — C. 1927. I. 556.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **John Eggert** und **Josef Reitstötter**, Berlin-Friedenau), *Lichthofffreie photographische Schichten mit einer oder mehreren durch Manganverbindungen gefärbten Schutzschichten zwischen der lichtempfindlichen Schicht und dem Schichtträger*, 1. dad. gek., daß man zur Herst. der Schutzschichten eine elektrodialyt. behandelte, mit Manganverb. versetzte Lsg. eines organ. hydrophilen Kolloids benutzt. — 2. dad. gek., daß man zwischen Anoden- u. Mittelraum ein elektropositives u. zwischen Kathoden- u. Mittelraum ein elektro-negatives Diaphragma benutzt. — Man elektrodialysiert z. B. eine KMnO_4 oder fein verteilten Braunstein enthaltende Gelatineschmelze. (D. R. P. 450 635 Kl. 57 b vom 13/8. 1926, ausg. 12/10. 1927 u. E. P. 275 933 vom 4/5. 1927, Auszug veröff. 5/10. 1927. Prior. 12/8. 1926.) KÜHLING.

J. E. Thornton, London, *Zweifarbennfilm*. Dünne, aus Celluloid, Acetylcellulose o. dgl. bestehende Filme sind mit 2 parallelen orangerot bzw. blaugrün gefärbten lichtempfindlichen Streifen aus Gelatine, Leim, Eiweiß o. dgl. versehen, welche mittels Bichromat lichtempfindlich gemacht sind oder lichtempfindliche Silbersalze enthalten, u. durch abziehbare Papierstreifen verstärkt. Belichtet wird unter einem Negativ von der doppelten Größe der üblichen oder 2 gleichen Negativen üblicher Größe mittels grellen künstlichen Lichtes. Die belichteten Teile der Kopien werden bedeckt u. die unbedeckten Ränder belichtet. Nach dem Entwickeln werden die mittels Bichromat lichtempfindlich gemachten Filme mit h. W. gewaschen. Die Halogensilber in Gelatine enthaltenden Filme werden mit einer Fl. behandelt, welche das reduzierte Ag bleicht u. die die gebleichten Silberteilchen enthaltende Gelatine härtet, worauf die Filme mit einem Fixierbade u. dann mit einer Fl. behandelt werden, welche die ungehärtete Gelatine entfernt. In beiden Fällen erhält man ein Reliefbild innerhalb eines erhabenen Randes. Die beiden Farbbilder werden nun unter Verwendung eines geeigneten Bindemittels mit der Rückseite aufeinander gelegt. (E. PP. 272 986 u. 273 056 vom 18/3. 1926, ausg. 21/7. 1927.) KÜHLING.

J. E. Thornton, London, *Farbfilme*. Bei dem Verf. gemäß E. PP. 272 986 u. 273 056; vorst. Ref. werden die zusammengehörenden Kopien vor der Entw. vereinigt, indem die Rückseiten mit einem geeigneten Lösungsm. oder einem organ. Bindemittel bestrichen u. aufeinandergepaßt werden. (E. P. 275 331 vom 5/5. 1926, ausg. 1/9. 1927.) KÜHLING.

L. P. Clerc, *La Technique photographique*. 2 t. Paris: P. Montel 1927. (850 S.) Br.: 90 fr.