Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I. Nr. 22. 3. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Newton Friend, *Die Perioden-Kugel und die Stellung der seltenen Erden.* Vf. stellt fest, daß die Einordnung der Gruppe der seltenen Erden in das period. System der Elemente am zwanglosesten zu erfolgen vermag, wenn dieses in Spiralform auf einer Kugeloberfläche aufgetragen wird. Bei dieser Anordnung wird auch die Differenz im chem. Verh. der 1. u. 2. Glieder der Vertikalreihen dadurch wiedergegeben, daß letztere etwas exzentr. zu ersteren zu liegen kommen; so liegt z. B. die dem Li zugeordnete Fläche oberhalb der dem Na u. dem Ca zugeordneten Flächen u. zwar so, daß sie an einen relativ größeren Teil der Na-Fläche angrenzt. Am Kugeläquator haben die „Elementzellen" ihren größten Flächeninhalt u. bieten Platz für je 2 Elemente; in ihnen kann der „Gürtel" der seltenen Erden eingeordnet werden. Nach dieser Anordnung fallen La, Yb u. Lu etwa in die 3. Gruppe, Ce u. Ct treten als Zwischenglieder zwischen Zr u. Th auf, Pr u. Nd kommen zwischen Nb u. Ta zu stehen. Sm ordnet sich zwischen Mo u. W. ein; Eu korrespondiert mit Te, Gd mit Mn, Tb mit J, Dg mit Cs. Das fehlende Element Nr. 61 fällt nach dieser Anordnung in Gruppe 5, würde also dem Sb u. Bi entsprechen. (Chem. News **130**. 196—97; Municipal Technical School, Birmingham.) FRANKENBURGER.

N. Schoorl, *Die wasseranziehende Fähigkeit von Salzen.* Anschließend an SCHERINGA (S. 1840) weist Vf. auf Bindungsmöglichkeiten des W. zu festen u. fl. Verbb., sog. *trockne u. nasse Hygroskopizität* hin, z. B. B. von $NaBr + 2H_2O$ aus NaBr, oder $K_2CO_3 + 2H_2O$ aus K_2CO_3. Tabelle über Dampfspannung von verd. H_2SO_4 (0—80%). Der mittlere Luftfeuchtigkeitsgehalt der Luft ist zu 0,65 sehr roh angenommen u. beträgt im Sommer ungefähr 0,50 im Winter 0,85. Bei künstl. Heizung sind geschlossene Räume im Winter meist trockner als im Sommer. Hinweis auf die Bedeutung für Aufbewahrung von *Chilesalpeter*. (Pharm. Weekblad **62**. 276—80. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

F. Zambonini, *Die Atomstruktur nach Bohr und der Isomorphogenismus der Metalle der seltenen Erden mit denen der Calciumgruppe.* (Gazz. chim. ital. **55**. 136 bis 140. — C. **1924**. II. 2446.) ZANDER.

O. W. Richardson und **A. F. A. Young**, *Die thermionischen Austrittsarbeiten und die photoelektrischen Schwellenwerte der Alkalimetalle.* Vff. weisen darauf hin, daß eine Reihe experimenteller Feststellungen für die Existenz von mehr als je einer Austrittsarbeit ω u. lichtelektr. Schwellenwert λ_0 für *Na* u. *K* spricht. Die thermion. Emission i einer Substanz mit mehreren Schwellenwerten läßt sich in allgemeiner Form durch den Ausdruck $i = A_1 \cdot T^2 \cdot e^{-\omega_1/T} + A_2 T^2 \cdot e^{-\omega_2/T} + \ldots$ darstellen, wobei jedem Schwellenwert ein bestimmtes A u. ω entspricht. Für K u. weniger exakt für Na lassen sich die beobachteten thermion. Emissionen durch einen derartigen, zweigliedrigen Ausdruck befriedigend darstellen. Die Tatsache, daß die lichtelektr. Ströme leicht, die Thermionenströme hingegen nur schwierig sich bis zum Sättigungswert steigern lassen, deutet darauf hin, daß die, die verschiedenen Schwellenwerte aufweisenden Modifikationen in verstreuten Zentren auf

der Metalloberfläche lokalisiert sind. Der lichtelektr. Schwellenwert für normales K beträgt 7000 Å u. deckt sich gut mit dem aus der Beziehung $\lambda_0 = {}^3/_2 \lambda_{max}$ auf Grund des für λ_{max} beobachteten Wertes errechneten Wert für λ_0. In einem Vers. werden Anhaltspunkte für einen, diesem lichtelektr. Schwellenwert entsprechenden thermion. Schwellenwert (bei 200°) gefunden, die bei dieser u. noch niedrigeren Tempp. in Erscheinung tretenden thermion. Schwellenwerte sind jedoch — auch bei den besten Vakua — von weit geringerer Größenordnung. Eine eindeutige Unters. bei höheren Tempp. wird durch verschiedene, von den Vff. näher diskutierten Faktoren kompliziert. Ein bei 200° gewöhnlich auftretender thermion. Schwellenwert entspricht etwa $\lambda_0 = 10000$ Å. Eine, dieser im Infrarot liegenden Wellenlängen entsprechende lichtelektr. Emission läßt sich an K konstatieren, welches in einer H_2 oder H_2O-Atmosphäre der Glimmentladung unterworfen wurde. Vermutlich erfolgt sie infolge eines durch diese Behandlung bewirkten Anwachsens der normalerweise vorhandenen „Zentren". Obgleich ein weiterer thermion. Schwellenwert einem $\lambda_0 = 30000$ Å entspricht, wird keine weitere lichtelektr. Erregbarkeit im Infrarot beobachtet. Die verschiedenen, zusammengehörigen Werte für A u. ω lassen sich in eine lineare Beziehung zwischen ω u. log A zusammenfassen. Die Glimmentladung ruft nicht nur unentwickelte Schwellenwerte in Erscheinung, sondern erhöht auch den Betrag der norm. Emission. Vff. bringen theoret. Überlegungen zu den experimentellen Befunden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **107**. 377 bis 410.) Frankenburger.

Witalius Chlopin, *Beitrag zur Kenntnis der fraktionierten Krystallisation radioaktiver Stoffe, samt dem Versuche einer Theorie dieses Vorganges.* I. Mitt. Vf. hat das von Soddy zuerst angegebene Verf. der fraktionierten Fällung der Barium-Radiumchloride mittels HCl zu einem bequemen Anreicherungsverf. zur Darst. hochprozentiger Ra-Präparate im Großbetrieb ausgearbeitet, welches vor der fraktionierten Krystallisation durch Eindampfen den Vorteil besitzt, daß keine vorherige Reinigung der Rohchloride nötig, u. daß eine weitgehende Regulierung des ganzen Prozesses möglich ist. Vf. geht davon aus, daß die Löslichkeit des $BaCl_2$ beim Zusatz von HCl erst schnell, bei höheren Konzz. langsamer u. bei einer 7fach normalen HCl bis auf Null fällt. Man kann also durch Regulierung des Säuregrades jeden beliebigen Prozentsatz des in Lsg. befindlichen $BaCl_2$ ausfällen. Vf. hat nun den Ra-Gehalt der ausgeschiedenen Krystalle bestimmt u. festgestellt, daß der Anreicherungskoeffizient K_A (Verhältnis des in den Krystallen enthaltenen Ra in Prozenten der Gesamt-Ra-Menge zu dem in den Krystallen enthaltenen Ba in Prozenten der Gesamt-Ba-Menge) eine Funktion der relativen Menge des ausgefällten $BaCl_2$ ist, u. daß K_A desto größer ist, je kleiner die relative Menge des ausgeschiedenen $BaCl_2$ ist u. je langsamer das Anwachsen der Krystalle erfolgt. Je nachdem man die Fraktionierung durch partielle Fällung oder Auflösung eines Ba-Ra-Salzes erzielt, ist K_A verschieden u. zwar im Falle der Auflösung stets kleiner als bei der Fällung. Vf. schließt aus seinen Beobachtungen, daß der Prozeß der Anreicherung des Ra bei der fraktionierten Krystallisation oder Fällung nicht nur durch geringere Löslichkeit der betreffenden Ra-Verbb., sondern durch die Austauschadsorption des Ra an den Flächen des wachsenden Krystalles des $BaCl_2$ bedingt wird. Dieselben Ergebnisse folgen aus Verss. mit der fraktionierten Fällung der Bromide mittels HBr u. der Nitrate mittels konz. HNO_3. Allgemein läßt sich sagen, daß sich zur fraktionierten Fällung alle Säuren u. Salze, welche dasselbe Anion wie das betreffende Ba-Ra-Salz besitzen u. mit ihm keine Doppel- oder Komplexverbb. bilden, verwenden lassen, u. zwar sind die Fällungsmittel besonders günstig, welche zur Hydratbildung neigen. Zum Schluß zeigt Vf., daß die Verteilung des Ra zwischen fester u. fl. Phase bei der fraktionierten Krystallisation bezw. Fällung in erster Annäherung nach dem Berthelot-

Nernstschen Verteilungssatz erfolgt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **143**. 97—117. Leningrad, Staatl. Inst. f. Radiumforsch.) Philipp.

F. Croze, *Über die Struktur der Linienspektren des ionisierten Stickstoffs und Sauerstoffs.* Vf. gibt tabellar. Aufzählungen der am Spektrum des (N^+) u. (O^+) beobachteten Multipletts u. stellt fest, daß sie sich gemäß dem spektroskop. Verschiebungssatz als Kombinationen zwischen ungradzahligen (beim N^+) bezw. zwischen gradzahligen Termen (beim O^+) darstellen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 277—79.) Frankenburger.

Francis M. Walters, *Regelmäßigkeiten im Bogenspektrum des Nickels.* (Vgl. S. 338.) Vf. setzt die Unterss. über die Regelmäßigkeiten im Bogenspektrum der Elemente der Triade Fe, Co, Ni fort um festzustellen, ob das spektr. Verschiebungsgesetz auch für diese Glieder der 8. Kolumne des period. Systems gültig ist. Während das Spektrum des neutralen Fe Terme aufweist, deren maximale Multipletts ungerade Zahlen (3, 5 u. 7fach) sind u. das Co-Spektrum aus Termen geradzahliger Multipletts (2 u. 4) zusammengesetzt zu sein scheint, scheinen wieder ungradzahlige Werte (1 u. 3) das Spektrum des Ni zu charakterisieren. Die mathemat. Analyse u. gegenseitige Zuordnung der Linien des Ni-Spektrums ist schwierig; sie wird durch Unters. des Zeemaneffekts auf einzelne Linien ergänzt. Vf. bringt eine tabellar. Übersicht über die relativen Termwerte u. Kombinationen im Bogenspektrum des Ni, in der 345 Ni-Linien klassifiziert sind. (Journ. Washington Acad. of Sciences **15**. 88—100. The Carnegie Inst. of Technology.) Frankenburger.

Th. Duseberg, *Über die Absorption von Fluorescenzlicht in der emittierenden Substanz.* Es wird die Durchlässigkeit alkoh. Lsgg. von *Rhodamin*, *Eosin*, *Naphthalinrot*, *Fluorescein*, *i-Chinolinrot*, *Uranin*, *Anilingelb* u. *Chininsulfat* für das Fluorescenzlicht desselben Stoffes untersucht u. folgende Gesetzmäßigkeiten gefunden: Das Fluorescenzlicht aus dem Wellenlängengebiet größter Intensität wird von der emittierenden Lsg. besser durchgelassen, als das Fluorescenzlicht benachbarter Wellenlängen, d. h. das Minimum der Extinktion fällt mit dem Intensitätsmaximum des Fluorescenzspektrums zusammen. Das absorbierte Fluorescenzlicht kann wieder erregend wirken u. sekundäres Fluorescenzlicht längerer Wellenlänge erzeugen; diese „wiederholte Fluorescenz" erklärt die Verschiebung des Intensitätsmaximums nach längeren Wellenlängen bei großer Schichtdicke oder hoher Konz. der fluorescierenden Lsg. u. andere in der Literatur mitgeteilte Erscheinungen. Vf. findet für die Intensitätsmaxima der Fluorescenz von Chinolinrot, Uranin u. Anilingelb 600,7 $\mu\mu$, 512,6 $\mu\mu$ u. ca. 520 $\mu\mu$. (Physikal. Ztschr. **26**. 157—66. Gießen, Univ.) Krüger.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Robert Kremann und **Rudolf Gruber-Rehenburg**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen.* VI. Mitt. *Versuche der Elektrolyse einiger Kupferlegierungen* (*Cu-Zn*, *Cu-Sn*, *Cu-Ag*, *Cu-Al*). (V. vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 177; C. **1924**. II. 2735) Für höher schmelzende Legierungen eignen sich als Elektrolysiergefäße statt Glascapillaren solche aus Schamotte. Es wird die Herst. dieser Capillaren u. auch ein geeigneter elektr. Ofen beschrieben. Als Elektrodenmaterial für die Elektrolyse eignet sich Kohle u. Graphit nicht, dagegen Metalle, die bei der Versuchstemp. in keiner der Legierungskomponenten l. sind, z. B. Eisendrahtnetz für das System Ag-Pb. Am besten wird die Legierung an der Stromzuführungsstelle gekühlt — z. B. indem man zur Stromzuführung luftgekühlte geeignete Metallstäbe verwendet — so daß die Legierung an dieser Stelle erstarrt selbst zur Elektrode wird. Es wird die Versuchstechnik genau beschrieben. — Die Verss. *Zn-Cu-Legierungen* (*Messing*) u. *Ag-Cu-Legierungen* auf diese Weise zu elektrolysieren gelangen wegen techn. Schwierigkeiten nicht. — Die Elektrolyse einer

Cu-Sn-Legierung (*Bronze*) mit 58% Cu gelang nur bei Stromdichten von 2—7 Amp./mm². Mit steigender Stromdichte u. zwar von 5,9 Amp. an sieht man ziemlich deutlich eine Anreicherung von Cu an der Anode u. Sn an der Kathode. Da die Leitungskapazität von Cu größer ist als die von Sn, wäre das Umgekehrte zu erwarten gewesen. — Die Elektrolyse einer schmelzfl. *Cu-Al-Legierung* (*Al-Bronze*) mit 50 At.-% Cu u. Al (ca. 75% Cu u. 25% Al) zeigt deutlich, daß Cu mit der höheren Leitungskapazität zur Kathode, Al zur Anode wandert. Der Effekt steigt mit der Stromdichte, ist aber im allgemeinen geringer als bei niedrig schm. Legierungen. — Die Länge der Capillare betrug bei allen 4 Verss. 20 cm, die Versuchsdauer 2 bis 4 Stdn., die Temp. 1050°. (Monatshefte f. Chemie **45**. 311—22.) Lasch.

Robert Kremann und **Otto Benda**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen.* VII. Mitt. *Die Elektrolyse von Ag-Pb-Legierungen.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Mit der in der VI. Mitt. angegebenen Methode u. Apparatur wird die Elektrolyse einer *Ag-Pb-Legierung* von 50% Ag u. Pb vorgenommen. Es verschiebt sich, wie fast immer das Metall mit der größeren Leitungskapazität, nämlich Ag zur Kathode, Pb zur Anode. Der Effekt steigt mit der Stromdichte u. ist klein im Verhältnis zu den Verss. mit tief schm. Legierungen. Der Konz.-Verschiebung entgegen wirkt die Diffusion, die bei hohen Tempp. größer wird. Bei niedrigen Tempp. kompensieren sich die beiden inversen Einflüsse, so daß der Elektrolyseneffekt von der Temp. unabhängig erscheint. (Monatshefte f. Chemie **45**. 339—43. Graz, Univ.) Lasch.

Robert Kremann und **Otto Baukovac**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen.* VIII. Mitt. *Die Elektrolyse von Zinn-Zinklegierungen.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine geschmolzene *Sn-Zn-Legierung* der Elektrolyse unterworfen. Bei einer Legierung von 50 At.-% Sn u. 4—22,5 Amp. wandert Sn zur Anode, Zn mit der größeren Leitungskapazität zur Kathode. Der Effekt steigt mit der Stromdichte u. ist klein im Verhältnis zu dem bei niedrig schmelzenden Legierungen. Aus Verss. mit Sn-Zn-Legierungen von verschiedener Zus. geht hervor, daß die gleichatomigen den größten Effekt zeigen. (Monatshefte f. Chemie **45**. 379—83.) Lasch.

Robert Kremann und **Jakob Dellacher**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen.* IX. Mitt. *Die Elektrolyse von Zinn-Aluminium-Legierungen.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es wurde eine *Sn-Al-Legierung* von 58,5 At.-% = 86 Gew.-% Sn elektrolysiert. Es verschiebt sich Sn zur Anode, Al zur Kathode. Die Effekte steigen mit der Stromdichte u. sind relativ klein. Der Einfluß der Temp. ist sehr gering u. es muß an Eigenschaften der Legierungen liegen, daß die hoch schm. kleinere Effekte zeigen. Von Sn-Al-Legierungen von verschiedener Zus. zeigen die mit 50 At.-% Sn den größten Effekt. (Monatshefte f. Chemie **45**. 385—91. Graz, Univ.) Lasch.

Percy Lucock Robinson, **George Edward Stephenson** und **Henry Vincent Aird Briscoe**, *Bestimmung des Schmelzpunktes und Übergangspunktes von Kaliumbichromat.* Geschmolzenes $K_2Cr_2O_7$ krystallisiert unter erheblicher Kontraktion in braunroten Tafeln, die bei weiterer Abkühlung bei einer bestimmten Temp. plötzlich in ein lockeres orangefarbiges Pulver zerfallen. Vff. finden für den Umwandlungspunkt 236,8 ± 0,5°, für den F. 398,4 ± 0,5°. Die Abkühlungskurve des $Na_2Cr_2O_7$ zeigt zwischen 300° u. 70° keinen Haltepunkt. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 547—49. Newcastle, Univ.) Krüger.

B. Anorganische Chemie.

Edward Joseph Weeks, *Die Erzeugung von Antimonhydrid* (*Stibin*) *an einer Antimonkathode in alkalischer Lösung.* II. *Die Schwankung der prozentualen Aus-*

beute an Stibin mit der Temperatur des Elektrolyten und mit der Wasserstoffkonzentration (Aktivität) im Elektrolyten. (I. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **43.** 649; C. **1924.** II. 2740.) Aus den früher gemachten Beobachtungen werden Gesetzmäßigkeiten zwischen Temp., [H'] u. Ausbeute an *Stibin* aufgestellt. Es ergibt sich: $\gamma + 20 = c/T$, $\gamma = c_1 - c_2 \log [H]$, wenn γ die Ausbeute in %, T die absol. Temp. u. [H] die Wasserstoffionenkonz. im Elektrolyten bezeichnet. c, c_1 u. c_2 sind Konstanten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44.** 201—5. London, Battersea Grammar School.) Zander.

B. L. Vanzetti, *Über die Existenz der Alkaliorthoarsenite.* Vf. untersucht die B. von *Alkaliorthoarseniten* nach dem Schema:

$$As_2O_3 + 6NaOR = 2Na_3AsO_3 + 3R_2O \quad (R = \text{Alkyl}).$$

Wurde As_2O_3 zu methylalkoh. Na-Methylatlsg. zugesetzt, so trat beim Erwärmen schnell Lsg. ein (As_2O_3 ist in CH_3OH unl.); das gesuchte Orthoarsenit war jedoch nicht rein zu gewinnen, obgleich die Rk. offenbar hauptsächlich nach dem angegebenen Schema verlaufen war (Dimethyläther wurde nachgewiesen). Die mit $AgNO_3$ behandelte Arsenitlsg. ergab unl. Ag_3AsO_3. Bei Verss. mit K-Methylat erfolgte keine Krystallisation. (Gazz. chim. ital. **55.** 106—10.) Zander.

B. L. Vanzetti, *Die Einwirkung von Arsentrioxyd auf Alkalicarbonate.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Geschwindigkeit der Zers. von *Alkalicarbonaten* durch As_2O_3. Die Rk. verläuft bei genügend langer Dauer quantitativ nach der Gleichung: $3Me_2CO_3 + As_2O_3 = 2Me_3AsO_3 + 3CO_2$. (Gazz. chim. ital. **55.** 110 bis 118. Cagliari, Univ.) Zander.

A. Ungarelli, *Ein Nitroprussiat des zweiwertigen Eisens. Pentacyanhyponitritoferronatrium*, $[Fe(CN)_5NO]Na_4 + 9H_2O$, aus $[Fe(CN)_5H_2O]Na_3 + H_2O$ u. $Na_2N_2O_2$ in wss. Lsg., durch Methylalkohol als gelbe Nadeln gefällt. Die wss. Lsg. gibt mit Metallsalzen Ndd., u. zwar mit $Fe^{\cdot\cdot}$ grün, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ blau, $CuSO_4$ rot, $Co(NO_3)_2$ grün, $NiSO_4$ hellgrün, $AgNO_3$ gelblich; mit Essigsäure u. Mineralsäuren entstehen grüne Färbungen, die später in Blau übergehen. Na_2S ist ohne Einw. auf das Nitroprussiat. (Gazz. chim. ital. **55.** 118—27. Padua, Univ.) Zander.

Arrigo Mazzucchelli und **Angelina Vercillo**, *Über die Darstellung von intermetallischen Verbindungen auf nassem Wege.* (Vgl. Mazzucchelli u. Tonini, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **32.** II. 290; C. **1924.** I. 2771.) Die Abscheidung von *Legierungen* aus wss. Metallsalzlsgg. durch Metalle ist durch elektrolyt. Vorgänge zu erklären. Im Falle $SbCl_3$—CuCl—Cu verlaufen zwei Rkk. nebeneinander; Anode: $5Cu + 5\oplus = 5Cu^+$; Kathode: $2Cu^+ + Sb^{+++} - 5\oplus = SbCu_2$. Nach demselben Verf. werden noch einige andere Legierungen dargestellt. — *Cu_3Sn* (die Analysen ergeben hier, wie auch bei allen anderen intermetall. Verbb., nur angenäherte Werte), aus 8 g CuCl u. 33 g $SnCl_2, 2H_2O$ in 100 ccm halbgesättigter HCl unter Zusatz einiger Stücken Sn; es bildet sich sofort ein flockiger schwarzer Nd., der bis zum nächsten Tage graue Farbe annimmt. — *Sb_3Sn*, aus 24 g $SbCl_3$ u. 31 g $SnCl_2, 2H_2O$ in 100 ccm halbgesätt. HCl unter Zusatz von Sn, sofort schwarzer Nd., der beim Kochen nach einigen Stdn. grau wird; anscheinend fällt zuerst Sb, beim Kochen bildet sich dann die Legierung. — *As_2Cu_3*, aus HCl-Lsg. mit 8% CuCl u. 12% $AsCl_3$ unter Zusatz von Cu, grauschwarze Flocken, die nach dreitägigem Erhitzen auf 100° isoliert wurden. — *Te_3Cu_2*, aus 2,9 g TeO_2 u. 4,3 g $CuCl_2, 2H_2O$ in 100 ccm halbgesättigter HCl (+ Cu), nach 3 Tagen im Dampfbad isoliert; wahrscheinlicher ist die Annahme, daß hier ein Gemisch von TeCu (oder auch $TeCu_2$) u. Te vorliegt. — Bei der Einw. von $PbCl_2$ auf TeO_2 (+ Pb) wurde statt einer Legierung reines Te erhalten, da *PbTe* um ca. 0,48 Volt edler als Pb ist. — Beim Vermischen von Sb u. $BiCl_3$ oder Bi u. $SbCl_3$ in HCl-Lsg. bei 100° zeigte sich keine Einw. eines Metalles auf das Cl des anderen. Rk. fand erst bei der Anwendung

von wasserfreien fl. Chloriden statt. Anscheinend ist die Differenz der Affinität zwischen den beiden entgegengesetzten Systemen $Sb + BiCl_3 \rightleftharpoons Bi + SbCl_3$ ziemlich klein. Diese Unterss. sind noch nicht abgeschlossen. — *Cu_2Sb*, violett, aus Lsgg. mit 31% $SbCl_3$, 8% (oder 11—18%) CuCl (+ Cu) in halbgesätt. HCl, durch Kochen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **1.** 233—35. Rom, Univ.) Zander.

G. Spacu und **C. Creangă**, *Über die Doppelammine, die den Doppelsalzen aus der Klasse der Bromide entsprechen.* VIII. (VII. vgl. Bulet Societat di Ştiinte din Cluj **2.** 29; C. **1924.** I. 1650.) Vff. untersuchen die Ammine von Doppelbromiden eines Schwermetalles mit einem Erdalkali- oder Alkalimetall. Bei Einw. von wasserfreiem, mit Bzl. verd. *Pyridin* auf gepulvertes *$CuBr_2 \cdot 2NH_4Br \cdot 2H_2O$* bei gewöhnlicher Temp. entsteht die Verb. *$[Cu(Py)_6]Br_2, (NH_4Br)_2$*, die nur in einer Pyridinatmosphäre beständig ist u. an der Luft in das bis 100° stabile Diammin *$[CuPy_2]Br_2, (NH_4Br)_2$* übergeht. Bei Behandlung des letzteren mit einem Strom von trockenem *NH_3* wird das Pyridin gegen 6 Moll. NH_3 ausgetauscht, von denen 4 leicht abgegeben, 2 jedoch bis ca. 100° festgehalten werden. Verbb. analoger Zus. u. Eigenschaften geben *$CuBr_2 \cdot BrK$* u. *$CdBr_2 \cdot KBr \cdot H_2O$*; bei letzterem ist zur Herst. der Hexapyridinverbb. eine Verd. des Pyridins durch Bzl. zur Mäßigung der Rk. nicht erforderlich. *$HgBr_2 \cdot KBr \cdot H_2O$* nimmt nur 2 Moll. NH_3 oder Pyridin auf. *$CdBr_2 \cdot BaBr_2$* gibt kein Ammoniakat, aber Verbb. mit 2 u. 6 Moll. Pyridin bezw. 2 Moll. *Anilin.* Es wurden folgende Ammine erhalten: *$[CuPy_6]Br_2(NH_4Br)_2$*. 1—2 g $CuBr_2 \cdot 2NH_4Br \cdot 2H_2O$ werden unter Schütteln mit einer Lsg. von 5 ccm Pyridin in 50 ccm Bzl. versetzt, nach 12 Stdn. abgesaugt u. auf einem Tonteller in einer Pyridinatmosphäre über P_2O_5 getrocknet; nach Pyridin riechendes, dunkelblaues Pulver; unl. in organ. Lösungsmm.; in W. mit blauer Farbe l. *$[CuPy_2]Br_2(NH_4Br)_2$* entsteht aus dem Hexammin durch 24-std. Liegen an der Luft; olivgrünes, bis 100° an der Luft beständiges Pulver; l. in W., wl. in A., Ä., Chlf. *$[Cu(NH_3)_6]Br_2(NH_4Br)_2$* durch 2-std. Einw. eines lebhaften NH_3-Stromes auf die Dipyridinverb.; hellblaues Pulver, das an der Luft NH_3 abgibt; l. in W., fast unl. in organ. Lösungsmm. *$[Cu(NH_3)_2]Br_2(NH_4Br)_2$* aus dem vorigen durch 6—8-std. Erhitzen auf 70—80°; olivgrün; bis 100° beständig; ll. in h. W.; in anderen Lösungsmm. wl. *$[CuPy_6]Br_2(KBr)$*, *$[CuPy_2]Br_2(KBr)$*, *$[Cu(NH_3)_6]Br_2KBr$* u. *$[Cu(NH_3)_2]Br_2 \cdot KBr$* gleichen in Aussehen u. Eigenschaften völlig den entsprechenden Verbb. des $CuBr_2 \cdot 2NH_4Br \cdot 2H_2O$; zur Herst. der Hexapyridinverbb. muß jedoch ½ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt werden. *$[CdPy_6]Br_2(KBr)$* durch Einw. von wasserfreiem Pyridin auf $CdBr_2 \cdot KBr \cdot H_2O$ bei gewöhnlicher Temp.; weißes, an der Luft unbeständiges, nach Pyridin riechendes Pulver; l. in h. W., A. u. Aceton; kann in der üblichen Weise in *$[CdPy]Br_2(KBr)$*, *$[Cd(NH_3)]_6Br_2(KBr)$* u. *$[Cd(NH_3)_2]Br_2KBr$* übergeführt werden, die in ihren Eigenschaften den anderen Amminen vom gleichen Typus entsprechen. *$[HgPy_2]Br_2(KBr)$* mittels verd. Pyridin in der Kälte; weiß, ziemlich luftbeständig; l. in h. W., A., Pyridin u. Aceton. *$[Hg(NH_3)_2]Br_2(KBr)$*, weiß, wenig beständig; nur in Säuren unter Zers. l. *$[CdBr_2]\left[\begin{matrix} Py_6 \\ Ba(H_2O)_2 \end{matrix}\right]$* u. *$[CdBr_2]\left[\begin{matrix} Py_2 \\ Ba(H_2O)_2 \end{matrix}\right]$*; weiße Pulver; Darst. u. Eigenschaften wie gewöhnlich. *$[CdBr_2]\left[\begin{matrix} An_2 \\ Ba(H_2O)_2 \end{matrix}\right]$* durch 2-std. Kochen von 2 g gepulvertem $CdBr_2 \cdot BaBr_2 \cdot 4H_2O$ mit 30 ccm trockenem Anilin, Absaugen, Waschen mit Bzl. u. Trocknen über P_2O_5. Weiß, luftbeständig; l. in W. u. A., unl. in Chlf. u. Pyridin.

Wegen der Leichtigkeit, mit der sich die Ammine der Doppelbromide unter Austritt von W. bilden, schließen Vff., daß der Eintritt der Basenmoll. keine Änderung der molekularen Konfiguration bewirkt, die Doppelbromide die W.-Moll. also an derselben Stelle wie die Amminmoll. enthalten nach dem Schema $[Me^{II}(H_2O)_x]Br_2(Me^{I}Br)_y$. (Bulet. Societ. di Ştiinte din Cluj **2.** 244—78.) Krüger.

G. Spacu und **L. Caton**, *Über die Ammine der Doppelsalze.* IX. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen NH_3- u. *Pyridin*verbb. verschiedener wasserfreier Doppelchloride eines Schwermetalls mit einem Alkalimetall her u. fassen die Ergebnisse dieser u. der früheren Mitteilung betreffs Darst., Konst. u. Eigenschaften der erhaltenen Verbb. zusammen. Bei Einw. von trockenem NH_3 auf die Doppelchloride bei gewöhnlicher Temp. entstehen stets Hexammine, u. zwar mit ziemlich gleicher Leichtigkeit. Dagegen führt die Rk. mit Pyridin nur zu Dipyridinverbb. u. verläuft mit sehr verschiedener Geschwindigkeit; manchmal können die Doppelchloride direkt mit k. trockenem Pyridin behandelt werden, zuweilen muß die Umsetzung durch Verd. des Pyridins mit Bzl. gemäßigt, zuweilen durch Kochen beschleunigt werden; statt Bzl. kann in Ausnahmefällen auch A. zum Verd. benutzt werden. Den entstandenen Doppelamminen werden die Formeln $\left[Me''(NH_3)_6\right]\begin{smallmatrix}Cl_2\\(ClMe')_n\end{smallmatrix}$, $\left[Me''\begin{smallmatrix}Cl_{(n+2)}\\Py_2\end{smallmatrix}\right]Me'_n$ oder $\left[Me''Py_2\right]\begin{smallmatrix}(Cl\,Me')_n\\Cl_2\end{smallmatrix}$ u. $\left[Me''(H_2O)_n\right]\begin{smallmatrix}(ClMe')_n\\Cl_2\end{smallmatrix}$ zuerteilt. Es sind weiße, krystalline, an der Luft im allgemeinen wenig beständige Pulver, die in organ. Lösungsmm. unl. sind u. von W. u. Säuren zers. werden. Es wurden dargestellt: $[CdPy_2]Cl_2(NH_4Cl)$, $[CdPy_2]Cl_2(KCl)$, $[ZnCl_4Py_2]K_2$, $[ZnCl_4Py_2](NH_4)_2$, $[ZnPy_2]Cl_2(NH_4Cl)$, $[Cd(NH_3)_6]Cl_2(NH_4Cl)$, $[Cd(NH_3)_6]Cl_2(KCl)$ u. $[Zn(NH_3)_6]Cl_2(KCl)_2$. (Bulet. Societ. de Ştiinte din Cluj 2. 306—31.) Krüger.

G. Spacu und **L. Caton**, *Über die Ammine der Doppelsalze.* X. (IX. vgl. vorst. Ref.) Es werden NH_3-, *Pyridin*- u. *Anilinverbb.* von Doppelchloriden eines Schwermetalls u. eines Erdalkalimetalls oder zweier Schwermetalle nach den früher angegebenen Methoden dargestellt. Die Doppelammine sind krystalline, an der Luft mehr oder minder beständige Pulver, die in den meisten organ. Lösungsmm. unl. sind, u. von W. unter Hydrolyse, von Säuren unter Zers. gel. werden. $[BaCl_2]\cdot[Cd(NH_3)_6]_2$ weiß, geht an der Luft in ein Tetrammin über. $[CdCl_6]\begin{smallmatrix}[MnPy_4]\\[CdPy_2]\end{smallmatrix}$ weiß. $[CdCl_6]\begin{smallmatrix}[MnAn_4]\\[CdAn_2]\end{smallmatrix}$. Man läßt auf 1 g $MnCl_2\cdot 2CdCl_2\cdot 12H_2O$ eine Mischung von 5 ccm Anilin, 5 ccm A. u. 40 ccm Bzl. 36 Stdn. in der Kälte einwirken u. trocknet nach dem Absaugen u. Waschen mit Bzl. über P_2O_5. Weiß; ziemlich luftbeständig, aber lichtempfindlich; wl. in k. W., l. in A., besonders beim Kochen, wl. in Aceton, unl. in Bzl. $[HgCl_4][MnPy_4]$ weiß, ll. in k. Pyridin u. k. A., sonst unl., ziemlich luftbeständig. $[HgCl_4][MnAn_4]\cdot 4H_2O$ entsteht als weißer Nd. beim Mischen einer Lsg. von 100 ccm Anilin in 10 ccm A. mit einer Lsg. von 2 g $MnCl_2\cdot HgCl_2\cdot 4H_2O$ in 10 ccm A. Glänzende Blättchen, l. in k. A. u. Aceton, luftbeständig, lichtempfindlich. $[HgCl_4][CoAn_4]$, Darst. wie bei der Mn-Verb. Blaue Blättchen, in h. W. mit roter Farbe l., l. in k. A. u. Aceton; ziemlich luftbeständig; lichtempfindlich. $[HgCl_4]Ni\begin{smallmatrix}An_5\\H_2O\end{smallmatrix}\cdot 2H_2O$. Eine Lsg. von 1 g $NiCl_2\cdot HgCl_2\cdot 4H_2O$ in 5 ccm A. wird in kleinen Portionen zu einer Lsg. 5 ccm Anilin u. 5 ccm Anilin in 100 ccm Bzl. zugefügt u. $1^1/_2$ Stdn. auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nilgrünes Pulver, nicht unzers. l., ziemlich luftbeständig, verliert bei vorsichtigem Erhitzen zuerst W. unter Gelbfärbung, dann erfolgt Zers. Es gelang dem Vf., außer dem bekannten Diammin des $MnCl_2\cdot 4H_2O$ auch das sehr unbeständige Tetrammin $[MnPy_4]Cl_2$ herzustellen.

Die angegebenen Strukturformeln der Doppelammine wurden aus ihrer Farbe u. der Koordinationszahl der Metalle in den einfachen Amminen hergeleitet. Vff. nehmen an, daß bei dem ganzen oder teilweisen Ersatz der W.-Moll. der Doppelchloride durch NH_3, Pyridin oder Anilin keine Änderung der molekularen Konfiguration eintritt u. erteilen daher den Salzen die Formeln $[BaCl_6][Cd(H_2O)_2]_2H_2O$;

$[CdCl_6]\begin{matrix}[Mn(H_2O)_6]\\[Cd(H_2O)_6]\end{matrix}$; $[HgCl_4][Mn(H_2O)_4]$; $[HgCl_4][Co(H_2O)_4]$; $[HgCl_4][Ni(H_2O)_4]$. (Bulet. Societ. di Ştiinte din Cluj 2. 332—53. Cluj, Univ.) Krüger.

D. Organische Chemie.

Mario Amadori, *meso-Weinsäurehydrat.* Krystallograph. Unterss. des *meso-Weinsäurehydrats*, $C_4H_6O_6 \cdot H_2O$; triklin, pinacoid. a : b : c = 1,5461 : 1 : 1,2051; $\alpha = 83^0 13'$, $\beta = 90^0 24'$, $\gamma = 104^0 42'$. Größte u. kleinste Refraktion: $n = 1,554$, $n' = 1,478$; Doppelbrechung $n - n' = 0,076$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 244—46. Padua, Univ.) Zander.

P. Leone, *Über Organometallverbindungen des Aluminiums.* III. *Einwirkung von Ammoniak und Aminen.* (Vgl. S. 2067.) NH_3 u. primäre u. sekundäre *Amine* reagieren mit den *Organometallverbb. des Al* unter B. der entsprechenden KW-stoffe, während der Stickstoff direkt an das Metall tritt. Der Einfachheit halber wird das Gemisch der Verbb. AlR_2J u. $AlRJ_2$ mit $Al_2R_3J_3$ bezeichnet. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

$$Al_2R_3J_3 + 3NH_3 = 3RH + Al_2J_3(NH_2)_3,$$
$$Al_2R_3J_3 + 3NH_2R' = 3RH + Al_2J_3(NHR')_3,$$
$$Al_2R_3J_3 + 3NHR'R'' = 3RH + Al_2J_3(NR'R'')_3.$$

Mit aliphat. Aminen u. NH_3 verlaufen die Rkk. glatt, mit primären aromat. Aminen unvollständig, mit sekundären aromat. Aminen gar nicht. Tertiäre Amine verhalten sich indifferent. Die erhaltenen Prodd. bestehen aus farblosen winzigen Krystallen, sie verlieren an der Luft leicht NH_3 oder Amin, mit W. erfolgt sofort Zers.

$$Al_2J_3(NH_2)_3 + 3H_2O = 2NH_3 + Al_2J_3(OH)_3.$$

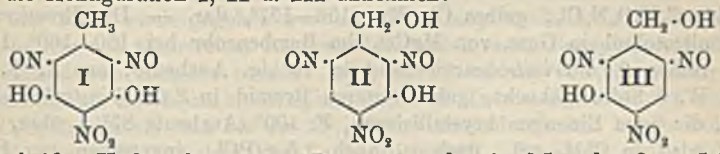
Je nachdem in Ä. oder Bzl. gearbeitet wurde, enthielten die Verbb. 1 Mol. Krystallätheroder Krystallbenzol, das bei 130° noch nicht abgegeben ist.

Versuche. In die äth. Lsg. von *Äthyl-Al-Jodid* eingeleitetes NH_3 wird vollständig absorbiert, während C_2H_6 in Freiheit gesetzt wird; gleichzeitig scheidet sich ein voluminöser Nd. von $Al_2(NH_2)_3J_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ ab, der bei 120° getrocknet wurde. Bei 130° erfolgte Zers. unter Abscheidung von J u. Braunfärbung. — Die in benzol. Lsg. erhaltene Verb. enthielt statt $(C_2H_5)_2O$ 1 Mol. C_6H_6. — Mit *Propyl-Al-Jodid* in *Äthylamin* wurde entsprechend $Al_2(NHC_2H_5)_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, mit *Dimethylamin* wurde $Al_2[N(CH_3)_2]_3J_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, wl. in Bzl. u. Ä., erhalten. An der Luft erfolgte Zers. unter Abscheidung von Äthylamin bezw. Dimethylamin. — Zwischen Äthyl-Al-Jodid u. *Anilin* findet in der Kälte keine Rk. statt; beim Erwärmen entwickelt sich C_2H_6 unter Abscheidung einer krystallin. M. von $Al_2(C_6H_5NH)_3J_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, l. in Ä. u. Bzl., mit W. erfolgt Zers. unter Abscheidung von Anilin. — N-Äthylanilin tritt mit Äthyl-Al-Jodid nicht in Rk.. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 229 bis 232.) Zander.

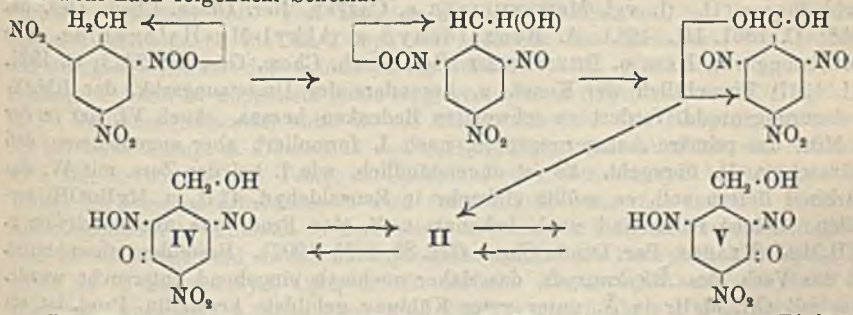
G. Rossi und **C. Bocchi**, *Kolloide Organoquecksilberverbindungen.* Genau wie beim Acetanilid (vgl. Rossi, Gazz. chim. ital. **52**. I. 189; C. **1922**. III. 763) geben auch beim *o-Acettoluidid* nur diejenigen Organoquecksilberverbb. kolloidale wss. Lsgg., die mehr als 2 Hg-Substituenten im Mol. enthalten. — *Tetraacetat des Tetrahydroxymercuri-o-acettoluidids*, $C_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)^1 \cdot (CH_3)^2 \cdot (HgCOOCH_3)_4$, aus 1,49 g *o-Acettoluidid* u. 12,72 g Hg-Acetat, durch Erhitzen im Ölbad auf 100°, später auf 135 u. 160—166° (Entweichen von Essigsäure), gibt mit W. kolloidale Lsg., die bei 100° koaguliert, durch Aceton fällbar, nach dem Trocknen durchscheinende gelbliche M. — *Triacetat des Trihydroxymercuri-o-acettoluidids*, $C_6H \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3)^1 \cdot (CH_3)^2 \cdot (HgCOOCH_3)_3$ (die 3 Hg-Substituenten wahrscheinlich in 3, 4 u. 6), aus 1,49 g o-Acettoluidid u. 9,54 g Hg-Acetat, gibt mit W. kolloidale Lg., die bei 100° nicht koaguliert, durch Aceton als krystallin. M. fällbar. — Das Diacetat des Dihydroxymercuri-

o-acettoluidids (vgl. Schrauth u. Schoeller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2808; C. **1912**. II. 1626) gibt mit W. keine kolloidale Lsg. (Gazz. chim. ital. **55**. 93—96. Bologna, Univ.) Zander.

G. Schultz und **K. L. Ganguly**, *Über die chemische Einwirkung des Lichtes auf Polynitrotoluole.* Durch die Einw. von Sonnenlicht oder ultravioletten Strahlen auf *2,4,6-Trinitrotoluol* wird ein über 280° schm. Gemisch von Isomeren von *o*- u. *p*-Chinonoximderivv. gebildet, deren Trennung auf Grund verschiedener Löslichkeit möglich ist. Beide Verbb. sind tautomer u. haben nach der Mol.-Gew.-Best. (Rast) u. Analyse (Pregl) die Zus. $C_7H_5O_6N_3$, das Endprod. der Belichtung ist in jeder Atmosphäre (O_2, N_2, H_2 oder Vakuum) stets das gleiche, was die Auffassung des Vorgangs als *Photomerisation* bestätigt. Das aus beiden Isomeren gebildete, in W. unl. Acetat hat die Formel $C_{11}H_9O_8N_3 = C_7H_3O_4N_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. — Nach den bekannten Erscheinungen der Wanderung des Sauerstoffatoms der Nitrogruppe in *o*-nitroaromat. Verbb. durch Belichtung, müssen 2 O-Atome der in 2,6-Stellung befindlichen Nitrogruppen ihren Platz gewechselt haben. Die beiden Tautomeren können die Konfiguration I, II u. III annehmen:



Die beiden Hydroxylgruppen müssen entweder in 3,5- oder 3- u. 5-Stellung oder in der Seitenkette entstehen. Verb. I kommt jedoch auf Grund früherer Erfahrungen mit Nitrodinitrosoorcinen nicht in Betracht. Sehr wahrscheinlich ist, daß beide Tautomere Chinonoxime sind u. daß das Hauptprod. der Belichtung das acetonlösliche, braune *p*-Chinonoxim u. das andere *o*-Chinonoxim ist. Die Rk. verläuft wohl nach folgendem Schema:



Die Photomerisation von *2,6-Dinitrotoluol* führt wahrscheinlich zu *Dinitroso-2,6-oxy-4-benzylalkohol.* *p*-ständige Nitrogruppen treten nicht nur in Rk. ein; sie hindern auch die Reaktionsfähigkeit der anderen Nitrogruppen. — *2,4-Dinitrotoluol* verändert sich fast gar nicht, nur eine oberflächliche Gelbfärbung tritt ein. — *p-Nitrotoluol* wird überhaupt nicht verändert. — *4-Nitro-2-nitroso-1-oxymethyl-5,6-benzochinon-6-oxim*, $C_7H_5O_6N_3$ (IV), F. oberhalb 280°, roter Farbstoff, unl. in Bzl., Ä. — *4-Nitro-2-nitroso-1-oxymethyl-3,6-benzochinon-6-oxim*, $C_7H_5O_6N_3$ (V), ll. in k. W. u. Aceton, unl. in Bzl. u. Ä. — *4-Nitro-2,6-dinitroso-3-acetyloxybenzylacetat*, $C_{11}H_9O_8N_3$, konnte nicht umkrystallisiert werden u. wurde mehrmals aus Essigsäureanhydrid umgelöst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 702—8. München, Techn. Hochsch.) Horst.

K. L. Ganguly, *Über das Halogenieren des 2,4,6-Trinitrotoluols.* Die Chlorierung des *2,4,6-Trinitrotoluols* mit einem Gemisch von PCl_5 u. J im Bombenrohr bei 150

bis 160° (16 Stdn.) führt zu einem Öl, das bei 2 mm im Vakuum fraktioniert, ein Gemisch verschieden chlorierter Verbb. darstellt. Es konnten festgestellt werden: *2,4,6-Trinitrobenzotrichlorid* (Kp.$_2$ 156—157°), *2,4,6-Trinitrobenzylchlorid* (F. 85°), *Pentachlorbenzylchlorid* (F. 103°), *2,3,4-Trichlor-6-nitrobenzylchlorid* (F. 122°), unverändertes Ausgangsmaterial. Die erste Verb. bildet das Hauptprod., die beiden letzt genannten entstehen nur spurenweise. — Die Chlorierung erfolgt nicht direkt durch PCl_5, sondern durch JCl_3, u. da Halogen erst in die Seitenkette eintritt, später erst, wenn aller Wasserstoff dort ersetzt ist, in den Kern, ist das Hauptprod. 2,4,6-Trinitrobenzotrichlorid, hingegen 2,4,6-Trinitrobenzylchlorid ein Zwischenprod. u. vermutlich *2,4,6-Trinitrobenzalchlorid* auch ein Zwischenprod, das aber nicht einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Pentachlorbenzylchlorid entsteht in einer Nebenrk., bei der 3 Moll. HNO_3 abgespalten werden u. 6 Atome Cl eingeführt werden. — *Pentachlorbenzylchlorid*, $C_7H_2Cl_6$, farblose Krystalle aus dem Destillat, Kp.$_2$ 133—165°. — *2,3,4-Trichlor-6-nitrobenzylchlorid*, $C_7H_3O_2NCl_4$, Nadeln aus A., F. 127°. — *2,4,6-Trinitrobenzylchlorid*, $C_7H_4O_6N_3Cl$, F. 85°, entsteht bei dieser Chlorierung nur in geringer Menge. — Die Fraktion von 156—157° ist rein u. stellt *2,4,6-Trinitrobenzotrichlorid*, $C_7H_3O_6N_3Cl_3$, gelbes Öl, Kp.$_2$ 156—157°, dar. — Die *Bromierung* von 2,4,6-Trinitrotoluol in Ggw. von $MgCO_3$ im Bombenrohr bei 150—160° (15 Stdn.) lieferte reines *2,4,6-Trinitrobenzylbromid* in 70%ig. Ausbeute, aus A. F. 65°. — Mit 1 l W. 5 Stdn. gekocht, geht letzteres Bromid in *2,4,6-Trinitrobenzylalkohol*, Nadeln, die beim Einengen krystallisieren, F. 100° (Ausbeute 87%), über. — Der Alkohol wird in Chlf. gel., nach u. nach 1,5 g PCl_5 eingetragen, am Rückfluß 10 Min. gekocht, Reaktionsprod. in W. gegossen, ausgeschiedenes Öl mit W. gewaschen. Rückstand aus A. umkrystallisiert, F. 85°, *2,4,6-Trinitrobenzylchlorid*, u. ist somit auf letzterem Wege bequemer darstellbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 708—12. München, Techn. Hochsch.) Horst.

Jakob Meisenheimer, *Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen.* II. (I. vgl. Meisenheimer u. Casper, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1655; C. **1921**. III. 468.) A. Benzaldehyd u. Alkyl-Mg-Halogenide. Die Auffassung von Hess u. Rheinboldt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2043; C. **1921**. III. 1347) hinsichtlich der Konst. u. besonders der Umsetzungsrkk. der RMgX-Anlagerungsprodd. fordert zu schwersten Bedenken heraus. Auch Vf. hat in der 1. Mitt. das primäre Anlagerungsprod. nach I. formuliert, aber angenommen, daß es rasch in II. übergeht. Es ist unverständlich, wie I. bei der Zers. mit W. das Carbinol liefern soll, es müßte vielmehr in Benzaldehyd, C_7H_6 u. MgBr(OH) zerfallen. Solche Fälle sind auch bekannt, z. B. das Prod. aus Acetomesitylen u. C_2H_5MgJ (Klages, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2635 [1902]). Besonders charakterist. ist das Verh. des *Äthylenoxyds*, das daher nochmals eingehend untersucht wurde. Das mit C_2H_5MgBr in Ä. unter guter Kühlung gebildete krystallin. Prod. ist als *Äthylmagnesiumbromidäthylenoxyd*, C_2H_5MgBr, C_2H_4O, zu bezeichnen u. enthält Ä., der an der Luft schnell bis auf $^1/_4$ Mol., im Hochvakuum völlig abgegeben wird. Auch im gewöhnlichen Vakuum wird das Prod. ätherfrei, aber durch Spuren W. gleichzeitig in *Hydroxymagnesiumbromidäthylenoxyd*, $MgBr(OH), C_2H_4O$, umgewandelt. Beide Prodd. enthalten die Komponenten noch unverändert, denn sie werden von W. zu C_2H_6 (nur bei ersterem), MgBr(OH) u. C_2H_4O zers., welch letzteres sich mit MgBr(OH) allmählich zu Äthylenbromhydrin umsetzt. Erwärmt man jedoch das primäre Prod. nach Abdest. des Ä. auf dem Wasserbad, so bildet sich unter heftiger Rk. ein Prod. von zwar gleicher Zus., das aber bei der Zers. mit W. in sehr guter Ausbeute *n-Butylalkohol* liefert u. daher als *n-Butoxymagnesiumbromid*, $C_4H_9O \cdot MgBr$, anzusehen ist. In diesem Falle lassen sich also beide Typen, I. u II., realisieren. Die neue C—C-Bindung tritt demnach nicht erst im Augenblick der Zers. mit W. ein, sondern hat sich schon vorher vollzogen.

Die Auffassung von Hess u. Rheinboldt versagt auch für die Erklärung der Einw. von Alkyl-MgX auf *Benzaldehyd*. Vf. hat nämlich festgestellt, daß mit überschüssigem Reagens kein *Benzylalkohol*, sondern in sehr guter Ausbeute *Äthylphenylcarbinol* (durch wenig Phenylpropylen verunreinigt) entsteht. Die Erklärung der Benzylalkoholentstehung gelang erst nach Auffindung eines geeigneten Verf. zur Best. des Benzylalkohols neben Phenyläthylcarbinol; denn die fraktionierte Dest. täuscht viel zu hohe Ausbeuten an Benzylalkohol vor. Das Gemisch wird in konz. äth. Lsg. mit p-Nitrobenzoylchlorid 16 Stdn. gekocht, wodurch der Benzylalkohol in *p-Nitrobenzoesäurebenzylester*, dagegen das Carbinol zum größten Teil in *1-Phenyl-1-chlorpropan*, $C_9H_{11}Cl$, übergeführt wird gemäß der Rk.:

$$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 + NO_2\cdot C_6H_4\cdot COCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot C_2H_5 + NO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H.$$

Bei der Vakuumdest. hinterbleibt nach Übergang der flüchtigen Anteile ein Gemisch von viel Benzylester u. wenig Carbinolester, aus dem ersterer als schwerer l. mit Ä. herauskrystallisiert werden kann. — Die zahlreichen Verss. mit C_2H_5MgBr bezw. C_2H_5MgJ u. Benzaldehyd, u. zwar sowohl in Ä. als nach Verjagung des Ä. in Bzl. als auch mit direkt in Bzl. hergestelltem ätherfreien Grignardreagens, können hier nicht wiedergegeben werden. Die Hauptergebnisse sind folgende: In Bzl., besonders mit ätherfreiem Reagens, bildet sich mehr Benzylalkohol als in Ä., bei Überschuß von Reagens entsteht kein, bei Überschuß von Benzaldehyd mehr Benzylalkohol als mit äquimol. Mengen. Während Hess u. Rheinboldt mit ätherfreiem C_2H_5MgJ in sd. Bzl. bis zu 75% Benzylalkohol erhalten haben wollen, erreichte Vf. bei dem gleichen Vers. noch nicht 30%. Dagegen stellte Vf. die B. von Benzylalkohol auch in der Kälte fest, selbst bei Verwendung äquimol. Mengen in Ä., während nach Hess u. Rheinboldt unter diesen Umständen nur das

I. $C_6H_5\cdot CHO\cdots\cdots MgBrC_2H_5$

II. $(C_6H_5)(C_2H_5)CH\cdot O\cdot MgBr$

III. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot MgBr$

IV. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CHO \\ C_6H_5\cdot CHO \end{matrix}\!\!>\!\!MgBrC_2H_5$

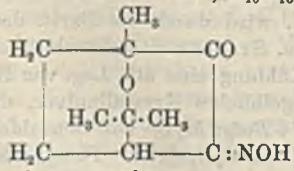
Carbinol entstehen soll. Von ziemlich geringem Einfluß auf die Benzylalkoholausbeute ist demnach die Rk.-Temp., von größerem das Lösungsm., von größtem das Mengenverhältnis der beiden Komponenten. — Vf. gibt dazu folgende Erklärung: I. kann in doppeltem Sinne reagieren, erstens (Hauptrk.) unter Umlagerung in II., zweitens (Nebenrk.) unter B. von III. u. Äthylen. Die Hauptrk. verläuft in Ä., bei tiefer Temp. u. Überschuß von C_2H_5MgX fast ausschließlich, die Nebenrk. wird durch Bzl., höhere Temp. u. Überschuß von Benzaldehyd begünstigt. Die Wrkg. des letzteren Überschusses wird verständlich, wenn man neben I. noch das Additionsprod. IV. annimmt, in dem beide Ä.-Moll. der Grignardverb. durch Benzaldehyd verdrängt sind u. das die eigentliche Quelle der Benzylalkoholbildung ist, indem es in Benzaldehyd, C_2H_4 u. III. zerfällt. Damit wird auch die Rolle des Lösungsm. verständlich, denn ätherfreies Reagens wird leichter 2 Moll. Benzaldehyd addieren als das Diätherat. Die Formel IV. wird durch die Darst. des folgenden Prod. gestützt: Läßt man zu nach Ahrens u. Stapler (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3264 [1905]) in Ä. bereitetem $MgBr_2$ unter Kühlung eine äth. Lsg. von Benzaldehyd fließen, so bildet sich *$MgBr_2$,2 $C_6H_5\cdot CHO$*, gelbliches Krystallpulver, das größtenteils bei 153—155° schm. — Bei Einw. von *i-Butyl-MgBr* auf Benzaldehyd ist die Ausbeute an Benzylalkohol stets höher als mit C_2H_5MgBr. *Phenyl-i-butylcarbinol* gibt mit p-Nitrobenzoylchlorid analog (vgl. oben) *1-Phenyl-1-chlor-3-methylbutan*, $C_{11}H_{15}Cl$. — Das der B. des Benzylalkohols entsprechende Alkylen tritt übrigens nur teilweise, manchmal gar nicht, in freier Form auf, wahrscheinlich wird es weiter verändert.

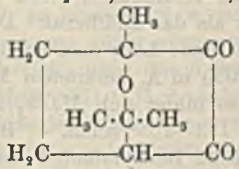
Nebenverss. ergaben noch folgendes: Die frühere Annahme, daß die Verbb. Alkyl-O-MgX 2 Moll. Ä. enthalten, ist dahin zu berichtigen, daß in ihnen das Mg meist koordinativ dreiwertig ist. Die aus Phenyläthylcarbinol u. C_2H_5MgJ dar-

gestellte Verb. entspricht der Formel $C_9H_{11}O \cdot MgJ, (C_2H_5)_2O$, annähernd auch die ebenso aus Benzaldehyd gewonnene, doch enthält letztere stets Benzaldehyd u. etwas Benzylalkohol. — Aus Aceton u. C_2H_5MgBr bildet sich kein i-Propylalkohol. — Aus Propionaldehyd u. C_6H_5MgBr entsteht außer etwas Phenylpropylen nur Phenyläthylcarbinol. — $(C_6H_5)(C_2H_5)CH \cdot O \cdot MgBr$ spaltet in sd. Bzl. kein C_2H_4 ab. (Vgl. zu diesen Verss. Rheinboldt u. Roleff, S. 57.)

B. Zimtaldehyd u. Alkyl-Mg-Halogenide. Die Angaben von Hess u. Wustrow (Liebigs Ann. **437**. 256; C. **1924**. II. 324) kann Vf. nicht bestätigen. Mit C_2H_5MgBr wurde beim Arbeiten in verdünnterer Lsg. die Hauptmenge des primären Rk.-Prod. in farblosen Krystallen der Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot C_2H_5 + (C_2H_5)_2O$ erhalten. Der Ä. wird im Vakuum bei 65° abgegeben, gleichzeitig erfolgt weitere Zers., aber keineswegs unter quantitativer Abspaltung von C_2H_4, denn der Trocknungsrückstand liefert ganz andere Analysenwerte u. beim Zerlegen mit W. noch reichlich 1-Phenylpentadien-(1,3). Red. des Zimtaldehyds findet zweifellos statt, aber innerhalb derselben Grenzen wie die des Benzaldehyds. — Das primäre Prod. mit i-Butyl MgBr ist in Ä. l., mit PAe. fällbar, nicht krystallisierbar u. sehr wahrscheinlich ident. mit dem aus i-Butylstyrylcarbinol (dessen *p-Nitrobenzoesäureester*, $C_{20}H_{21}O_4N$, bildet gelbliche Schuppen, F. 103—104°) u. Alkyl-MgBr erhältlichen $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot C_4H_9$. Es zerfällt mit sd. Ä. keineswegs quantitativ in i-Butylen u. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot MgBr$, sondern gibt ein Prod., das bei der Zers. mit W. außer wenig *Zimtalkohol* hauptsächlich i-Butylstyrylcarbinol liefert. Auch hier wird die Red. durch überschüssigen Aldehyd begünstigt, durch überschüssiges Grignardreagens verhindert. Daß Hess u. Wustrow auf Zusatz von CH_3COCl unmittelbar nach Zusammengeben von Aldehyd u. i-Butyl-MgCl 30% Aldehyd zurückerhalten haben, ist kein Beweis für die Nichtidentität des primären Anlagerungsprod. mit $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgCl) \cdot C_4H_9$, sondern einfach so zu erklären, daß erst 70% Aldehyd zu letzterem Prod. umgesetzt waren, der Rest entweder noch unverändert oder in Form von $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO \cdots MgClC_4H_9$ vorlag, welch letzteres mit W. den Aldehyd zurückliefert. (Liebigs Ann. **442**. 180—210. Greifswald u. Tübingen, Univ.) Lindenbaum.

Guido Cusmano, *Über das Ketocineol.* (V. Mitteilung.) (IV. vgl. Gazz. chim. ital. **49**. I. 141; C. **1919**. III. 757.) *i-Nitrosoketocineol*, $C_{10}H_{15}O_3N \cdot H_2O$ (I.), aus *Ketocineol* durch Einw. von Äthylnitrit u. a) Na, b) gasförmigem HCl in äth. Lsg. Nach a) ist die Ausbeute gering, ein Teil Ketocineol bleibt unverändert, ein Teil wird zum Alkohol red. Nach b) ist die Ausbeute gut (8 g I aus 10 g Ketocineol); I enthält ein Mol. W., F. ca. 90°, nach dem Trocknen 132°, zl. in A., Ä. u. h. W., bildet mit den festen Alkalien Salze, die durch CO_2 zers. werden. — *Diketocineoloximphenylhydrazon*, $C_{16}H_{21}N_3O$, aus vorigem mit Phenylhydrazin, hellgelbe Krystalle; F. 186°. — *Diketocineoldioxim*, $C_{10}H_{16}O_3N_2$, aus I u. NH_2OH, wl. in A., F. 195°

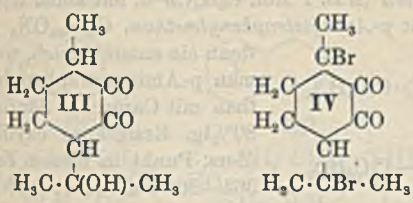
I 

II 

(Zers.). Daneben entsteht eine isomere Verb., F. ca. 160°, welche dann wieder fest wird u. bei 195° (Zers.) schmilzt. Sie ist also in das Dioxim übergegangen. — *Dioximanhydrid* (Furazon), $C_{10}H_{14}O_2N_2$, aus dem Dioxim in äth. Lsg. durch Einw. von nitrosen Gasen, rhomb. Nadeln, F. 89°. — *Diketocineol*, $C_{10}H_{14}O_3 \cdot H_2O$ (II), aus I u. $NaHSO_3$ in Eg.-Lsg. u. Zers. des Reaktionsprod. mit HCl oder verd. H_2SO_4, verliert sein Krystallwasser bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 im Vakuum u. wird dann gelb; das wasserfreie Prod. zieht schnell W. an, ist ll. in W., A. u. Ä.,

red. Fehlingsche Lsg. nicht, gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Cineolsäure*, aus II durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei 50—60°. (Gazz. chim. ital. **53**. 195—200. 1923.) Zan.

G. Cusmano und **G. Massa**, *Die Beziehungen zwischen dem Diketocineol und dem Buccocampher.* (VI. Mitteilung *in der Cineolgruppe.*) (V. vgl. vorst. Ref.) Durch den Eintritt einer zweiten Ketogruppe in das Ketocineol wird die Stabilität herabgesetzt. Während sich Ketocineol gegen nascierenden H_2 indifferent verhält, addiert *Diketocineol* (II) schnell H_2 an die Brücke unter Übergang in *8-Oxybuccocampher* (III). Letzterer zers. sich leicht in *1-Methyl-2,3-diketohexamethylen* u. Aceton. Gleichzeitig bildet sich *1-Methyl-2-oxycyclopentan-2-carbonsäure*, anscheinend durch eine der Benzilsäureumlagerung ähnliche Umlagerung. Durch Einw. von trockenem HBr auf II entsteht *Dibrombuccocampher* (IV), daraus nach Elimination der beiden Br-Atome *Buccocampher*.



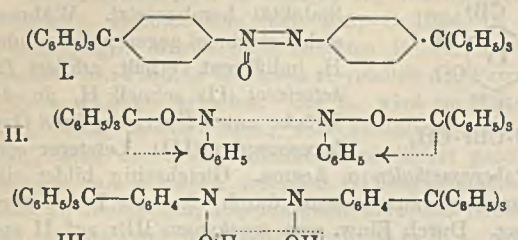
Versuche. Red. des *Diketocineols*, $C_{10}H_{14}O_3 \cdot H_2O$ (II), a) mit Zn u. H_2SO_4, b) mit Al-Amalgam ergab *8-Oxybuccocampher*, $C_{10}H_{16}O_3$ (III), F. 78—79°, wl. in W., ll. in A., Ä., Aceton, l. in Alkalien, durch CO_2 wieder fällbar, gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung, dann Violettschwarzfärbung, red. ammoniakal. $AgNO_3$. — Durch Einw. von gasförmigem HBr in äth. Lsg. auf III wurde *3-Methyl-6-i-propylpyrocatechin-(1,2)* erhalten. — In benzol. Lsg. wird II durch gasförmigen HBr in *Dibrombuccocampher* (IV) übergeführt, letzterer bildet mit HBr eine Doppelverb., farblose Prismen, durch W. erfolgt Zers.; durch Red. entsteht *Buccocampher*. (Gazz. chim. ital. **55**. 140—48. Pisa, Univ.) Zander.

G. Rossi und **B. Cecchetti**, *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzidin.* Durch Einw. von CS_2 auf *Benzidin* entsteht *Verb.* $C_{15}H_{22}N_4S$, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:S) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, l. in A., Zers. über 200°, u. das *Thiocarbobenzidin* von Borodin (vgl. Jahres-Berichte 356 [1860]) von nachst. Konst. $\begin{matrix} C_6H_4—NH \\ | \\ C_6H_4—NH \end{matrix} > C=S$, unl. in A. (Gazz. chim. ital. **55**. 97—99. Bologna, Univ.) Zander.

Stefan Goldschmidt und **Fritz Christmann**, *Zur Konstitution der Nitrosoverbindungen.* Zur Unters. der Frage, ob die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in manchen Fällen möglicherweise durch eine Tautomerie im Sinne der Formeln $>x=x< \leftrightarrows >\underset{|}{x}—\underset{|}{x}<$, d. h. unter B. freier Radikale, bedingt ist, schien in den *Nitrosoverbb.* ein geeignetes Material gegeben (vgl. auch Walden, Chemie der freien Radikale, **1924**. 285). Die grünen Nitrosoverbb. u. die farblosen *Bisnitrosylverbb.* bilden ein von Lösungsm., Temp. u. Substitution abhängiges Gleichgewicht (vgl. dazu Goldschmidt u. Steigerwald, Liebigs Ann. **438**. 202; C. **1924**. II. 954). Zu diesen physikal. kommen die folgenden chem. Eigenschaften: Nitrosoaryle addieren 2 NO unter B. von Diazoniumnitraten. — Nitrosobenzol setzt sich mit Hydrazobenzol wie folgt um:

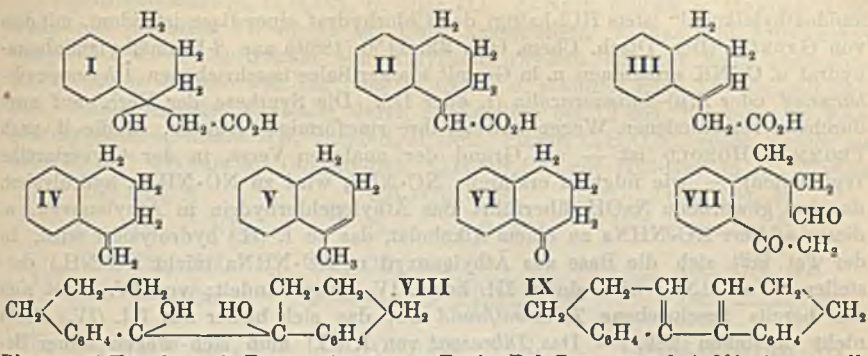
$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH(OH).$$ — Nitrosobenzol erleidet in Lsg. Disproportionierung in Red.- u. Oxydationsprod. Unter den zahlreichen Spaltstücken finden sich Nitrobenzol u. Azoxybenzol, letzteres entstanden aus Nitrosobenzol u. Phenylhydroxylamin. — Zu diesen für freie Radikale charakterist. Rkk. fügen Vff. noch die Umsetzung des Nitrosobenzols mit *Triphenylmethyl.* Zu einer in CO_2-Atm. bereiteten Lsg. von 7 g Hexaphenyläthan läßt man 1,5 g Nitrosobenzol in Bzl. tropfen, filtriert die rotgelbe Lsg., verdampft das Bzl.

im Vakuum u. CO_2-Strom u. reinigt den Rückstand durch Verreiben mit Ä. (aus der äth. Lsg. ließ sich etwas *Triphenylcarbinol* isolieren), Auskochen mit Bzl. u. Umkrystallisieren aus Tetrachloräthan, Chlf. oder Chlorbenzol. So werden hellgelbe Nadelbüschel erhalten, die swl. sind, sich bei 333—336° ohne F. zers., das Lösungsm. äußerst fest gebunden enthalten (z. B. 1 Mol. C_6H_5Cl) u. mit konz. H_2SO_4 keine Halochromie zeigen. Die Verb. ist *p-Azoxytetraphenylmethan*, $C_{50}H_{36}ON_2$ (I.), denn sie entsteht auch, wenn man p-Aminotetraphenylmethan mit Caroscher Säure in 80%ig. Essigsäure oxydiert (Zers.-Punkt in diesem Falle 364—366°) u. wird, auf die eine oder andere Weise gewonnen, von Zn-Staub in sd. Eg. reduziert zu *p-Hydroxylaminotetraphenylmethan*, $C_{25}H_{21}ON = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH(OH)$, Krystalle aus Bzl. mit $1^1/_2$ C_6H_6, F. 218—219° bezw. 224—225°, l. in Ä., fast unl. in Lg., PAe. Läßt sich weder zu Aminotetraphenylmethan reduzieren noch zu I. zurückoxydieren. Gibt jedoch mit der berechneten Menge N_2O_3 in Chlf. eine *Nitrosoverb.*, $C_{25}H_{20}O_2N_2 + 1^1/_2 CHCl_3 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot N(NO)(OH)$, krystallin., bräunlichgelb, nicht umkrystallisierbar, da schon bei 80° Zers. eintritt. Wird von Zn-Staub in sd. Eg. zu Aminotetraphenylmethan reduziert, wodurch der Konst.-Beweis für I. restlos erbracht ist. — Was die B. von I. betrifft, so nehmen Vff. zunächst Anlagerung von $C(C_6H_5)_3$ an den O zu II., darauf Umlagerung in Richtung der Pfeile zu III. an. Neben I. bildet sich stets eine leicht l. Substanz (vielleicht II.?). — Nitrosobenzol verhält sich somit physikal. u. chem. wie Radikale mit einwertigem O oder zweiwertigem N, u. man darf zum mindesten eine Tautomerie im Sinne der Formeln $C_6H_5\cdot N{=}O$ u. $C_6H_5\cdot N{-}O$ annehmen. (Liebigs Ann. 442. 246—53. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.



G. Schroeter, *Umwandlungen des 5-Tetralons.* I. *5-Tetralon* liefert mit *Bromessigester* u. Zn in Lsg. von Bzl. den *5-Tetralol-5-essigester* (I). Durch Abspaltung von H_2O erhält man ein olefin. Säuregemisch aus *5-Tetralylenessigsäure* (II) u. *Δ^5-Dihydronaphthyl-5-essigsäure* (III). Bei der Veresterung von II mit A. u. HCl wird der Übergang in III bewerkstelligt. In kleiner Menge wurde auch eine höher schm. Säure (F. 163—164°), vielleicht „Allo-isomeres" der Tetralylenessigsäure, erhalten, das noch untersucht wird. Kurzes Kochen mit verd. H_2SO_4 spaltet aus den Olefinsäuren II u. III leicht CO_2 ab u. bildet aus II *5-Tetralylenmethen* (IV) u. aus III reines *5-Methyl-Δ^5-dihydronaphthalin* (V). Durch Ozonspaltung geht IV in *5-Tetralon* (VI) über neben Formaldehyd u. desgleichen die Verb. V in den Aldehydketon *o-Acetylhydrozimtaldehyd* (VII). Besonders bemerkenswert u. interessant ist die Abspaltung von CO_2, für welche die Natur der partiell hydrierten polycycl. aromat. Kerne verantwortlich ist. So ist hingegen die *Tetralyl-5-essigsäure* eine durchaus beständige Verb. — Die Befunde von Auwers (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 151; C. **1925.** I. 1192), der aus 5-Methyl-5-tetralol mit wasserentziehenden Mitteln ein Gemisch von IV u. V erhalten haben will, können nicht bestätigt werden. — Vf. erhielt in diesem Falle nur die Verb V. — *α-Brompropionsäureester* u. *α-Brom-n-buttersäureester* lassen sich auch mit VI kondensieren, wie von Bromessigester her bekannt. Die entstehenden Oxysäuren verhalten sich aber etwas anders als die 5-Tetralolessigsäure bei der H_2O- u. CO_2-Abspaltung.

Versuchsteil. (Gemeinschaftlich mit **F. Zadek** u. **Joachim Hoffmann.**) Die



Rk. von *5-Tetralon* mit Bromessigester u. Zn in Bzl.-Lsg. setzt bei 60° ein u. vollendet sich von selbst innerhalb 30 Min. Man zers. mit verd. H_2SO_4 u. gewinnt den *5-Tetralolessigester* aus der Bzl.-Schicht; $Kp._{0,3}$ 145—150°. Die *Säure* selbst ist ein gelbes Öl, das in Kältemischung erstarrt, $C_{12}H_{14}O_3$. — *Hydrazid*, $C_{10}H_{10}(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, aus Bzl. u. Essigester, F. 97—99°. — Wird die Kondensation anstatt mit Zn mit Hilfe von Mg durchgeführt, so entsteht ein Nebenprod. *Tetralinpinakon*, $C_{20}H_{22}O_2$ (VIII), F. 189—190°, das schon beim Umkrystallisieren aus Eg. 2 Moll. H_2O abspaltet u. in *5,5'-Bisdihydronaphthyl*, $C_{20}H_{18}$ (IX), F. 139—140°, übergeht. — *Dibromid* von IX, $C_{20}H_{18}Br_2$, F. 100° (Zers.). Diese Nebenprodd. wurden auch bei anderen Umwandlungen häufig beobachtet. — Die olefin. Säuren II u. III werden nach ihrer Darst. aus I mit techn. Ameisensäure auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in W. fraktioniert krystallisiert u. getrennt. Die Säure II schm. bei 90—92°, III bei 105—106°; beide haben auf Grund der Analysen u. Mol.-Geww. die Zus. $C_{12}H_{12}O_2$. — Die Bestrahlung der Säure II mit einer Quarzquecksilberlampe (4 Stdn.) lieferte die Säure III. Der Äthylester von III zeigt $Kp._{14}$ 176°, $D.^{20}_4$ 1,083, u. wird durch Verseifen mit alkoh. Lauge in die Säure III umgewandelt, nachdem er auch durch Kochen von II mit A. u. H_2SO_4 erhalten worden war. Der wahre Ester von II wurde über das Ag-Salz dargestellt: $Kp._{0,5}$ 145°, $D.^{20}_4$ 1,078, u. gibt beim Verseifen die Säure II zurück. — *5-Tetralylessigester*, $C_{14}H_{18}O_3$, durch katalyt. Hydrierung aus dem Estergemisch von II u. III erhalten, $Kp._{1,5}$ 160—164°, $D.^{20}_4$ 1,0595. Durch Verseifung die freie *5-Tetralylessigsäure*, $C_{12}H_{14}O_2$, viscoses Öl, das über das schön grüne *Cu-Salz* gereinigt wird u. unzers. bei $Kp._{13}$ 192° siedet; spaltet beim Kochen mit verd. H_2SO_4 kein CO_2 ab. — Wird Säure II mit 200 ccm verd. H_2SO_4 gekocht, so spaltet sich CO_2 ab, u. mit Wasserdampf abgetrieben, wird der KW-stoff *5-Tetralylenmethen*, $C_{11}H_{12}$, $Kp._{14}$ 103°, $D.^{20}_4$ 0,9836, farbloses Öl, gebildet. Die Ozonspaltung in Chlf.-Lsg. ergab VI, das als *5-Tetralonsemicarbazon*, $C_{10}H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, F. 216°, nachgewiesen wurde. — Die Abspaltung von CO_2 aus III liefert den KW-stoff *5-Methyl-Δ^5-dihydronaphthalin*, $C_{11}H_{12}$, $Kp._{14}$ 107°, $D.^{20}_4$ 0,9901; der gleiche KW-stoff wird auch aus *5-Methyl-5-tetralol*, $C_{10}H_{10}(OH)(CH_3)$, F. 89°, mit techn. Ameisensäure auf dem Wasserbad digeriert, erhalten. Ozonspaltung des letzteren KW-stoffs liefert nach Behandlung mit Semicarbazid ein *Disemicarbazon*, $C_{13}H_{18}O_2N_6$, dessen Konst.-Aufklärung noch aussteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 713—21. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) Horst.

K. Dziewoński und **J. Suszko**, *Über die Reduktion von Dekacyelen.* (Roczniki Chemji 4. 207—19. 1924. — C. **1924**. I. 1377.) Tennenbaum.

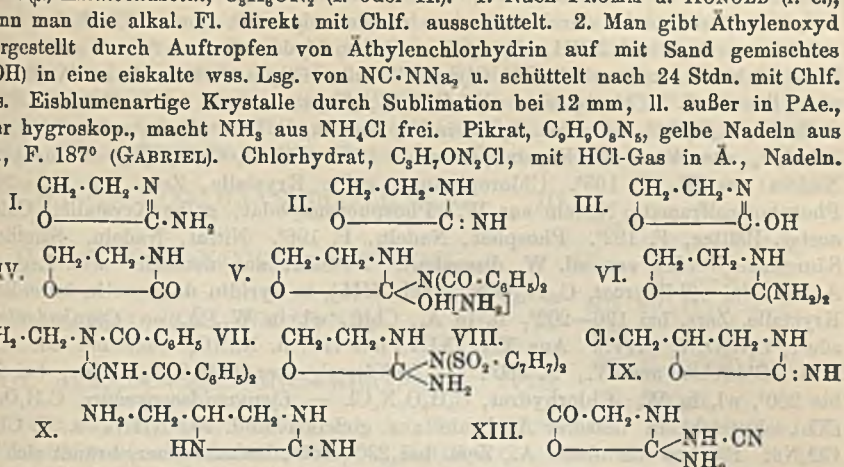
E. Fromm, *Abkömmlinge des Cyanamids.* (Nach Arbeiten von **H. Barrenscheen**, **J. Frieder**, **L. Pirk** und **R. Kapeller**.) Es hat sich ergeben, daß der von Fromm u. Honold (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 902; C. **1922**. I. 1176) dargestellte „Cyan-

amidoäthylalkohol" (stets HCl-haltig) das Chlorhydrat einer Base ist, ident. mit dem von Gabriel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1150 [1889]) aus β-Bromäthylaminbromhydrat u. OCNK erhaltenen u. in Gestalt einiger Salze beschriebenen *Äthylenpseudoharnstoff* oder *2(μ)-Aminooxazolin* (I. oder II.). Die Synthese der Verb. auf zwei durchaus verschiedenen Wegen beweist ihre ringförmige Struktur, u. die B. nach Fromm u. Honold ist — auf Grund der analogen Verss. in der Glycerinreihe (vgl. unten) — wie folgt zu erklären: $NC \cdot NNa_2$ wird zu $NC \cdot NHNa$ hydrolysiert, das frei gewordene NaOH überführt das Äthylenchlorhydrin in Äthylenoxyd, u. dieses addiert $NC \cdot NHNa$ zu einem Alkoholat, das zu I. (II.) hydrolysiert wird. In der Tat läßt sich die Base aus Äthylenoxyd u. $NC \cdot NHNa$ (nicht $NC \cdot NH_2$) darstellen. Von HNO_2 wird sie in III. bezw. IV. umgewandelt; von IV. leitet sich das bereits beschriebene *Toluolsulfamid* ab, das sich bisher aus III. (IV.) direkt nicht darstellen ließ. — Das *Dibenzoat* von I. (II.) muß sich wegen seiner Beständigkeit gegen H_2SO_4 von I. ableiten, u. seine Additionsprodd. mit H_2O u. NH_3 entsprechen demnach der Formel V. — Das als „Guanidoäthylalkohol" (HCl-haltig) beschriebene Prod. ist jetzt als das Chlorhydrat der Base VI. aufzufassen. Freies I. (II.) addiert nicht NH_3. Das *Tribenzoat* besitzt die Formel VII., das *Ditoluolsulfonat* die Formel VIII.; letzteres geht mit verd. H_2SO_4 unter Verlust von NH_3 in das obigem Dibenzoat entsprechende *Ditoluolsulfonat* über.

In der Glycerinreihe ist es gleich, ob man vom Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin, vom $NC \cdot NNa_2$ oder $NC \cdot NHNa$ ausgeht. Immer wird dieselbe Cl-haltige Verb. erhalten. Daraus folgt, daß die Rk. unter Addition von $NC \cdot NHNa$ an die Äthylenoxydgruppe des Epichlorhydrins u. Hydrolyse des gebildeten Alkoholats verläuft. Es ließ sich beweisen, daß der neuen Base die Formel IX. zukommt. Eine Br-Verb. von analoger Zus. (als Bromhydrat) hat nämlich Andreasch (Monatshefte f. Chemie **5**. 40 [1884]) durch Erhitzen des Dibrompropylharnstoffs erhalten, u. Gabriel (l. c.) sowie Rundquist (Arch. der Pharm. **236**. 143 [1898]) erteilten ihr die IX. entsprechende Formel. Daß diese Auffassung richtig ist, folgt daraus, daß aus IX. u. der Br-Verb. durch Austausch des Halogens gegen SAr dieselbe Verb. hervorgeht. Der Ersatz des Cl durch OH gelang bisher nicht; die betreffende Verb. erhält man aber aus Monochlorhydrin oder Glycid u. $NC \cdot NNa_2$. Bei der Einw. von NH_4Cl auf IX. scheint sich X. zu bilden.

Aus Chloressigsäure u. $NC \cdot NNa_2$ erhält man wegen der Neigung des letzteren zur Hydrolyse in keinem Falle Cyanamidodiessigsäure, u. man kann wieder eben so gut vom $NC \cdot NHNa$ ausgehen. Es entsteht nun zwar die lange gesuchte *Cyanamidoessigsäure* (XI.), aber nur in geringer Menge, denn infolge ihres hervorragenden Additionsvermögens nimmt sie noch 1 Mol. $NC \cdot NH_2$ auf, u. das Hauptprod. der Rk. ist demnach die *Dicyandiamidoessigsäure*, die in Analogie mit dem Dicyandiamid als *Cyanguanidoessigsäure* (XII.) anzusehen ist. Für diese Formel spricht, daß sie Alkalisalze bildet, nach Schotten-Baumann nicht benzoylierbar ist u. sich gegen HNO_2 wie ein prim. Amin verhält unter B. von *Cyanhydantoinsäure* (XIV.). Andere Rkk., besonders die B. gut krystallisierender Salze mit Säuren, sprechen für die tautomere Ringformel XIII. — Als drittes Rk.-Prod. tritt etwas *Melidoessigsäure* (vgl. Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. **11**. 332 [1875]) auf, entstanden durch Addition von 2 Mol. $NC \cdot NH_2$ an XI., analog der B. von Melamin aus $NC \cdot NH_2$. — Alle drei Säuren liefern günstige Nährböden für Schimmelpilze. Keine derselben zeigt die Weylsche oder Jaffésche Rk., wohl aber die letzte von der Gewinnung der drei Säuren abfallende Mutterlauge, so daß in dieser die Ggw. von *Hydantoin* sehr wahrscheinlich ist; dessen B. aus XI. ist unschwer zu erklären. — Addition von NH_4Cl an XI. liefert das Chlorhydrat der *Guanidoessigsäure* (*Glykocyamin*) (XV.), zu deren Darst. ein gutes Verf. angegeben wird. — *Methylguanidin*, das zur Synthese des Kreatins dienen soll, bildet sich glatt aus $NC \cdot NHNa$ u. CH_3NH_2, HCl.

2(μ)-Aminooxazolin, $C_3H_6ON_2$ (I. oder II.). 1. Nach FROMM u. HONOLD (l. c.), wenn man die alkal. Fl. direkt mit Chlf. ausschüttelt. 2. Man gibt Äthylenoxyd (dargestellt durch Auftropfen von Äthylenchlorhydrin auf mit Sand gemischtes KOH) in eine eiskalte wss. Lsg. von $NC \cdot NNa_2$ u. schüttelt nach 24 Stdn. mit Chlf. aus. Eisblumenartige Krystalle durch Sublimation bei 12 mm, ll. außer in PAe., sehr hygroskop., macht NH_3 aus NH_4Cl frei. Pikrat, $C_9H_9O_8N_5$, gelbe Nadeln aus W., F. 187° (GABRIEL). Chlorhydrat, $C_3H_7ON_2Cl$, mit HCl-Gas in Ä., Nadeln.



XI. $NC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ XII. $NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

XIV. $NC \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ XV. $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

Chloraurat, $C_3H_7ON_2Cl_4Au$, Krystalle (GABRIEL). — *2(μ)-Oxyoxazolinbenzoat*, $C_{10}H_9O_3N$ (nach III. oder IV.). Aus I. in verd. HCl mit KNO_2 (3—4 Tage), dann eindampfen u. benzoylieren. Krystalle aus A., F. 168°. — *2(μ)-Diaminooxazolidinchlorhydrat*, $C_3H_{10}ON_3Cl$ (nach VI.). Aus dem Chlorhydrat von I. (II.) mit NH_3 oder aus freiem I. (II.) mit NH_4Cl in A. (Zimmertemp., einige Tage). Krystalle aus absol. A. — *2(μ)-Methyldiaminooxazolidin* (nach VI.). Das krystallisierte Chlorhydrat, $C_4H_{12}ON_3Cl$, entsteht aus I. (II.) u. CH_3NH_2, HCl unter Druck (60°, 3 Stdn.). *Tetrabenzoat*, $C_{32}H_{27}O_5N_3$, Tafeln aus A., F. 149°. *Di-p-toluolsulfonat*, $C_{18}H_{23}O_5N_3S_2$, Blättchen aus A., F. 185° nach Erweichen bei 168°. — *2-Amino-5-[chlormethyl]-oxazolin*, $C_4H_7ON_2Cl$ (IX.). Aus eiskalter wss. Lsg. von $NC \cdot NNa_2$ oder $NC \cdot NHNa$ u. Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin (24 Stdn.). Nadeln aus W., F. 142°, starke Base, titrierbar. Chlorhydrat, sehr zersetzlich. Pikrolonat, F. 213°. Pikrat, $C_{10}H_{10}O_8N_5Cl$, gelbe Krystalle aus W., F. 193—194°. *Dibenzoat*, $C_{18}H_{15}O_3N_2Cl$, Krystalle aus A., F. 146—147°. — *2-Amino-5-[thiokresylmethyl]-oxazolin*, $C_{11}H_{14}ON_2S$. Aus IX. oder der nach ANDREASCH (l. c.) dargestellten Br-Verb. u. Thiokresolnatrium in sd. 50%ig. A. (1 Stde.). Krystalle aus W., F. 148,5°, unl. in Ä., Bzn. — *2-Amino-5-[aminomethyl]-imidazolintetrabenzoat*, $C_{32}H_{26}O_4N_4$ (nach X.). Aus IX. u. NH_4Cl in A. unter Druck (60—80°, 2—3 Stdn.), dann eindampfen u. benzoylieren. Krystalle aus A., F. 183,5°, ll. außer in Ä. — *2-Amino-5-[oxymethyl]-oxazolin.* Das *Tribenzoat*, $C_{25}C_{20}O_5N_2$, wird durch Umsetzen von Monochlorhydrin oder Glycid mit $NC \cdot NNa_2$ u. nachfolgendes Benzoylieren erhalten; Krystalle aus A., F. 130°, unl. in W. u. Ä. Das Chloroplatinat, $C_8H_{18}O_4N_4Cl_6Pt$, entsteht, wenn man dieselbe Rk.-Fl. mit HCl ansäuert, eindampft, mit A. aufnimmt u. mit H_2PtCl_6 versetzt; rotgoldglänzende Nadeln (vgl. RUNDQUIST, Arch. der Pharm. **236**. 463 [1898]).

Läßt man mol. Mengen $NC \cdot NNa_2$ u. $Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ in W. miteinander reagieren u. neutralisiert dann mit HCl, so fällt XII. (XIII.) aus. Nimmt man nur $^1/_2$ Mol. $NC \cdot NNa_2$, so scheidet sich schon während des Kochens das Chloracetat von XII. (XIII.) aus. In beiden Fällen wird das Filtrat lackmussauer gemacht, eingedampft u. mit h. A. behandelt. Ungel. bleiben NaCl + Melidoessigsäure, aus der alkoh. Lsg. fällt XI. aus, in der Mutterlauge ist Hydantoin (?) nachweisbar. — *Dicyandiamidoessigsäure*, $C_4H_6O_2N_4$ (XII. oder XIII.). Krystallpulver aus W., Zers. bei

220—240°, wl. in W., sonst swl., fällbar durch Phosphorwolfram- u. Phosphormolybdänsäure, nicht durch Gerbsäure u. Bleiessig. Mit konz. HCl (Rohr, 150°, 4 Stdn.) werden rund 2 NH_3 abgespalten (B. von Hydantoinsäure?); mit sd. $Ba(OH)_2$ bildet sich XV., mit sd. NaOH Glykokoll außer CO_2 u. NH_3, mit sd. Anilin Diphenylharnstoff. Chlorhydrat, $C_4H_7O_2N_4Cl$, Krystalle aus verd. HCl, F. 205°. Sulfat, $C_8H_{14}O_8N_8S$, mit verd. H_2SO_4 in A., Nadeln, F. 188°. Tetraoxalat, $C_4H_6O_2N_4$, $2\,C_2H_2O_4$, aus W. + A., Krystallpulver, F. 183°. Pikrat, $C_{10}H_9O_9N_7$, citronengelbe Nadeln aus W., F. 195°. Chloroplatinat, gelbe Krystalle, Zers. bei 220—240°. Phosphorwolframat, Nadeln aus W. Phosphormolybdat, gelbe Krystalle. Chloracetat, Blätter, F. 192°. Phosphat, Nadeln, F. 196°. Nitrat, Nadeln. Sämtliche Säuresalze werden von sd. W. dissoziiert. Na-Salz, aus neutraler wss. Lsg. mit A., Nadeln. *Tribenzoat*, $C_{25}H_{18}O_5N_4$ (nach XIII.), in Pyridin dargestellt, bräunliche Krystalle, Zers. bei 196—202°, ll. in A., Chlf., wl. in W., Ä. — *Cyanhydantoinsäure*, $C_4H_5O_3N_3$ (XIV.). Aus XII. (XIII.) mit HCl u. $NaNO_2$ oder mit sd. verd. HCl. Blättchen aus W., F. 260°. — *Melidoessigsäure*, $C_5H_8O_2N_6$. Zers. bei 240 bis 260°, wl. in W. Chlorhydrat, $C_5H_9O_2N_6Cl$. — *Cyanamidoessigsäure*, $C_3H_4O_2N_2$ (XI.). Entsteht in besserer Ausbeute aus gleichen Moll. NC·NHNa u. Cl·CH_2·CO_2Na. Flocken aus absol. A., Zers. bei 230—265°, lackmussauer, bräunt sich an der Luft u. zerfließt. Ndd. mit Cu-Acetat hellblau, mit $HgCl_2$ weiß, mit $FeCl_3$ rotbraun, mit Phosphorwolframsäure weiß. Mit sd. Anilin bildet sich Diphenylharnstoff. — *Guanidoessigsäure*, $C_3H_7O_2N_3$ (XV.). Aus mol. Mengen Glykokollchlorhydrat, NC·NNa_2 u. konz. HCl (Stehen über Nacht). Gelblichweiße, kugelige Krystalle, Zers. bei 220—250°. Ausbeute 55%. Entsteht auch aus XII. (XIII.) mit $Ba(OH)_2$ (vgl. oben). Das Chlorhydrat, $C_3H_8O_2N_3Cl$, F. 191°, bildet sich aus XI. u. NH_4Cl in W. Pikrat, F. 199°. — *Methylguanidin*. Aus NC·NHNa u. 2 Mol. CH_3NH_2, HCl in sd. W. (10 Stdn.). Filtrat wird neutralisiert, eingedampft, Rückstand mit A. extrahiert. Das Chlorhydrat ist sehr zerfließlich. Pikrat, $C_8H_{10}O_7N_8$, als orangefarbige Form aus h. W., F. 200°. Nitrat, $C_2H_8O_3N_4$, Nadeln aus HNO_3-haltigem W. (Liebigs Ann. **442**. 130—49.) Lindenbaum.

Emil Fromm und **Alfred Trnka**, *Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 4- und 1-Phenylthiosemicarbazid.* Das verschiedenartige Verh. des 4-o-Tolyl- u. 4-o-Anisylthiosemicarbazids gegen sd. Benzoylchlorid (vgl. Fromm, Soffner u. Frey, Liebigs Ann. **434**. 285; C. **1924**. I. 335) veranlaßte Vff., auch das Verh. des *4- u. 1-Phenylthiosemicarbazids* gegen dieses Reagens zu untersuchen.

4-Phenylthiosemicarbazid. A. Mit C_6H_5COCl u. NaOH entsteht *4-Phenylthiosemicarbazidtetrabenzoat*, $C_{35}H_{25}O_4N_3S$ (I.). Gelbgrüne Krystalle aus Chlf. + A., dann A., F. 148°. — B. Mit überschüssigem C_6H_5COCl in sd. Chlf. (1—2 Stdn.) bildet sich — außer dem N-Benzoat von III., das mit wenig h. A. herausgel. wird — als Hauptprod. *4-Phenylthiosemicarbaziddibenzoat*, $C_{21}H_{17}O_2N_3S$ (II.). Lichtgelbe Krystalle aus viel A., F. 195°. Die angenommene Formel ist die wahrscheinlichste, denn die Verb. kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd u. wird von sd. verd. Alkali in IV. übergeführt. Von sd. CH_3COCl u. C_6H_5COCl wird sie nicht anhydrisiert, mit sd. Bleioxydnatron wird kein PbS abgespalten. — C. Mit sd. C_6H_5COCl ohne Verdünnungsmittel entstehen zwei schon von Pulvermacher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 615 [1894]) beobachtete u. von Marckwald u. Bott (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2914 [1896]) aufgeklärte Verbb.: 1. *Diphenylimidothiobiazolin*, $C_{14}H_{11}N_3S$ (III.). Die Richtigkeit der Formel folgt daraus, daß die Verb. mit sd. Bleioxydnatron kein PbS abspaltet u. kein Benzylderiv. bildet. In Alkali ist sie unl., wird aber bei längerem Kochen damit in IV. umgelagert. Mit h. C_6H_5COCl gibt sie das *N-Benzoat*, $C_{21}H_{15}ON_3S$, Blättchen aus A., F. 184°. 2. *3-Mercapto-4,5-diphenyl-1,2,4-triazol* (Diphenylimidobiazolylmercaptan), $C_{14}H_{11}N_3S$ (IV.). Wird am bequemsten aus 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid mit sd. verd. Alkali erhalten.

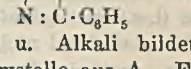
Nadeln aus A., F. 287°. Dieser Verb. entspricht das von Fromm u. Frey (l. c.) aus 4-o-Anisylthiosemicarbazidmonobenzoat erhaltene Triazol. D. Richtigkeit der Formel ergibt sich aus der B. der folgenden Derivv. Mit $C_6H_5CH_2Cl$ in schwach w. C_2H_5ONa-Lsg. entsteht das *S-Benzylderiv.*, $C_{21}H_{17}N_3S$, Krystalle aus A., F. 165°; mit h. C_6H_5COCl das *N-Benzoat*, $C_{21}H_{15}ON_3S$, Krystalle aus A., F. 164°. — Diese Unters. zeigt, daß das 4-Phenylthiosemicarbazid sich der 4-o-Anisylverb. ähnlich verhält, die 4-o-Tolylverb. jedoch abweichende Eigenschaften besitzt.

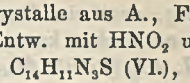
I. $(C_6H_5CO)_2N\cdot N(COC_6H_5)\cdot CS\cdot N(COC_6H_5)(C_6H_5)$

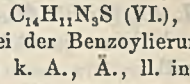
II. $(C_6H_5CO)NH\cdot N(COC_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$

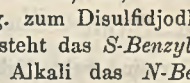
V. $(C_6H_5CO)N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$

VII. $(C_6H_5CO)N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH(COC_6H_5)$

III. 

IV. 

VI. 

VIII. 

1-Phenylthiosemicarbazid. A. Mit C_6H_5COCl u. Alkali bildet sich *1-Phenylthiosemicarbazidmonobenzoat*, $C_{14}H_{13}ON_3S$ (V.). Krystalle aus A., F. 223°, unl. in k. A., Ä., Chlf. Die Formel entspricht der N-Entw. mit HNO_2 u. dem leichten Übergang in *3-Mercapto-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol*, $C_{14}H_{11}N_3S$ (VI.), schon mit verd. k. Alkali, so daß diese Verb. bereits teilweise bei der Benzoylierung erhalten wird. Lichtgelbe Nadeln aus A., F. 188°, unl. in k. A., Ä., ll. in verd. Alkali, beständig gegen Säuren. Wird von alkoh. Jodlsg. zum Disulfidjodhydrat (gelbe Krystalle) oxydiert. Mit $C_6H_5CH_2Cl$ u. C_2H_5ONa entsteht das *S-Benzylderiv.*, $C_{21}H_{17}N_3S$, Nadeln aus A., F. 100°; mit C_6H_5COCl u. Alkali das *N-Benzoat*, $C_{21}H_{15}ON_3S$, Nadeln aus A., F. 139°, das man auch direkt durch energ. Benzoylieren des 1-Phenylthiosemicarbazids in alkal. Lsg. erhalten kann. Mit $C_6H_5CH_2Cl$ u. C_2H_5ONa geht es in obiges S-Benzylderiv. über. — B. Mit C_6H_5COCl in sd. Chlf. (3—5 Stdn.) entstehen je nach den Versuchsbedingungen zwei Verbb.: 1. *1-Phenylthiosemicarbaziddibenzoat*, $C_{21}H_{17}O_2N_3S$ (VII.). Mit 2 Mol. C_6H_5COCl. Am leichtesten rein zu erhalten aus VIII. (vgl. unten). Nadeln aus A., F. 188°, ll. in verd. Alkali. Die Stellung eines Benzoyls folgt daraus, daß mit HNO_2 kein N entwickelt wird. Von sd. verd. wss. Alkali wird VII. in VI., von $C_6H_5CH_2Cl$ u. C_2H_5ONa in das S-Benzylderiv. von VI. übergeführt. 2. *Dibenzoylanhydroverb.*, $C_{21}H_{15}ON_3S$ (VIII.), isomer mit dem N-Benzoat von VI. Mit überschüssigem C_6H_5COCl oder auch durch weiteres Benzoylieren von V. in Chlf. Gelbgrüne Krystalle aus A., F. 212°. Wird von verd. Alkali in sd. A. quantitativ zu VII. hydrolysiert. Diese Rk. ist nicht nur eine Stütze für die Formel VIII., sondern bestimmt auch die Stellung des zweiten Benzoyls in VII. — C. Mit sd. C_6H_5COCl ohne Verdünnungsmittel entstehen außer VIII. mehrere hochbenzoylierte Prodd. (Liebigs Ann. **442**. 150—59. Wien, Univ.) Lindenbaum.

L. **Claisen**, *Über C-Alkylierung (Kernalkylierung) von Phenolen.* (Nach Verss. von F. **Kremers**, F. **Roth** u. E. **Tietze**.) Der theoret. Teil vorliegender Arbeit wurde teilweise schon nach Claisen (Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 478; C. **1924**. I. 178) u. Claisen u. Tietze (S. 1601) referiert. Die für die Umsetzung von Metallphenolaten mit Alkylhalogeniden in Betracht kommenden Faktoren sind: 1. Art des Phenols, 2. Art des Alkyls, 3. Art des Halogens (event. auch SO_4 usw.), 4. Art des Metalls, 5. Temp., 6. Medium. Die systemat. Bearbeitung dieser Einflüsse steht noch aus. — Die Neigung des *Allylbromids* zu anormalem Metallaustausch, so daß mit seiner Hilfe auch die *Kernalkylierung* einwertiger Phenole gelingt, ist eine Folge der lockeren Bindung des Br (nur im Benzylbromid ist das Br noch leichter austauschbar), deren Ursache in der starken Valenzbeanspruchung des $Br\cdot CH_2$—

durch das anliegende Vinyl zu suchen ist. Es ist ohne weiteres verständlich, daß beim *γ,γ-* u. *α,γ-Dimethylallylbromid*, $Br \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ u. $Br \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH(CH_3)$, in denen das Br noch loser sitzt, obige Neigung noch ausgesprochener vorherrscht, so daß reichliche Kernalkylierung schon im dissozierenden Medium eintritt. Eine Mittelstellung zwischen Allyl- u. Homoallylbromiden nimmt das *Cinnamylbromid* ein: in dissoziierenden Medien reine O-Alkylierung, in Bzl. reine Kernalkylierung. — *Benzylchlorid* verhält sich genau wie Allylbromid: in dissoziierenden Medien hauptsächlich O-Alkylierung, in nicht dissoziierenden vorwiegend Kernalkylierung, u. zwar ebenfalls in o-Stellung, so daß *o-Benzylphenole* nunmehr leicht zugänglich sind. Weit stärkere Neigung zur Kernalkylierung besitzt das *Diphenylmethylbromid*, $Br \cdot CH(C_6H_5)_2$, u. zwar schon in alkoh. Lsg., so daß der Phenoläther nur durch Verschmelzen der trockenen Materialien erhalten werden kann. — Ein Unterschied besteht jedoch zwischen Allyl u. Benzyl: die Phenolallyläther lagern sich beim Erhitzen um, die Phenolbenzyläther nicht, so daß die Kernbenzylierung nur auf direktem Wege gelingt. Die Erklärung ist durch die von Claisen u. Tietze (l. c.) gemachte Annahme gegeben, daß bei der Umlagerung der Phenolallyläther das Allyl nicht mit dem *α-*, sondern mit dem *γ*-C in den Kern tritt, ein Vorgang, der beim Benzyl ausgeschlossen ist. — Der Mechanismus des anormalen Metallaustausches kann befriedigend nur durch die von Michael (Journ. f. prakt. Ch. **37**. 486 [1888]. **46**. 189 [1892]) gemachte Annahme erklärt werden, daß zunächst Addition des Alkylhalogenids, darauf Abspaltung von Metallhalogenid eintritt, z. B.:

$$\overset{|}{C}H{=}\overset{|}{C} \cdot ONa \xrightarrow{+RJ} \overset{|}{C}HR{-}\overset{|}{C}\begin{matrix} J \\ ONa \end{matrix} \xrightarrow{-NaJ} \overset{|}{C}HR{-}\overset{|}{C}O \longrightarrow \overset{|}{C}R{=}\overset{|}{C}(OH).$$

Hier sind beide Faktoren (Metallverb. u. Alkylhalogenid) berücksichtigt. Jedenfalls sind O- u. C-Alkylierung zwei getrennt verlaufende Vorgänge, die erste geht der zweiten nicht etwa voraus, da sich Umlagerung erst bei hoher Temp. erzwingen läßt.

Allylbromid u. Na-p-Kresolat. 1. In CH_3OH (2 Tage Zimmertemp., 1 Stde. Wasserbad) entsteht mit ca. 90% Ausbeute *p-Kresolallyläther*, $Kp._{12}$ 91—92°. 2. In Bzl. (Ölbad, 5 Stdn.). Nach Zusatz von W. wird die Bzl.-Schicht abgehoben, mit PAe. verd. u. mit Claisenscher Lauge in einen in Alkali l. u. unl. Teil getrennt. (Dies Verf. hat sich auch bei den folgenden Verss. bewährt.) Erhalten: 20% *Kresolallyläther*, 8% *Allylkresolallyläther*, 40% *Allylkresol*, 15% *Diallylkresol*, 10% *Kresol*, letzteres infolge der Diallylierung entstanden:

$$2\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot ONa + 2\,C_3H_5Br = CH_3 \cdot C_6H_2(C_3H_5)_2(OH) + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH + 2\,NaBr.$$

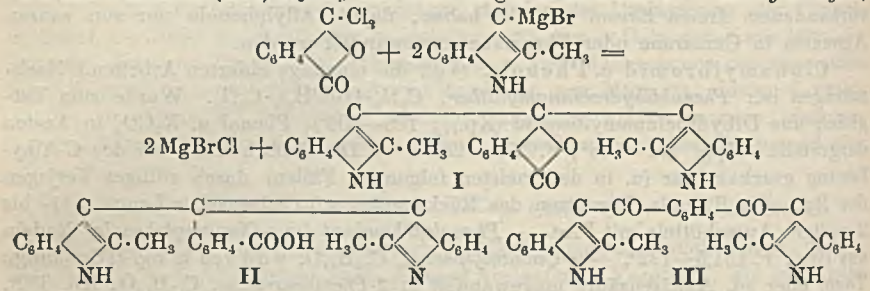
Führt man den ganzen alkalilöslichen Teil mit $NaNH_2$ in sd. Bzl. in das Na-Salz über u. behandelt von neuem mit C_3H_5Br, so erhält man *Diallylkresol* mit 40—50% Ausbeute. — *α,γ-Dimethylallylbromid* (*sek.-Δ_2-Pentenylbromid*), $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus dem Alkohol u. HBr-Gas (Eiskühlung, 12 Stdn.). $Kp._{68}$ 53°, $D.^{15}_{15}$ 1,2530. — Pentenylbromid u. Phenol. Es tritt auch ohne Alkali Rk. unter beträchtlicher Erhitzung ein. Aus 47 g Phenol, 70 g Bromid u. 70 g K_2CO_3 in Aceton (erst Kühlung, dann Wasserbad) wurden 45 g Alkaliunlösliches (A) u. 23 g Alkalilösliches (B) erhalten. A ist hauptsächlich *Phenolpentenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$, Öl von Geraniengeruch, $Kp._{13}$ 96—98°, $D.^{15}_{15}$ 0,9510; die Bindung zwischen O u. Pentenyl ist sehr locker. B besteht wesentlich aus *o-Pentenylphenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$, das auch recht glatt aus dem vorigen durch Dest. oder besser 3-std. Kochen mit Diäthylanilin gewonnen wird. Viscoses, schwach guajacolartig riechendes Öl, $Kp._{750}$ 245°, $Kp._{12}$ 118—119°, $D.^{15}_{15}$ 0,993. *Phenylcarbaminat*, $C_{18}H_{19}O_2N$, Nädelchen aus Lg., dann Ameisensäure, F. 107—109°. — *2-Äthyl-3-methylcumaran* oder *2,4-Dimethylchroman*, $C_{11}H_{14}O$. Aus o-Pentenylphenol mit Eg.-HBr (Zimmertemp., 24 Stdn.). Öl von charakterist. Geruch, $Kp._{753}$ 225

bis 226°. — Pentenylbromid u. p-Kresol. Ansatz wie mit Phenol, doch wurde das Bromid auf einmal u. ohne Kühlung zugegeben. Aus 65 g Kresol resultierten 20 g Alkalilösliches (A) u. 50 g Alkaliunlösliches (B). A enthält wesentlich zwei Prodd.: 1. (Hauptprod.) *o-Pentenyl-p-kresol*, $C_{12}H_{16}O$. Wird leichter aus Na-Kresolat u. dem Bromid in sd. Bzl. gewonnen. Dickliches, schwach riechendes Öl, Kp. 258°, Kp.$_{13}$ 134—136°, D.$^{15}_{15}$ 0,982. *Phenylcarbaminat*, F. 96,5—98,5°. 2. *o,o-Dipentenyl-p-kresol*, $C_{17}H_{24}O$. Kp.$_{15}$ 171—173°. B enthält ziemlich wenig *p-Kresolpentenyläther* (kenntlich an der Umlagerung in Pentenylkresol mit sd. Diäthylanilin), reichlich $^2/_3$ bleiben selbst bei längerem Erhitzen auf 250° unverändert u. werden durch Vakuumdest. in zwei Prodd. zerlegt: 1. *2-Äthyl-3,5-dimethylcumaran* oder *2,4,6-Trimethylchroman*, $C_{12}H_{16}O$. Angenehm riechendes Öl, Kp. 243,5—244,5°, Kp.$_{15}$ 118 bis 120°. 2. *2-Äthyl-3,5-dimethyl-7-pentenylcumaran* oder *2,4,6-Trimethyl-8-pentenylchroman*, $C_{17}H_{24}O$. Schwach riechendes Öl, Kp. 294—296°, Kp.$_{15}$ 163—165°. Diese Verbb. müssen sich direkt — ohne Zwischenbildung des Pentenylkresols — durch Umsetzung des (auf einmal zugegebenen) Bromids mit (neben dem K-Salz) reichlich vorhandenem freien Kresol gebildet haben, da die Allylphenole nur von sauren Agenzien in Cumarane oder Chromane umgewandelt werden.

Cinnamylbromid u. Phenole. (Vgl. die eingangs zitierten Arbeiten.) Nachzutragen ist: *Phenoldihydrocinnamyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_5$. Wurde zum Vergleich aus Dihydrocinnamylbromid (Kp.$_{11,5}$ 108—109°), Phenol u. K_2CO_3 in Aceton dargestellt. Kp.$_{11}$ 171—173°, F. 27,5—28,5°. — Die Aufarbeitung bei der C-Alkylierung geschah hier (u. in den meisten folgenden Fällen) durch völliges Verjagen des Bzl. oder Toluols, Versetzen des Rückstandes mit Claisenscher Lauge u. 1- bis 2-maliges Ausschütteln mit PAe. — *Phenylcarbaminat des o-Cinnamylphenols.* Nadeln aus Bzn., F. 131,5—132°. — *o-Cinnamylphenol*, $C_{15}H_{14}O$, wird von k. Eg.-HBr (einige Tage) oder sd. Ameisensäure umgewandelt in *2-Phenylchroman*, $C_{15}H_{14}O$, Kp. 332°, F. 43—44° (aus CH_3OH). — Benzylchlorid u. Phenole. *Phenolbenzyläther* dest. trotz des hohen Kp. 286—288° unzers., d. h. ohne Umlagerung. — Einige Benzylphenole sind schon bei CLAISEN (l. c.) kurz erwähnt. Nachzutragen ist: *o-Benzylphenol*, $C_{13}H_{12}O$. Aus 928 g trockenem Na-Phenolat u. 1012 g C_7H_7Cl in 1 l Toluol (Stehen über Nacht, dann 5 Stdn. kochen) oder durch Eintropfen von C_7H_7Cl in eine Mischung von Phenol u. Na-Draht in Toluol. Man schüttelt hier nicht mit methylalkoh., sondern mit wss. KOH aus, in dem gleichzeitig gebildetes *Dibenzylphenol* kaum l. ist. Ausbeute 757 g. Kp. 312° (im CO_2-Strom), Kp.$_{13}$ 171°, F. 21°, im Capillarrohr 22—23°, E. 19°. Im Gegensatz hierzu schm. das in der Patentanmeldung zu F. 53443 beschriebene o-Benzylphenol bei 52°. Vf. hat festgestellt, daß es sich um zwei verschiedene Formen derselben Substanz, also um physikal.-krystallograph. Isomere, handelt. Die Form 21° ist die energiereichere, daher aus dem Schmelzfluß entstehende labile Form u. geht bei Berührung mit einem Splitter der Form 52° (glasglänzende Krystalle) spontan u. exotherm in diese über. Liegt diese einmal vor, ist es schwierig, die Form 21° zu erhalten. *Phenylcarbaminat*, Nadeln aus Lg., F. 117,5—118°. *Methyläther*, Kp.$_{12}$ 159—160°. — Mit Nitrobenzylhalogeniden konnte Kernalkylierung nicht erzielt werden. — Benzylierung von 52 g Na-p-Kresolat (wie oben) lieferte: 1. 42 g *o-Benzyl-p-kresol*, $C_{14}H_{14}O$. Dickes Öl, Kp.$_{12}$ 180—182°, l. in wss. Alkali. *Phenylcarbaminat*, F. 144,5—145°. 2. 6 g *o,o-Dibenzyl-p-kresol*, $C_{21}H_{20}O$. Sehr viscoses Öl, Kp.$_{12}$ 250—252°, l. in methylalkoh., unl. in wss. KOH. Aus Kresol, C_7H_7Cl u. K_2CO_3 in sd. Toluol entsteht außer 15% o-Benzylkresol hauptsächlich *p-Kresolbenzyläther*, F. 41°. — *o-Benzyl-α-naphthol*, $C_{17}H_{14}O$ (l. c.). Nadeln oder Prismen aus Lg., dann Eg. + 85%ig. Ameisensäure. — *o-Benzyl-β-naphthol*, $C_{17}H_{14}O$ (l. c.). Bildet sich mit 40 bis 45% Ausbeute auch mit K_2CO_3 in sd. Toluol. Nadeln aus Bzn., dann 85%ig. Ameisensäure, l. in verd. NaOH mit schwach blauer Fluorescenz. Jedenfalls ident.

mit der von BAKUNIN u. ALTIERI (Gazz. chim. ital. **33.** 487 [1903]) beschriebenen Verb. — Guajacol liefert als Hauptprod. *Guajacolbenzyläther*, Kp.$_{13}$ 187—188°, F. 62°. — *o-Benzylguajacol*, $C_{14}H_{14}O_2$ (l. c.). Nadeln aus Ameisensäure. Färbung der alkoh. Lsg. mit wenig $FeCl_3$ dunkelblau, mit mehr dunkelgrün. — Diphenylmethylbromid u. Phenol. Das Bromid wird vorteilhaft aus Benzhydrol u. PBr_3 in CCl_4 (1 Tag Zimmertemp., 6 Stdn. 60—70°) dargestellt; Kp.$_{14}$ 172—176°, F. 43 bis 45°. Da die Einw. auf Na-Phenolat in Bzl. heftig verläuft, läßt man 1 Tag in W. von 10° stehen. Das mit ca. 60% Ausbeute erhaltene *Benzhydrylphenol*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, bildet eine höchst viscose, fadenziehende M., unl. in wss., l. in methylalkoh. KOH. Die alkoh.-alkal. Lsg. gibt mit Diazosalzen gelbe bis orangefarbene Farbstoffe. (LIEBIGS Ann. **442.** 210—45. Godesberg a. Rh.) LINDENBAUM.

Bernardo Oddo, *Über das Methylketolgelb. Bis-(α-methylindolyl)-phthalid (Methylketolphthalein)*, $C_{26}H_{20}O_2N_2$ (I), aus *Magnesylmethylketol* u. *Phthalylchlorid*, rote Mikrokrystalle, F. 258° (Zers.), wl. in 10%ig. KOH mit rotvioletter Farbe, in verd. Mineralsäuren (HCl, H_2SO_4) erst nach längerem Erhitzen l. — *Methylketolgelb*,



(o-[α-Methylindolyl-α-methylindolydenmethyl]-benzoesäure) (II), aus I durch Behandlung mit alkoh. Kali in der Hitze (K-Salz), durch verd. Säuren die freie Säure fällbar; die wss. Lsg. ist intensiv rot gefärbt, färbt Wolle u. Seide noch in 0,001%ig. Lsg. rot mit violettem Reflex, Baumwolle nach dem Beizen; die Färbungen sind licht- u. waschecht. — Neben I bildet sich eine Verb., die sich ganz verschieden von I verhält, von alkoh. Kali u. auch durch Kalischmelze nicht angegriffen wird. Offenbar handelt es sich um das *Indophthalon* III, da dem Phthalylchlorid auch symmetr. Phthalylchlorid beigemischt gewesen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **1.** 236—38. Pavia, Univ.) ZANDER.

M. Rakusin und **Adelheid Rosenfeld**, *Über die Koagulation des Albumins und das β-Albumin.* Läßt man Hühnereiweiß koagulieren u. filtriert, so gibt das Filtrat die Eiweißrkk. nach MOLISCH u. OSTROMYSLENSKI. Bei 72 std. Erhitzen von 3 g koaguliertem Eiweiß mit 15 g W. in der Druckflasche ging nur ein geringer Teil in Lsg. Diese das *β-Albumin* enthaltende Lsg. zeigte: $\alpha = 0{,}7$; $l = 1$; $c = 1{,}21$ $[\alpha]_D = -39{,}65°$ (vor der Koagulation — 37,1°). Koaguliertes Albumin gibt also beim Erwärmen mit W. unter Druck daran nicht mehr koagulierendes β-Albumin ab. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **49.** 38—39. Moskau.) GROSZFELD.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Paul Fleury, *Untersuchungen über Laccase.* IV. *Einwirkung von Natriumchlorid.: Einfluß der Reaktion des Milieus.* (Vgl. S. 1877.) Das Optimum der Wrkg. liegt bei p_H 6,7; Zugabe von NaCl hemmt u. verschiebt gleichzeitig das Optimum nach p_H 7,2; HCN hemmt, wobei nur eine geringe Verschiebung des optimalen p_H erfolgt. Gibt man zur Bestimmungsprobe so viel NaCl, daß die Konz. in der Lsg.

$^1/_{10}$-n. ist, so wird die Wrkg. der Laccase auf die Hälfte erniedrigt. Die Hemmung steigt proportional dem log der NaCl-Konz. — Mit steigender Menge Substrat (Guajacol) wird das Optimum der Wrkg. nach dem sauren Gebiet verschoben; bei 0,062% Guajacol liegt es zwischen 7,5 u. 8,4, bei 0,25% bei 7,6, bei 1% Guajacol bei p_H 7,1. (Bull. Soc. Chim. Biol. **7.** 188—94. Paris, Univ.) Hesse.

L. Rosenfeld, *Über das Verhalten der Urease gegen Alkohol.* Urease aus Jackbohnen wirkt auch in Lsgg., welche 60, 70 oder 80% A. enthalten. — In 98%ig. A. ist das Ferment nur spurenweise l. (Biochem. Ztschr. **154.** 141—42. 1924.) Hesse.

L. Rosenfeld, *Über die Bindung der Auxoureasen an das Enzym.* (Vgl. vorst. Ref.). Es wird gezeigt, daß die Auxokörper der Urease (KCN u. Glykokoll) durch das Enzym oder den Enzymkomplex fixiert werden. Damit kann aber noch nicht gesagt werden, daß das Enzym Auxokörperverbb. eingeht. (Biochem. Ztschr. **154.** 143—47. 1924. Berlin-Moabit, Krankenh.) Hesse.

Stotherd Mitchell, *Die Verseifung von d-Glucosiden von d- und l-Borneol mit Emulsin.* Die Verseifung der beiden *Glucoside* mit *Emulsin* wurde ausgeführt in einem Thermostaten bei 37°, indem die in je einer 50 ccm-Flasche befindliche geringe Glucosidmenge mit der wss. Emulsinlsg. aufgefüllt u. in bestimmten Intervallen 2 ccm zur Best. der gebildeten *Glucose* (nach Mc Leans Methode) entnommen wurde. Nach der Gleichung für unimolekulare Rkk.: $k = [2{,}30/(t_y - t_x)] \cdot \log (c_x/c_y)$ sind die Reaktionskonstanten berechnet (Tabelle). *l-Bornyl-d-glucosid* wird 3,4-mal rascher hydrolysiert als *d-Bornyl-d-glucosid*, eine Bestätigung der selektiven Wrkg. von Enzymen am Beispiel des Emulsins. (Journ. Chem. Soc. London **127.** 208—9. Glasgow, Univ.) Horst.

C. Neuberg und **E. Simon**, *Über Sulfatase.* V. Mitt. *Tierische Sulfatase.* (IV. vgl. Noguchi, Biochem. Ztschr. **144.** 138; C. **1924.** I. 1808.) In Leber, Niere, Muskulatur u. Gehirn der Kaninchen u. Meerschweinchen konnte die Sulfatase nachgewiesen werden. Die bei der zur Herst. der Fermentpräparate nötigen Autolyse auftretende Säure wurde durch Zugabe von $CaCO_3$ zur Autolysenfl. abgestumpft. Man kann das Ferment auch in Acetontrockenpräparaten u. in wss. Auszügen der betreffenden Organe nachweisen. — Die Best. des Enzymes erfolgte so, daß in einer 1%ig. Lsg. des ätherschwefelsauren Salzes der in einer bestimmten Zeit unzerlegt gebliebene Anteil des Äthersulfates ermittelt wurde. (Biochem. Ztschr. **156.** 365—73. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. exper. Ther. u. Biochemie.) Hesse.

Henry Stanley Raper und **Arthur Wormall**, *Die Tyrosinase-Tyrosin-Reaktion.* II. *Die Theorie der Desamidierung.* Gegen die Ansicht von Bach (Biochem. Ztschr. **60.** 221; C. **1914.** I. 1357), die Wrkg. der Tyrosinase auf Tyrosin erfolge unter Absplitterung von NH_3, wird von Vff. geltend gemacht, daß in dem Reaktionsgemisch während der B. von Melanin kein Anwachsen des Gehaltes an NH_3 erfolgt, so lange noch $^2/_3$ des Tyrosins vorhanden sind u. daß die B. von Melanin bezw. den Zwischenprodd. nicht durch das Entfernen von jeglichem NH_3 aus der Lsg. beeinträchtigt wird. Da die Oxydation von Tyrosin nach Bach unter B. von NH_3 zur p-Oxyphenylbrenztraubensäure führen müßte, wurde diese Säure untersucht. Dabei zeigte sich, daß Tyrosinase diese Säure weder in Ggw. noch in Abwesenheit von NH_3 zu Melanin oxydiert. — Das bei der Wrkg. von Tyrosinase auf Tyrosin entstehende Melanin hat einen etwas höheren N-Gehalt als Tyrosin (nämlich 8,40% gegenüber 7,73%). (Biochemical Journ. **19.** 84—91.) Hesse.

Frank Charles Happold und **Henry Stanley Raper**, *Die Tyrosinase-Tyrosin-Reaktion.* III. *Die angebliche desamidierende Wirkung der Tyrosinase auf Aminosäuren.* (II. vgl. vorst. Ref.). Die Arbeit wendet sich gegen die Befunde von Chodat u. Schweizer (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **35.** 140; C. **1913.** I. 1354). Vff. finden, daß bei Einw. von Tyrosinase aus Kartoffeln auf Glykokoll Alanin oder Phenylaminoessigsäure keine B. von Aldehyd, kein Freiwerden von

NH_3 u. keine Verminderung des Gehaltes an Amino-N erfolgt. — Bei Einw. von Tyrosinase auf Glykokoll oder Alanin findet man keine Absorption von O_2; wohl aber ist eine Absorption von O_2 bei Wrkg. auf Tyrosin zu beobachten. — Die von CHODAT u. SCHWEIZER bei der Einw. von Tyrosinase auf Aminosäuren beobachtete B. von NH_3 ist auf Wrkg. des zugesetzten p-Kresols zurückzuführen. Vff. haben noch weitere Phenole untersucht u. gefunden, daß wahrscheinlich diejenigen Phenole, welche ein o-Chinon bilden können, die Desamidierung bewirken. Es findet also zunächst B. von o-Chinon statt, welches dann das Tyrosin unter B. von tiefgefärbten Melanin angreift. (Biochemical Journ. **19**. 92—100. Manchester, Univ.) HE.

E_5. Tierphysiologie.

Theodor Brugsch und **Hans Horsters**, *Das Insulinproblem.* Verss. der Vff. haben ergeben, daß sowohl in vitro als auch in vivo das *Insulin* das thermostabile Coenzym der Phosphatese ist, also der Aktivator oder die Kinase der thermolabilen Phosphatese. Durch Zusatz der Kinase wurde Glucose oder Milchsäure zum Verschwinden gebracht, zum Teil veratmet u. auch zum größten Teil an anorgan. H_3PO_4 gebunden. Vorausgesetzt, daß ähnlich wie bei der Gärung, die Phosphatese als Teilprozeß die Glykolyse in sich schließt, so ist es verständlich, daß mit der Kinase der Phosphatese der Zuckerzerlegungsprozeß zur Milchsäurebildung einsetzt u. daß mit dem Fehlen der Kinase die Glykolyse mehr oder minder ausbleibt. So gewinnt das Insulin ohne weiteres Beziehungen zum Coenzym der Hefe, zum Coferment des Muskels bezw. anderer Organe. Das Insulin ist nicht ident. mit der Hefekinase u. dem Coferment der Muskulatur, es ist vielmehr spezif., anscheinend für die ganze Reihe der Warmblüter, daher weisen Hefepräparate nicht die Wirksamkeit des Pankreas-Insulins auf. Vff. konnten ferner nachweisen, daß ein Parallelismus zwischen äußerer u. innerer Pankreassekretion, Insulinproduktion, besteht. Es wird n. gerade soviel Insulin produziert, als die Leber zum Aufbau von Glykogen aus dem Nahrungsstrom der Kohlenhydrate des Verdauungskanals nötig hat. Im Hunger versagt die Insulinproduktion. Der Umbau des Fettes zu Kohlenhydraten kann nur dann einsetzen, wenn Insulin bezw. Kohlenhydrate in der Leber fehlen. Insulin blockiert den Umbau des Fettes zu Kohlenhydraten, ebenso wie es in der Leber die diastat. Wrkg. der Glykogendiastase blockiert. (Klin. Wchschr. **4**. 436—38. Berlin, Charité.) FRANK.

Robert E. Mark, *Die neuesten klinischen und experimentellen Insulinstudien aus dem Institute Allen, Morristown N. J.* Die hydrop. Degeneration der β-Zellen in den Langerhansschen Inseln ist nach den Ergebnissen von Tierverss. als ein reversibler Vorgang aufzufassen. Nicht nur Kohlenhydrate, sondern auch der Gesamtkalorienumsatz wirken entscheidend auf den *Insulin*bedarf ein. Der im Anschluß an die größere Nahrungszufuhr beim Tiere unter der Wrkg. von Insulin erzielte Fettansatz ermöglicht die Entstehung eines typ. diabet. Komas. (Wien. klin. Wchschr. **38**. 278—79. Wien, Univ.) FRANK.

E. Gley und **Alf. Quinquaud**, *Veränderungen der Konzentration des venösen subrenalen Blutes an Adrenalin im Laufe einer und derselben Reizung des Splanchnicus-Nervs beim Hunde.* (Vgl. S. 395. 405.) Während einer genügend starken Reizung des Splanchnicus-Nervs u. einer Dauer von 60 Sek. nimmt der Gehalt des venösen subrenalen Blutes an Adrenalin, nach der Beurteilung seiner Wrkg. auf den arteriellen Druck, ab mit dem Beginn der Reizung. Bisweilen jedoch, inmitten der Reizung, erscheint das Blut am meisten mit Adrenalin belastet. Anderenteils, aber seltener, behält das Blut einige Male fast denselben Gehalt. (C. r. soc. de biologie **92**. 771—74.) DIETZE.

Sara Satanowski, *Der organische Phosphor und das Calcium des Blutplasmas während der Entwicklung des Callus bei Brüchen.* Der Gehalt an P nimmt bei Hunden

am 3. Tage nach dem Bruche um 1 mg auf 100 ccm Plasma zu u. steigt an bis während eines Monats; nach 5—7 Wochen geht der P-Gehalt zum Normalen zurück. — Der Ca-Gehalt bleibt ziemlich unverändert. (C. r. soc. de biologie **92.** 826—27.) DIETZE.

Karl Hellmuth, *Untersuchungen über den Calciumgehalt des mütterlichen und foetalen Blutserums.* Im Ca-Spiegel des mütterlichen u. kindlichen Blutes besteht am Ende der Geburt ein beträchtlicher, außerhalb der Fehlerbreite der Methode liegender Unterschied. Der Ca-Gehalt des foetalen Serums wurde in jedem Falle wesentlich höher gefunden als der des mütterlichen. Alter der Mutter oder Zahl der vorausgegangenen Geburten spielen keine Rolle. (Klin. Wchschr. **4.** 454—55. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenh.) FRANK.

A. Sordelli und **P. Mazzocco**, *Änderung der Proteine des Blutserums durch die Immunisierung.* Bei den Pferden, die zur Produktion der antitox. u. antiinfektiösen Sera dienen, hat man quantitativ bestimmt: den gesamten Proteingehalt, ferner die Albumine (zu 5 ccm Serum setzt man 10 ccm Na_2SO_4-Lsg. [33%], erhitzt, auf 50°, filtriert nach 5 Minuten bei 37°) u. die Globuline (zu 5 ccm Serum gibt man 5,6 ccm Na_2SO_4-Lsg. [33%]) u. 4,4 ccm W., erhitzt auf 32° u. filtriert. Die Veränderungen der Diphtheritis-, Tetanus- u. Pestsera während u. nach der Immunisierung werden besprochen. (C. r. soc. de biologie **92.** 827—28.) DIETZE.

F. Rathery und **Dreyfus-Sée**, *Die Wirkungen der Lumbal-Punktion auf die Polyurie, Glucosurie und Glykämie bei Diabetikern und Nicht-Diabetikern.* (C. r. soc. de biologie **92.** 789—92.) DIETZE.

F. Knoop, *Über Bildung und Ausscheidung von Milchsäure.* Nach Zufuhr von β-Oxybuttersäure wurde der Milchsäurespiegel des Blutes untersucht. Eine *Milchsäure*vermehrung im Blute ließ sich nur innerhalb der physiolog. Grenzwerte finden, oft fehlte sie ganz. Der Grund für das bei diesen Verss. beobachtete Erscheinen von Milchsäure im Harn ist demnach nicht auf eine direkte Oxydation der Propionsäure zurückzuführen, sondern vielleicht auf eine Beeinträchtigung des Nierenparenchyms, dessen Dichtigkeit gegen die n. Milchsäure-Konz. leidet. (Klin. Wchschr. **4.** 433—34. Freiburg, Univ.) FRANK.

Ed. Retterer, *Über den Ursprung und die Entwicklung des Zahnemails.* Zum Nachweis des Ursprungs u. der Entw. des Zahnemails werden Embryonen u menschliche Föten benutzt; die Entstehung u. Weiterbildung werden geschildert. (C. r. soc. de biologie **92.** 784—86.) DIETZE.

A. Pi-Suner und **J. M. Bellido**, *Wirkung von Strontiumchlorid auf das Herz von neugeborenen Hunden.* Bei der Anwendung von 30 ccm 10%ig. Lsg. von $SrCl_2$ auf 1 kg Tier, einer doppelten Dosis der bei erwachsenen Tieren früher verwendeten, ist die Wrkg. bei gesunden Hunden fast ident. Bei den Tieren, deren Herz bloßgelegt ist, u. die durch künstliche Atmung erhalten werden, ist die Wrkg. derjenigen des $SrCl_2$ auf das Herz von Testudo graeca vergleichbar. (C. r. soc. de biologie **92.** 809—10.) DIETZE.

R. R. Busso, *Empfindlichkeit schilddrüsenloser Tiere gegen gewisse Gifte.* Für Adrenalin wurden bei gesunden u. schilddrüsenlosen Ratten dieselben Giftdosen (0,0006 mg per g) gefunden; *Morphin* war bei den letzteren ein wenig giftiger. Gegen *KCN* waren gesunde Ratten empfindlicher. Bei Kaninchen war das Umgekehrte der Fall. (C. r. soc. de biologie **92.** 820—21.) DIETZE.

Rosa Rabinovich, *Anti-Antithrombinwirkung des Cobragiftes.* Das Cobragift besitzt eine Anti-Antithrombinwrkg., d. h. wenn man es in kleinen Mengen zu einer Antithrombinlsg. setzt, bleibt die antikoagulierende Wrkg. derselben aus. 3 Hypothesen sind log.: a) das Cobragift fixiert das Antithrombin, b) das Gift verhindert seine B., c) das Antithrombin wird zerstört, wenn es einmal gebildet ist, oder das Cobragift zerstört das Heparin oder das Prothrombin. Die Wrkg. des Cobragiftes beruht wahrscheinlich auf einer Fixierung des Antithrombins zu einer nicht sehr

beständigen Verb.; das Serum kann diese schon zerstören, indem es das Antithrombin in Freiheit setzt. Wärme (100° 1 Stde.) hat keine Wrkg. auf die Aktivität des Giftes. Nach 1 Stde. bei 60° ist das System Antithrombin-Cobragift noch nicht verändert. Das Antithrombin wird auch nicht nach 1 Stde. bei 70° zerstört. (C. r. soc. de biologie **92**. 833—34.) DIETZE.

Rosa Rabinovich, *Antikoagulierende Wirkung der Nucleinsäuren und der Alkalinucleate.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Nucleate haben eine schwache antikoagulierende Wrkg. Die Nucleinsäure u. das Na-Hefe-Nucleat haben fast keine Aktivität. Das Na-Nucleat der Nervenknoten ist sehr wirksam. Die Antithrombinwrkg. der Nucleate macht sich bemerkbar, wenn man als Reagenzien Thrombin des Serums u. Oxalatplasma verwendet. Bei Thrombin HOWELL u. Fibrinogen HAMMERSTEN ist die Verzögerung sehr schwach; es gibt keine wahre Antithrombinwrkg. Wenn man 2—4‰ Na-Nucleat von Nervenknoten zu Oxalatplasma gibt, tritt die Koagulation unvollständig ein. In starker Dosis u. nach längerer Berührung vermindert Cobragift die antikoagulierende Wrkg. der Nucleate. (C. r. soc. de biologie **92**. 834—37.) DIETZE.

N. C. Laclau, I. L. Imaz und **E. V. Zappi**, *Versuche in der Chemotherapie des Krebses.* Zu den Verss. wurden Se-haltige Hydrolysate von Saccharomyces cerevisiae u. Se-haltiges Olivenöl verwendet. Die Injektionen erfolgten beim Menschen intramuskulär, zweimal wöchentlich 10 ccm Öl. Die Behandlung verspricht Erfolge. (C. r. soc. de biologie **92**. 840—41.) DIETZE.

G. Analyse. Laboratorium.

Henry P. Stevens, *Kautschukstopfkappen.* Sie dienen als Ersatz für Kautschukstopfen. Um Flaschen zu verschließen, werden sie einfach über den Hals gezogen; da sie gedehnt werden beim Aufsetzen, bedarf es davon weniger Größen als von Kautschukstopfen. Außerdem lassen sie sich leicht durchbohren, um Röhren usw. einzuführen. (Analyst **50**. 131.) RÜHLE.

Jaques Meyer, *Über einen leistungsfähigen Ersatz der Kobaltgläser.* Vf. weist darauf hin, daß die zur qualitativen Unterscheidung von K u. Na mittels Beobachtung der Flammenfärbung verwendeten Kobaltgläser ihrem Zweck insofern nicht gerecht werden, als daß sie in dünner Schicht neben dem K-Licht auch noch Na-Licht hindurchlassen, in dicker Schicht für beide Spektralgebiete ziemlich undurchlässig sind. Vf. stellt auf Grund von Angaben von v. HÜBL (Die photograph. Lichtfilter, Halle **1910**. 48) mit *Krystallviolett* angefärbte Gelatinefilter her, welche die Spektralgebiete der K u. der Na-Flamme bedeutend schärfer trennen als dies mit dem Kobaltglas gelingt; er gibt ein Rezept zur Herst. solcher Filter (Wasser 100 ccm, reinstes Krystallviolett 3 g, Essigsäure 8 Tropfen, kryst. $CuSO_4$ 1,5 g) u. zu ihrem Auftragen auf Glasplatten. (Helv. chim. Acta **8**. 146—48. Basel, Anstalt für anorgan. Chemie.) FRANKENBURGER.

A. H. W. Aten, *Elektrische Heizapparate im Laboratorium.* Beschrieben wird die Selbstanfertigung von Heizplatten, Wasserbädern, Tiegelöfen, Muffelöfen, Trockenschränken, Destillierkesseln, Schweißvorr. Absprengen von Glasröhren durch Heizdraht usw. Formeln zur Berechnung der erforderlichen Drahtgrößen. Beschreibung eines Thermoelementes zur Temperaturmessung. — Als Heizdraht ist am besten *Cekasdraht* (aus Ni-Cr), womit Tempp. bis zu 1150° erreicht werden, für höhere Temp. Pt-Draht oder Wo- u. Mo-Draht bei Luftabschluß. Die beste feuerfeste Masse wird aus Alundumzement (Al_2O_3) hergestellt.) (Chem. Weekblad **22**. 174—82. Amsterdam, Lab. v. Electrochemie v. d. Univ.) GROSZFELD.

E. Bames, *Über einen neuartigen Rechenschieber.* Beschreibung u. Empfehlung eines Rechenschiebers der „Numa", G. m. b. H. in München S. 50, Implerstr. 6, von

E. SCHNEIDER konstruiert. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **49**. 52—53. Berlin.) GROSZFELD.

Robert Rinderknecht, *Die Wirkung der Ablesungsfehler auf die Konstanten der Rotationsdispersion.* Vf. gibt eine mathemat. Diskussion über die zahlenmäßigen Veränderungen, welche die Konstanten der Rotationsdispersion infolge von Ablesungsfehlern erleiden. (Helv. chim. Acta **8**. 179—84. Basel, Anstalt für organ. Chemie.) FRANKENBURGER.

U. Retzow, *Das optische Betriebspyrometer der AEG.* Vf. beschreibt eine kleinere Ausführungsform des *Pyrometers*, bei dem durch einen Vorschaltwiderstand die Helligkeit des Kohlefadens einer Glühlampe in Übereinstimmung gebracht wird mit der des anvisierten zu messenden Körpers; der Kontaktschieber zeigt an einer Skala die Temp. an. (AEG. **1924**. 260—61.) JUNG.

A. Mc Millan und **W. C. Ferguson**, *Elektrometrische Titrationen mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung von Titanochlorid in der Erzanalyse.* Die direkte u. die elektrometr. Titration mit Titanochlorid ermöglicht die rasche Best. von $Fe^{\cdot\cdot}$ u. $F^{\cdot\cdot\cdot}$ nebeneinander u. von Mn in Ggw. von Fe in Eisenerzen. (Journ. Chem. Soc. Ind. **44**. T. 141—42. Glasgow, Univ.) JUNG.

W. D. Treadwell, *Über die Verwendung der Radioempfängerröhre zu elektrometrischen Titrationen.* (Nach Versuchen von **C. Paoloni**.) Vf. schildert kurz die Wirkungsweise der Elektronenröhre als empfindliches Nachweisinstrument für geringe Potentialänderungen sowie als Gleichrichter für Wechselstrom u. behandelt die für die Charakteristik solcher Röhren geltenden zahlenmäßigen Beziehungen. Für potentiometr. Messungen lassen sich derartige Röhren zweckmäßig in der Weise verwenden, daß das zu bestimmende Potential an Gitter u. Glühkathode der Röhre angelegt wird; der zwischen Glühkathode u. Anode übergehende Elektronenstrom gibt dann verstärkt die Veränderungen der zu messenden Potentiale wieder; er dient gleichsam als „Zeiger" des Instrumentes. Wichtig ist, daß mittels einer zusätzlichen negativen Vorspannung das Gitter der Elektronenquelle dem Glühdraht gegenüber stets negativ gehalten wird; wird dann der mittlere, nahezu lineare Teil der Charakteristik der Röhre ausgenützt, so geben die Änderungen des Anodenstroms die Potentialänderungen am Gitter getreu wieder. Als Beispiel einer derart ausgeführten potentiometr. Best. wird die mittels eines Millivoltmeters gemessene Veränderung des Anodenstroms beim Zutropfen von 0,1-n. $AgNO_3$-Lsg. zu 0,1-n. KCl-Lsg. festgelegt: beim Äquivalenzpunkt ist ein jäher Abfall der Stärke des Anodenstroms zu beobachten. Ferner eignet sich die Gitterröhre als Gleichrichter bei konduktometr. Titrationen; hierbei wird die Leitfähigkeitszelle mit mechan. kommutiertem Gleichstrom gespeist u. die Stromstärke mit einem Millivoltmeter gemessen, das vor dem Kommutator als Nebenschluß in die Gleichstromleitung gelegt ist. Die Schaltung der App. wird näher beschrieben u. als Beispiele die Titrationen von 0,01-n. Lsg. von *Brucin*- u. verd. A., von $Ba(OH)_2$ u. von carbonathaltiger *Natronlauge* mit 0,01-n. HCl angeführt. In allen 3 Fällen lassen sich die stufenweise einander folgenden Neutralisationspunkte an Richtungsänderungen der Stromstärkekurven eindeutig erkennen. (Helv. chim. Acta **8**. 89—96. Zürich, Techn. Hochsch.) FRANKENBURGER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

O. Noetzel, *Die quantitative Bestimmung des Fluorwasserstoffs.* 50—100 g Fleisch o. dgl. werden unter Zusatz von 1—2 g $Ca(OH)_2$ verascht. Die Asche wird mit 5—7 g Quarzsand gemischt in bekannter Weise mit H_2SO_4 dest. u. das gebildete SiF_4 in 4%ig. NaOH aufgefangen. Die Lsg. wird h. gegen Phenolphthalein fast neutralisiert u. dann nach GREEF mit $FeCl_3$ tritriert. Hierzu wird das l. Fluorid in 25 ccm h. W. gel., nach Erkalten mit 20 g NaCl, 5 ccm 10%ig. NH_4CNS-Lsg.

versetzt u. mit gegen NaF (100 ccm = 1 g) $FeCl_3$-Lsg. bis schwach gelb titriert, dann 10 ccm Ä. zugesetzt u. weiter titriert, bis die Rotfärbung bleibt: $6NaF + FeCl_3 = (FNa)_3 FeF_3 + 3NaCl$. Abbildung der Versuchsanordnung bei der Dest. u. vergleichende Verss. in der Quelle. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **49.** 31—37. Breslau, Chem. Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

G. Frederick Smith, *Die Trennung und Bestimmung der Alkalimetalle mittels Perchlorsäure.* I. *Die Löslichkeiten der Alkaliperchlorate in gemischten organischen Lösungsmitteln.* (Vgl. WILLARD u. SMITH, Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 286; C. **1923.** III. 892.) Die Löslichkeiten von $NaClO_4$, $NaClO_4 \cdot H_2O$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, NH_4ClO_4 u. $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ in Gemischen von *Methyl-*, *Äthyl-* u. *n-Butylalkohol* mit verschiedenen Teilen *Essigsäureäthylester* wurden untersucht. Die Daten sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. Die wasserfreien Salze sind in den gemischten Lösungsmm. viel löslicher als aus den Löslichkeiten in den einzelnen Komponenten vorausgesagt werden konnte. Die Daten liefern die Bedingungen, unter welchen die Alkalimetalle durch Extraktion voneinander getrennt werden können. Die abnorm hohen Löslichkeiten werden entweder durch Rk. der beiden Lösungsmm. miteinander oder eines der Lösungsmm. mit dem gel. Salz erklärt. $LiClO_4$ u. $NaClO_4$ bilden vielleicht in A. „Alkoholate" statt der Hydrate. $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ ist in A. u. Äthylacetat weniger l. als das wasserfreie Salz, in gemischten Lösungsmm. sind die Abweichungen von dem vorauszusagenden Löslichkeitswert nur gering. Aus den Löslichkeitsbestst. läßt sich andererseits auf die Reinheit der angewandten Lösungsmm. schließen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 762—69.) JOSEPHY.

G. Frederick Smith und **John F. Ross**, *Die Trennung und Bestimmung der Alkalimetalle mittels Perchlorsäure.* II. *Die genaue Bestimmung der unlöslichen Alkaliperchlorate.* (I. vgl. vorst. Ref.). Vf. bestimmt die Temp., bei der $KClO_4$ die letzten Spuren Feuchtigkeit abgibt, das ist nach 15 Min. bei 350° erreicht, diese Temp. ist die geeignetste zur Trocknung der unl. Alkaliperchlorate. Ferner bestimmt Vf. die Menge $HClO_4$, die bei der zur Trennung des Cs, Rb u. K von Li u. Na notwendigen Umwandlung der Chloride in Perchlorate bei der Krystallisation eingeschlossen wird, sie ist am größten bei $KClO_4$ aus h. 72,5%ig. $HClO_4$, am geringsten bei $CsClO_4$. Die capillaren Einschlüsse sind mikrophotograph. wiedergegeben. In Ggw. von $NaClO_4$ bleibt auch dieses in den Krystallen eingeschlossen u. muß mit gemischten Lösungsmm. mehrmals extrahiert werden, nachdem das $KClO_4$ jedes Mal zuvor bei 350° getrocknet ist. Zur Trennung der Alkaliperchlorate durch Extraktion wird folgender Weg empfohlen: Die gemischten, von NH_4-Salzen freien Chloride werden in W. gel. u. mit 2—3-fachem Überschuß an reiner $HClO_4$ behandelt u. die Lsg. in einem Pyrexbecher zur Trockne eingedampft, der Inhalt wird in möglichst wenig h. W. gel. u. wieder zur Trockne eingedampft. Dann werden 10—20 ccm des gemischten organ. Lösungsm. zur Extraktion angewandt u. 2—3 Min. zum Sieden erhitzt, bei Zimmertemp. abgekühlt, die überstehende Fl. durch einen Monroetiegel mit Pt-Schwamm oder Goochtiegel abdekantiert, der Rückstand 2—3 mal durch Dekantieren gewaschen, um möglichst viel l. Perchlorat zu entfernen. Der Nd. wird in wenig h. W. gel., wieder zur Trockne eingedampft, zum 2. Mal extrahiert, einige Min. bei 110°, dann 15 Min. in einer Muffel bei 350° getrocknet u. gewogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 774—81. Urbana [Ill.] Univ.) JOSEPHY.

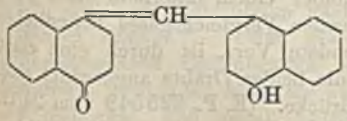
Wilhelm Bernard, *Zur Analyse von technischen Natriumsulfhydratlaugen.* Bei der Analyse von techn. *Sulfhydratlaugen*, die geringere Mengen Sulfid, Thiosulfat u. Sulfit enthalten, gibt das Verf. von WÖBER (LUNGE-BERL, 7. Aufl., **1.** 924; Chem.-Ztg. **44.** 601; C. **1920.** IV. 495) falsche Werte bei Anwendung von $ZnCO_3$, richtige mit frisch gefälltem $CdCO_3$. (Ztschr. f. angew. Ch. **28.** 289—91. Aussig.) JUNG.

Organische Substanzen.

Karl Freudenberg und **Emil Weber**, *Mikroacetylbestimmung.* Vff. haben das von FREUDENBERG u. HARDER (LIEBIGS Ann. **433.** 230; C. **1924.** I. 2189) angegebene Verf. der *Acetyl*best. für die *Mikroanalyse* ausgearbeitet. Der App. besteht aus einem Kolben mit Tropftrichter u. Destillationsaufsatz mit Rückflußkühler, der durch geeignete Schlauchverb. zeitweilig entleert werden kann. Der Destillationsaufsatz ist durch einen Kugelkühler mit einem zweiten Kolben als Vorlage verbunden. Die Büretten sind mittels Schliffen direkt auf die Flaschen montiert u. mit selbsttätiger Nullpunktseinstellung versehen. Zum Ausspritzen des Kugelkühlers mit einem bestimmten Vol. A. dient ein zur Spritzflasche eingerichteter Meßzylinder. App. u. Büretten werden vom techn. Assistenten S. LOHR, Chem. Inst. der techn. Hochschule Karlsruhe, geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. **38.** 280 bis 285. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) JUNG.

T. Callan, *Über den Nachweis und die Bestimmung von kleinen Mengen α-Naphthol in β-Naphthol.* Vf. hat sämtliche bisher bekannten Methoden zum Nachweis u. zur Best. von α- in β-*Naphthol* einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Die kürzlich von DRIVER (Journ. Soc. Chem. Ind. **43.** T 206; C. **1924.** II. 2068) angegebene Methode genügt weitergehenden Ansprüchen nicht, da sie nur ca. 1% α-Naphthol nachzuweisen gestattet. Am empfindlichsten ist das Verf. von PROCHAZKA (Journ. Ind. and Engin. Chem. **15.** 944; C. **1923.** IV. 935), welches Vf. in folgender, etwas veränderter Weise ausführt: 1,5 g Substanz werden in 50 ccm CH_3OH gel., unter Eiskühlung u. Rühren mit 10 ccm $^1/_{20}$-n. p-Nitrodiazobenzollsg. versetzt, nach 30 Min. 50 ccm sd. W. zugefügt, darauf der CH_3OH verdampft, nach Zusatz von 50 ccm h. W. u. 5 ccm 20%ig. NaOH einige Min. gekocht, h. filtriert u. Filtrat nebst Waschfl. auf 500 ccm aufgefüllt. Die Färbung dieser Lsg. vergleicht man mit in gleicher Weise hergestellten Lsgg. aus 1,5 g reinem β-Naphthol u. bekannten Zusätzen von reinem α-Naphthol (Grundlsg.: 0,15 g in 100 ccm CH_3OH). Die Methode gestattet mit Sicherheit 0,1% α-Naphthol zu bestimmen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44.** T 125—27.) LINDENBAUM.

Aldo Zamparo, *Über die Unterscheidung der Naphthole und über das Kondensationsprodukt des α-Naphthols mit Formaldehyd.* Eine Probe Naphthol (0,1 g) wird in 95%ig. A. gel., mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzt u. mit konz. H_2SO_4 unterschichtet, ohne die Fll. zu vermischen. An der Berührungszone bilden sich verschiedenfarbige Ringe. Bei Ggw. von α-*Naphthol*: trüber brauner Ring; nach dem Durchschütteln orangefarbig, dann Trübung, schließlich brauner, flockiger Nd.; ein Teil des Nd. gibt, in A. gel., auf vorsichtigen Zusatz von NH_3 gelbe Färbung, die mit Ä. extrahierbar ist. Bei Ggw. von β-*Naphthol*: durchscheinender brauner Ring mit grünlicher Fluorescenz; beim Durchschütteln dunkelgelbe Färbung mit Fluorescenz; beim Verdünnen eines Teiles der Lsg. mit A. u. auf Zusatz von NH_3 verschwindet die Fluorescenz, beim Ansäuern kehrt sie zurück. — Bei gelindem Erwärmen von α-*Naphthol* in alkoh. Lsg. mit *Formaldehyd* (+ konz. HCl) scheidet sich nach einigen Stdn. ein braunes Öl, *Bis-(4-oxy-1-naphthyl)-methan*, ab, das sich nach dem Waschen mit verd. A. u. sd. W. in eine harzige M. verwandelt, l. in A. u. Ä. mit gelber Farbe (Ausbeute fast quantitativ). An der Luft oder durch H_2O_2 erfolgt Oxydation zum *(4-Oxy-1-naphthyl)-(4-oxo-1,4-dihydro-1-naphthyliden)-methan* von nebenstehender Konst., dessen chromogene Gruppe intensive Rotfärbung verursacht, aus A. durch W. fällbar, rotbraune Schuppen aus Ä. (durch Verdunsten). Die 2%ig. alkoh. Lsg. gibt mit Alkalien Blaufärbung, beim Ansäuern



kehrt die ursprüngliche Farbe zurück; sie eignet sich als Indicator für die Alkalimetrie. (Boll. Chim. Farm. **64.** 97—100. Udine.) ZANDER.

G. Reif, *Die analytische Prüfung der synthetischen, aus Acetylen hergestellten Essigsäure.* (Dtsch. Essigind. **29.** 63—66. — C. **1925.** I. 730.) RÜHLE.

Pierre Thomas, *Über eine Mikrobestimmung des Acetons und der β-Oxybuttersäure.* Vf. hat die Methode von LUBLIN (Handb. d. biol. Arbeitsmethoden IV, 5. 242) in eine Form gebracht, die gestattet, *Aceton* u. *β-Oxybuttersäure* schnell, sicher u. mit wenig Mitteln zu bestimmen. Das Verf. ist besonders für klin. Zwecke geeignet. Der dafür zusammengestellte App. (Abbildung im Original) ähnelt dem Dest.-App. für die N-Best. nach KJELDAHL u. ist übrigens auch für diesen Zweck verwendbar. Man gibt in den Kolben 25 ccm W., 1 ccm 10%ig. Essigsäure, etwas Talkum u. die zu untersuchende Fl., z. B. 0,25—2 ccm Harn (je nach Acetongehalt, der qualitativ durch die Nitroprussidnatriumrk. abzuschätzen ist). In die Vorlage kommen 40 ccm W., 5 ccm 25%ig NaOH u. 10 ccm $^1/_{50}$-n. Jodlsg. Darauf dest. man so, daß in 15 Min. 20 ccm übergehen, u. stellt die Vorlage, welche das Aceton enthält, einstweilen beiseite. Zur Best. der β-Oxybuttersäure füllt man in den Kolben 20 ccm W., um das Anfangsvol. wieder herzustellen, bringt eine zweite wie oben beschickte Vorlage an u. dest., während man gleichzeitig 20 ccm einer Lsg. von 2 g $K_2Cr_2O_7$ in 100 ccm 20%ig. H_2SO_4 zutropfen läßt, so, daß wieder in 15 Min. 20 ccm übergehen, das Vol. im Kolben also keine Veränderung erfährt. Die β-Oxybuttersäure wird zu Acetessigsäure oxydiert, welche in CO_2 u. Aceton zerfällt. Die Lsg. in jeder der beiden Vorlagen wird mit 5 ccm 32%ig. H_2SO_4, 10 ccm $^1/_{50}$-n. Thiosulfatlsg. u. etwas Stärkelsg. versetzt u. mit $^1/_{50}$-n. Jodlsg. titriert. Die verbrauchten ccm der letzteren ergeben, für die erste Vorlage mit 0,1934, für die zweite Vorlage mit 0,50 multipliziert, den Gehalt an Aceton bezw. β-Oxybuttersäure in mg. (Bulet. Societăţ. de Ştiinte din Cluj **2.** 299—305. Cluj, Univ.) LB.

S. Glasstone, *Die Einwirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die colorimetrische Bestimmung von Pyrogallol- und Catechinabkömmlingen.* Es hat sich gezeigt, daß verschiedene Gerbstoffe innerhalb verschiedener Grenzen der p_H die Violettfärbung mit Mitchellschem Reagens (vgl. PRICE, Analyst **49.** 361; C. **1924.** II. 2000) geben. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist das Verf. nicht nur für Pyrogallolgerbstoffe brauchbar, sondern auch für Catechingerbstoffe (l. c.). (Analyst **50.** 49—53.) RÜHLE.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt, *Gasanalyse.* Der Gehalt an brennbaren Bestandteilen in Abgasen wird stetig bestimmt, indem die Gase einerseits u. Luft andrerseits durch 2 Röhren geleitet werden, innerhalb derer sich 2 elektr. geheizte Drähte aus Pt-Ir, Pd-Ir, Pt-Rh oder ähnlichen Legierungen von Metallen der Platingruppe befinden. Diese Drähte sind als Zweige einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet. Der Unterschied der Widerstände dient als Maß für den zu bestimmenden Gehalt an Brennstoff. (**E. P. 225210** vom 15/11. 1924, Auszug veröff. 21/1. 1925. Prior. 20/11. 1923.) KÜHLING.

P. Jung, Neukölln, *Gasanalyse.* Als Mittel zur Untersuchung eines Gases dient der Unterschied des elektr. Widerstandes, den ein innerhalb des zu untersuchenden Gases befindlicher Metalldraht gegenüber einem innerhalb eines unter gleichen Temperatur- u. Druckbedingungen stehenden Vergleichsgases befindlichen gleichartigen Metalldraht aufweist. Die verwendete Vorr. ist durch eine elast. Scheidewand in 2 Kammern geteilt, in welcher die beiden Drähte angeordnet sind. Diese bilden 2 Zweige einer Wheatstoneschen Brücke. (**E. P. 225549** vom 24/11. 1924, Auszug veröff. 21/1. 1925. Prior. 29/11. 1923.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

Hans Lehmann, *Einiges über die technische Chlorkalielektrolyse.* (*Das Siemens-Billiter-Verfahren.*) Die moderne Ausführung des Siemens-Billiter-Verf. u. die Verwendung der Prodd. ist beschrieben. (Zellstoff u. Papier **5**. 83—85.) Süvern.

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. und **Franz Petz**, Nürnberg, *Elektrolytische Zelle* mit einem Trog aus Zement, 1. dad. gek., daß in die Trogwand zwischen Gebieten, die von benachbarten Arbeitselektroden berührt werden, wenigstens eine Metallschicht als Zwischenelektrode zwischen den Arbeitselektroden eingebettet ist. — 2. bei der zwischen die Arbeitselektroden Diaphragmen in den Trog eingesetzt sind, dad. gek., daß in die Trogwand zwischen den Gebieten, die von einer Arbeitselektrode u. einem benachbarten Diaphragma berührt werden, eine als Zwischenelektrode wirkende Metallschicht eingebettet ist. — 3. dad. gek., daß die in die Trogwand eingebetteten Zwischenelektroden mit seitlich ausladenden, fest auf der Zementunterlage haftenden Köpfen versehen sind, die in ihrer Gesamtheit den größeren Teil der Innenfläche der Trogwand bedecken. — 4. dad. gek., daß als Zwischenelektroden U-Eisen mit an der Innenfläche der Trogwand liegenden Stegen u. U-Eisen mit an der Außenfläche der Trogwand liegenden Stegen eingebettet sind, die mit ihren Schenkeln in den Zement der Wand hineinragen u., ohne einander metall. zu berühren, ähnlich Klettengliedern ineinandergreifen. — 5. dad. gek., daß für jede gasausscheidende Seite einer Arbeitselektrode eine besondere Gassammelglocke vorhanden ist, die in den Elektrolyten eintaucht, aber von ihrer Arbeitselektrode u. zweckmäßig auch von dem Metallrahmen des zugehörigen Diaphragmas isoliert ist. (**D. R. P. 410772** Kl. 12i vom 4/10. 1923. ausg. 20/3. 1925.) Kausch.

John Pressly Scott, Toronto, Canada, *Elektrolytischer Apparat* 1. insbesondere für die Wasserzersetzung mit getrenntem Umlauf des Anolyten u. Katholyten, dad. gek., daß das Leitungsrohrsystem zur Verb. der elektrolyt. Zellen mit den Abscheidekammern in seiner Lage zu den Zellen verändert werden kann. — 2. gek. durch eine Reihe von Säulen u. mehrere auf diesen Säulen angebrachte Querarme, die in der Längsrichtung verlaufende Hauptrohre tragen u. an den Säulen einstellbar sind. — 3. dad. gek., daß die Hauptrohre von den Querarmen unter elektr. Isolierung gegenüber diesen getragen werden. — 4. App., bei dem die Einlaßhauptrohre mit dem unteren Teil der elektrolyt. Zellen u. die Auslaßhauptrohre mit den oberen Teilen der elektrolyt. Zellen in Verb. stehen, dad. gek., daß sowohl die Einlaß- als auch die Auslaßhauptrohre oberhalb der Zellen liegen. — 5. App., gek. durch die Anordnung eines dem Anolyt- u. dem Katholytsystem gemeinsamen, zweckmäßig zwischen den Abscheidekammern u. den Zellen in das Umlaufsystem eingefügten u. gegebenenfalls beheizbaren Wiederverteilungsbehälter, dem Speisewasser zugeführt werden kann. — 6. gek. durch eine verschiedene Temperierung der oberen Teile gegenüber den unteren Teilen der Abscheidekammern ermöglichende Einrichtung. — 7. gek. durch eine zweckmäßig aus einem Paar oberhalb der Zuführungsleitungen angeordneter Kammern bestehende Hilfsvorr. zum Entfernen von vom Elektrolyten nach dem Austritt aus den Abscheidekammern mitgerissenen Stoffen. — 8. dad. gek., daß die senkrechten, die Kammern mit den Zuführungsrohren verbindenden Rohre mit den Hilfskammern durch ein paar Hauptrohre verbunden sind, die zweckmäßig in isolierte Abschnitte unterteilt sind. — 9. dad. gek., daß metall. Leitungsrohre aus einzelnen voneinander isolierten Abschnitten bestehen. (**D. R. P. 411048** Kl. 12i vom 18/12. 1923, ausg. 25/3. 1925.) Kausch.

John Pressly Scott, Toronto, *Wasserelektrolysator.* Es sind Leitungen vorgesehen, die Anolyt- u. Katholytabteilungen einer Mehrzahl von elektrolyt. Zellen mit den anod. u. kathod. Gasabscheidekammern derart verbinden, daß eine gegetrennte Zirkulation der Anolyt- u. der Katholytfl. erzeugt wird. (**Schwz. P. 108697** vom 22/12. 1923, ausg. 2/2. 1925.) KAUSCH.

Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., Westminster, übert. von: **A. H. Maude**, **C. J. Rodman** und **C. A. Steyer**, Wilkinsburgh, und **W. C. Wilharm**, Edgewood, V. St. A., *Bindemittel für Sauerstoff.* Ein Metall wird mit einem Elektrolyten gemischt, zweckmäßig in äquimolekularer Menge, u. es wird zur Mischung W., ein poriges Füllmittel, wie Kieselgur, Sand, Korkmehl, Asbest o. dgl., ein Katalysator, wie Aktivkohle u. $CaCl_2$ o. dgl. gegeben. Z. B. wird eine Mischung von Kupferasche u. Kieselgur im Gasstrom reduziert, u. dem Erzeugnis NH_4Cl, $CaCl_2$, W. u. Aktivkohle zugefügt. Die M. dient zur Entfernung von O_2 aus Gasgemischen, z. B. aus Luft, welche in elektr. Transformatoren mit Ölisolierung geleitet wird. (**E. P. 226512** vom 22/11. 1924, Auszug veröff. 11/2. 1925. Prior. 21/12. 1923.) KÜHLING.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., (Erfinder: **H. Gorke**), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Mit einer durchbrochenen Elektrode vereinigtes Diaphragma*, dad. gek., daß die dem Elektrodenmetall anliegenden Teile des Diaphragmas für den elektr. Strom leicht durchlässig gemacht sind. (**D. R. P. 410865** Kl. 12h vom 20/6. 1923, ausg. 13/3. 1925.) KAUSCH.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Verfahren zur Herstellung von Kohleelektroden*, 1. dad. gek., daß der als Bindemittel zu verwendende Teer vor seiner Vermischung mit der zu bindenden feinkörnigen Kohlenmasse mit Kohle in feinster mehlartiger Verteilung aufs innigste vermengt wird. — 2. gek. durch Zusätze von Leichtölen. (**D. R. P. 411207** Kl. 12h vom 11/6. 1922, ausg. 23/3. 1925.) KAUSCH.

Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Berlin, übert. von: **Hans Beer**, Ratibor, *Kohleelektroden.* (**A. P. 1517819** vom 17/4. 1924, ausg. 2/12. 1924. — C. **1925.** I. 1356.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co, Ltd., London, übert. von: **E. R. Berry**, Malden, V. St. A., *Verbinden von Metall und Quarz.* Der mit einem aus Quarz bestehenden Gegenstand zu verbindende Metallkörper, z. B. ein Wolfram- oder Molybdändraht wird mit einem Überzug aus einem Glase versehen, dessen Ausdehnungskoeffizient zwischen dem des Metalles u. dem des Quarzes liegt. Der Metallkörper wird dann in eine Höhlung des Quarzgegenstandes eingeführt u. die Verbindungsstelle auf eine Temp. erhitzt, bei der Metall, Glas u. Quarz zusammenschmelzen. (**E. P. 224870** vom 26/9. 1924, Auszug veröff. 14/1. 1925. Prior. 17/11. 1923.) KÜHLING.

Adolf Plath, Bad Nauheim, *Aufladbares Leclanchéelement*, 1. dad. gek., daß die Zinkelektrode Silber- oder Palladiumamalgam enthält, oder daß diese Stoffe im Elektrolyten gel. sind. — 2. dad. gek., daß seine Braunsteinkohlenelektrode mit einer Umhüllung versehen ist, die während der Ladung u. auch sonst einen Übertritt von Depolarisationsmitteln zum Elektrolyten oder eine Lockerung der M. nicht zuläßt. — Das Element läßt sich wie ein Bleisammler durch elektr. Aufladung vielfach erneuern. (**D. R. P. 408958** Kl. 21b vom 1/4. 1922, ausg. 27/1. 1925.) KÜ.

A. Cellino, Rom, *Batterie.* Die Batterie besitzt positive Elektroden aus PbO_2 u. eine oder mehrere negative Elektroden aus Al, Pb, Messing, Cu, Zn, Fe o. dgl. Der Elektrolyt wird bereitet, indem eine 10%ig. wss. Lsg. von Wasserglas mit Elektroden aus Pb u. Al mit Gleich- oder Wechselstrom behandelt wird. Das Erzeugnis wird filtriert u. mit so viel reiner H_2SO_4 versetzt, daß eine Lsg. von etwa 20° Bé entsteht, der etwa 6% $ZnSO_4$ zugefügt werden. Die Batterie wird

mittels Gleich- oder Wechselstroms geladen, im letzteren Fall unter Mitverwendung einer Hilfselektrode aus reinem Al. (E. P. **225197** vom 29/10. 1924, Auszug veröff. 14/1. 1925. Prior. 22/11. 1923.) Kühling.

Bohumil Jirotka, Berlin, *Erzeugung elektrischer Energie*, dad. gek., daß als Thermoelemente ausgebildete Körper zum Teil in die Erde oder W. eingelassen u. zum Teil der Luft bezw. den Sonnenstrahlen oder sonstigen Wärmequellen ausgesetzt werden. — Die über der Erde befindlichen Teile können im Sommer mittels Reflektoren oder Linsen stärker erhitzt, im Winter durch Benetzen mit Fll. stärker gekühlt werden. (D. R. P. **408959** Kl. 21b vom 3/5. 1921, ausg. 27/1. 1925.) Kü.

Godfrey Steerup, Chicago, Illinois, *Trennungswände für Sammlerbatterien*. 250 g unvulkanisierter Kautschuk werden in 7000 ccm CCl_4 gel. bezw. gequollen, 3000 ccm dieses Gels werden mit 600 g Kieselgur, die mit 2000 ccm W. angerührt wurden, vermischt, zu dieser Mischung gibt man noch 300 g trockene Kieselgur, walzt die M. zu der gewünschten Stärke u. trocknet. (A. P. **1526942** vom 27/3. 1922, ausg. 17/2. 1925.) Franz.

Lucien Marnac, Frankreich, *Farbige Leuchtröhren*. Mit seltenen Gasen u. etwas Säuredampf gefüllte u. mit Elektroden ausgestattete Glasröhren werden der Einw. hochgespannter elektr. Ströme ausgesetzt. Um den Farbton zu beeinflussen, werden farbige, gegebenenfalls phosphorescierende Glasröhren verwendet oder die Oberflächen der Röhren mit gefärbten Häutchen bedeckt. (F. P. **579299** vom 11/6. 1923, ausg. 13/10. 1924.) Kühling.

V. Anorganische Industrie.

Theodor Curtius, *Friedrich Wilhelm Curtius (1782—1862), ein Begründer der anorganisch-chemischen Großindustrie am Niederrhein vor hundert Jahren.* Lebensbild des Begründers von 5 chemischen Fabriken am Niederrhein. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 294—96. Heidelberg.) Jung.

G. A. Perley und **R. P. Smith**, *Temperaturkontrolle bei der Ammoniakoxydation.* Hoher NH_3-Gehalt im Oxydationsgemisch bedingt eine hohe Temp. des Heizdrahtes. Es empfiehlt sich ein Vorwärmen des Gasgemisches auf 460—500°, wodurch die Ausbeuten bedeutend gesteigert werden. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 258—60. Durham [N. H.].) Grimme.

Harry N. Holmes und **J. Arthur Anderson**, *Eine neue Art von Kieselsäuregel.* Wichtig für die Wirksamkeit des als Absorbens benutzten Kieselsäuregels ist die Art seiner Auswaschung u. Trocknung. Man verfährt am besten so, daß man die abgepreßte M. ausbreitet u. bei Zimmertemp. durch Luftaufblassen trocknet. Die wirksamsten Gele erhält man, wenn man SiO_2 zugleich mit einem Metallsalze ausfällt, z. B. Fe, Al, Cr, Ca u. Cu, das Mischgel in üblicher Weise auswäscht u. trocknet, u. die Metallverb. durch Säurebehandlung teilweise wieder herauslöst. Man erhält so bedeutend mehr feine Capillaren. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 280 bis 282. Oberlin [Ohio].) Grimme.

Richard Ibach, München, *Explosionskraftmaschine zur Erzeugung von Stickoxyden*, dad. gek., daß die Maschine gegenläufige Ein- u. Auslaß steuernde Kolben besitzt u. derart eingerichtet ist, daß zur Erzielung hoher Verbrennungstempp. die Ladung eine höhere Temp. hat als bei derartigen, nur der Krafterzeugung dienenden Maschinen. (D. R. P. **305130** Kl. 46a vom 12/1. 1915, ausg. 11/7. 1919. Oe. P. **88722** vom 6/6. 1916, ausg. 10/6. 1922. D. Prior. 11/1. 1915.) Kausch.

Ragnvald Stören, Kongsberg und **Reiert Johanson**, Otta, *Luftstickstoffoxydation im Lichtbogen.* Komprimierte, vorgewärmte Luft u. elektrolyt. erzeugter, komprimierter u. vorgewärmter O_2 werden im stumpfen Winkel zueinander zwischen

hörnerartig zueinander angeordnete (Lichtbogen-)Elektroden geblasen. (**N. P. 38778** vom 3/6. 1921, ausg. 21/1. 1924.) Kausch.

S. Henshaw, S. Stonier und **Talk O'Th'Hill Colliery, Ltd.**, Stoke-on-Trent, *Ammoniumsulfat.* Rohes, aus dem Sättiger kommendes $(NH_4)_2SO_4$ wird in einer Zentrifuge mittels einer schwachen wss. Lsg. von NH_3 neutralisiert, dann mittels h. Luft getrocknet u. gemahlen. (**E. P. 224697** vom 24/10. 1923, ausg. 11/12. 1924.) Kühling.

Société Anonyme Compagnie Générale des Produits Chimiques de Louvres, Louvres, S. et O., Frankr., *Herstellung von Titansäure.* (**D. R. P. 409478** Kl. 12i vom 14/12. 1923, ausg. 5/2. 1925. F. Prior. 4/7. 1923. — C. **1925**. I. 1644.) Kausch.

John C. Woodruff, Larchmont, New York, *Wiederbelebung kohlenstoffhaltiger Abfälle.* Zur Entfärbung von Fll. verwendetes, C-haltiges Material wird mit einer inaktiven Kohle gemischt u. mit einem Aktivierungsmittel erhitzt. (**A. P. 1528905** vom 25/7. 1922, ausg. 10/3. 1925.) Kausch.

F. von Bichowsky und **J. Harthan**, Glendale, V. St. A., *Blausäure und Cyanide.* Alkali- oder Erdalkalicyanide werden bei Ggw. von W. unter vermindertem Druck mit CO_2 behandelt, die entwickelte CNH unter vermindertem Druck in Aktivkohle oder Silikagel adsorbiert u. nach dem Wiederaustreiben aus diesen Stoffen entweder in fl. Form oder durch Überleiten über NaOH oder auf etwa 500° erhitztes Na_2CO_3 als NaCN gewonnen. (**E. P. 226699** vom 13/2. 1924, ausg. 22/1. 1925.) Kühling.

Fabriques des Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Elsaß, *Alkalicyanide u. dgl.* Gemische von Erdalkalicyanamid, Alkalicarbonat, Kohle u. gegebenenfalls Fe bezw. Schwefelverbb. wie Sulfaten oder Sulfiden werden bei 500—600° erhitzt. Es entstehen Alkalicyanide bezw. Ferrocyanalkalien bezw. Rhodanide, welche der M. durch Auslaugen entzogen werden. Der Rückstand ist als hochwertige *Entfärbungskohle* verwendbar. (**E. P. 225160** vom 11/1. 1924, ausg. 14/1. 1925. Prior. 24/11. 1923.) Kühling.

Oliver C. Ralston und **George S. Tilley**, Tilley, Berkeley, Calif., *Reinigung von Aluminiumsalzen.* Um Fe- von Al-Verbb. zu trennen, stellt man eine Lsg. her, in der das Fe im Ferri-Zustande sich befindet u. die [H'] derart ist, daß die Potentialdifferenz zwischen einer platinierten O_2-Elektrode, die in die Lsg. eingetaucht wird u. einer n. Calomelelektrode, die elektr. mit der Lsg. verbunden ist, 0,600—0,400 V ist, worauf das Al-Salz auskrystallisiert wird. (**A. P. 1529035** vom 20/1. 1923, ausg. 10/3. 1925.) Kausch.

Simon J. Lubowsky, Jersey City, N. J., *Zinnoxyd.* Man erhitzt gefällte Zinnoxydhydrate auf über 1900° F. (**A. P. 1529261** vom 7/4. 1923, ausg. 10/3. 1925.) Ka.

Simon Joseph Lubowsky, Jersey City, N. J., *Abscheidung der Verunreinigungen aus Zinnsalzlösungen.* Man bildet in den Lsgg. ein Zinnoxydhydrat, das die Verunreinigungen niederschlägt u. zieht dann die überstehende Fl. ab. (**A. P. 1529260** vom 1/3. 1923, ausg. 10/3. 1925.) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Helmuth Krarup, *Die wirtschaftliche Grenze und Betriebsmöglichkeit von Abhitzekesseln.* Beschreibung einer an 6 Zementdrehöfen (125 Fuß lang, 8 Fuß Durchmesser) angebauten Abhitzekesselanlage, die 72000 Kilowattstdn. in 24 Stdn. leistet. Bericht über die Maßnahmen, die bei dieser Anlage zur Erhöhung bezw. Ermäßigung der Dampferzeugung führen. (Zement **14**. 209—11. 253—55. Des Moines-Jova.) Wecke.

K. B. J., *Abspringen der Glasur bei Steingut.* Seine Ursachen u. deren Erkennung. (Keram. Rdsch. **33**. 157—58.) Wecke.

Wolfgang Henze, *Das Färben und Entfärben von Massen.* (Keram. Rdsch. **33.** 226—27. Coethen.) Wecke.

Nicola Lengersdorff, *Über gasgefeuerte Brennöfen in der keramischen Industrie.* Der Tunnelofen zum Brennen von Mauerziegeln, Klinkern usw. unter Verwendung grubenfeuchter Braunkohle. Dieser ist nur dort wirtschaftlich, wo es sich um einfachere Fabrikate handelt; für hochwertige Fabrikate ist die Beheizung mit Reingas unter Druck vorzuziehen. Hierzu beschreibt Vf. den *Tunnelofen mit Reingasdruckanlage* Bauart „Lengersdorff" u. die Reingasdarst. in Form von beständigem Gas (permanentes Gas). (Sprechsaal **58.** 147—51. Dresden.) Wecke.

Paul Bary, *Die physikalisch-chemische Zusammensetzung der Gläser.* 1. Das Glas als Gel betrachtet. 2. Allgemeines über Gele. 3. Die Alkalisilicate. 4. Die Erdalkalisilicate. 5. Glasartige Substanzen. Die Gläser bestehen bei gewöhnlicher Temp. aus einer Lsg. von krystallartigem Alkalisilicat in einem polymeren Polysilicat eines zweiwertigen Metalls. (Rev. gén. des Colloides **3.** 1—8. 43—52.) We.

Ad. Legrenier, *Die Härte der Gläser.* Bei gleichem Gehalt an SiO_2 sind im allgemeinen die Natrongläser härter als die Kaligläser. Bei reinen Kalknatrongläsern steigt die Härte bei gleichem Gehalt an SiO_2 mit Zunahme des Kalkgehaltes u. Abnahme des Natrongehaltes an. Anwesenheit von B_2O_3 gibt den Gläsern größere Härte. Als Bestandteile von Bleigläsern erhöhen Natron u. Kalk die Härte. (Keram. Rdsch. **33.** 205—6.) Wecke.

Oscar Knapp, *Die Keppelersche Bleiglasregel.* Vf. stellt fest, daß die Keppelersche Regel: „Rechnet man auf den Bleigehalt allein 1 Mol. SiO_2 für sich, so sind für das hinzutretende Alkali 6—8 Mol. SiO_2 zu nehmen", keine allgemeine Gültigkeit hat u. nur bei einer verhältnismäßig kleinen Anzahl der bekannten u. möglichen Bleigläser stimmt. Das Bleiglas ist als starre Lsg. zu betrachten, u. Regeln, die mit dem Begriff „Lösung" nicht im Einklang stehen, sind auf das Glas nicht anzuwenden. (Sprechsaal **58.** 110.) Wecke.

H. Barth, *Schwaches gegossenes Spiegelglas.* Über das Verf. des Vfs. zur Herst. von Spiegelglas aus der Wanne mit einer Vorr. an dieser, durch die das Glas fortlaufend u. auch periodisch dem Gießtisch bezw. einem Walzwerk zugeführt wird. (Sprechsaal **58.** 187—88. Hannover.) Wecke.

W. S. Houldsworth und **J. W. Cobb**, *Das Verhalten feuerfester Tone, Kaoline und Bauxite beim Erhitzen.* Die untersuchten Kaoline, Tone u. Schiefertone zeigen eine endothermische Rk. bei 500—530° u. eine exothermische Rk. bei höherer Temp. Diese erfolgt bei einer Tonerde bei 1060—1190°, bei Bauxiten u. Tonen bei etwa 100° niedriger. Die meisten Stoffe zeigen eine Wärmeabsorption unterhalb 500° (Verlust kolloidaler Substanz). Die thermischen Rkk. der Tone sind nicht vornehmlich vom Gehalt an SiO_2 abhängig. Gefällte Tonerde weist keine exothermische Rk. auf. — Weitere Verss. erwiesen, daß die Schwindung der Kaolinkörper in der Wärme nicht auf eine Herabminderung ihrer Porigkeit zurückgeführt werden kann. (Keram. Rdsch. **32.** 513—16.) Wecke.

Burchartz und **v. Wrochem**, *Einfluß von Zucker und anderen Stoffen auf das Abbinden und Erhärten von Zement und Zementmörtel.* Lsgg. mit 0,1—0,25% Zucker als Anmachewasser haben geringe schädliche Wrkg.; Lsgg. höheren Gehalts beeinflussen das Abbinden u. Erhärten sehr nachteilig; ebenso Glucoselsg. (1—2%); Gerbsäure, bis zu 2% zugesetzt, vermindert die Festigkeit nur wenig. Die chem.-mikroskop. Prüfung u. die Raumvergrößerung der Körper bei der Erhärtung in den Zuckerlsgg. erhellen, daß der Zucker die Krystallisationserscheinungen im allgemeinen zurückdrängt u. vorwiegend oder ausschließlich Erhärtungsprozesse kolloidaler Natur zur Geltung bringt. (Mitt. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde **41.** 79—81. 1923.) Wecke.

Bernhard Ultsch, *Die Bedeutung des Tunnelofens in der Ziegelindustrie.* Mitteilungen über den Aufbau, die Betriebsweise u. Brandergebnisse eines Tunnelofens Bauart Lengersdorff mit Druckgasbeheizung (92 m lang) zum Brennen von Mauer- u. Dachziegeln. (Tonind.-Ztg. **49.** 340—42.) Wecke.

Burchartz, *Normenkalkpulver als Ersatz für Normenkalkteig zur Bereitung von Traßnormenmörtel.* Vf. weist nach, daß die Prüfung von Traßkalkmörtel bei Verwendung von Kalkteig zu durchaus unzuverlässigen Ergebnissen führt (infolge des Vorhandenseins von Klümpchen), u. daß der Kalkteig durch Kalkpulver ersetzt werden muß. (Mitt. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde **41.** 81—84. 1923.) We.

Franz Kanhäuser, *Die Normung und die Industrieforschung auf dem Gebiete der feuerfesten Stoffe.* Vorschläge für diese. (Keram. Rdsch. **33.** 140—42. 159 bis 161.) Wecke.

E. Buss, *Die Kohlenuntersuchung im keramischen Betrieb.* Probenahme. Elementaranalyse. Heizwertbest. (Sprechsaal **58.** 156—59.) Wecke.

Eberhard Zschimmer und **Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Herstellung eines Glases* aus Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3 u. BaO nach Pat. 407792, dad. gek., daß der Glassatz so zusammengesetzt wird, daß das fertige Glas in einem Gewichtsteil weniger als $^1/_3$ u. mindestens $^1/_4$ Al_2O_3 enthält u. im übrigen nach der Regel des Hauptpatentes zusammengesetzt ist. — Die Erzeugnisse sind im Gegensatz zu den gemäß dem Hauptpatent erhältlichen Gläsern vollkommen klar durchsichtig. (**D. R. P. 408531** Kl. 32b vom 16/12. 1922, ausg. 21/1. 1925. **Zus. zu D. R. P. 407792; C. 1925. I. 1518.**) Kühling.

C. Lanoy, Montignies sur Sambre, Belgien, *Herstellung von Plattenglas.* Der aus feuerfestem Stoff bestehende Schmelzraum ist mit einem durch innere Kanäle kühlbaren Mundstück versehen, aus dem die Platten gezogen werden. Das Mundstück ist aus die Wärme gut leitendem Stoff gefertigt, der einen höheren F. besitzt als das zu ziehende Glas, z. B. aus Gewehrmetall oder Kupfer. Es wird die B. von Streifen vermieden. (**E. P. 225708** vom 10/12. 1923, ausg. 31/12. 1924.) Kühling.

Westinghouse Lamp Company, Bloomfield, N. J., V. St. A., *Bildung eines durchscheinenden Überzugs auf Glaskörpern.* Man erhitzt eine Mischung von Kaolin u. einem l. Silicat auf dem Glaskörper u. behandelt ihn dann mit einem neutralen mit der M. reagierenden Stoffe (NH_4-Salzlsg.) (**Schwz. P. 108447** vom 9/4. 1924, ausg. 16/1. 1925.) Kausch.

O. Hommel, Pittsburgh, V. St. A., *Gefärbte Glasgegenstände.* Eine ausreichende Menge gekörnten farbigen Glases wird auf die Oberfläche eines eben der Form entnommenen Glasgegenstandes gleichmäßig verteilt. Die Körnchen schmelzen unter der Einw. der Hitze des Glasgegenstandes u. bilden auf diesem einen gleichmäßigen Überzug. (**E. P. 225485** vom 30/7. 1924, ausg. 24/12. 1924.) Kühling.

S. Bercott, Glasgow, *Kunststeinmassen.* Gepulverter Sand, Schwefel, Fe, Alabaster u. W. werden gemischt, die Mischung auf 150° erhitzt u. geformt. Gegebenenfalls kann ein Farbstoff, wie gepulverte Kohle, zugefügt werden. (**E. P. 226693** vom 1/2. 1924, ausg. 22/1. 1925.) Kühling.

Societa Anonima Italiana per la Produzione di Calci e Cementi di Segni, Rom, *Mörtelbildner.* (**D. R. P. 409466** Kl. 80b vom 27/1. 1924, ausg. 6/2. 1925. — C. **1925.** I. 1786.) Kühling.

H. W. H. Schnell und **Schnell & Schelling's Patenten**, Oud-Beierland, Holland, *Isolierstoff.* $CaSO_4$ wird mit einem Schaum vermischt, der durch Erhitzen eines Gemenges von $Ca(OH)_2$ u. einer Seifenlsg. oder einer wss. Emulsion von Fett oder Öl erhalten worden ist. Das Erzeugnis kann entweder unmittelbar oder

nachdem es gepulvert u. mit CaO u. Faserstoffen gemischt worden ist, in beliebige Form gebracht werden. (E. P. **224 802** vom 10/4. 1924, ausg. 18/12. 1924.) KÜ.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

T. F. Baily, *Elektrisch erwärmte Ausgleichgruben für Ingots.* Die auf dem Werk der DONNER Steel Co., Buffalo, gemachten Erfahrungen mit der neuen Einrichtung werden besprochen. Es hat sich herausgestellt, daß das Heizen gleichmäßiger ist entsprechend der genaueren Temperaturkontrolle. Die erzielte Oberfläche ist besser als die bei mit Gas erhitzten Ausgleichgruben. Weiter wird an Fläche gespart u. die Erhitzungskosten sind geringer, vorausgesetzt, daß die Ingots bei Tempp., die allgemein üblich sind, in die Ausgleichgrube kommen. (Iron Age **115**. 617—18. Baily Furnace Co., Alliance, Ohio.) WILKE.

H. S. Primrose, *Korrosionsbeständiges Eisen.* Herst., der Hamilton-Evans-Prozeß, die Wrkg. des Cr auf Fe u. die Eigenschaften werden beschrieben. (Metal Ind. [London] **26**. 37—38. 64—66. 72.) WILKE.

—, *Federstahl vom kaltwalzenden Reifenwalzwerk.* Es wird das Werk der Wallace Barnes Co., in Bristol [Conn]., das neuerdings ausgebaut worden ist, beschrieben. 2 Sorten Stahl mit 0,70—0,80 u. 0,95—1,05% werden dort verarbeitet. (Iron Age **115**. 399—402.) WILKE.

R. H. Aborn, *Eigenschaften und Anwendungen von Legierungsstählen.* Die spezif. Wrkgg. im warmbearbeiteten Zustande, Zus. u. Gebrauch, Herst., Vorteile u. Nachteile der einzelnen legierenden Elemente sind sehr übersichtlich in Tabellenform gegeben. (Iron Age **115**. 685—87. Auburndale [Mass.].) WILKE.

Marcel Fourment, *Die mineralischen Vorkommen der Erde.* V. (IV. vgl. S. 354.) Vf. bespricht das *Wolfram*, u. zwar V., Gewinnung, Weltproduktion u. seine wirtschaftliche Bedeutung. (Rev. de Métallurgie **22**. 170—78. Paris.) LÜDER.

Peter Hidnert, *Wärmeausdehnung von Aluminium und verschiedenen wichtigen Aluminiumlegierungen.* Vf. hat die therm. Ausdehnungskoeffizienten von 4 Al-Proben u. 51 wichtigen Al-Legierungen gemessen. Bei diesen wird die Herst., chem. Zus., Wärmebehandlung usw. eingehend berücksichtigt. Die meisten Messungen wurden bei Tempp. von 15—500° ausgeführt, die gewonnenen Kurven sind wiedergegeben. — Die Ausdehnung von Guß-Al mit 99,95% Al wird durch die Beziehung $L_t = L_0$ $1 + (22{,}58\ t + 0{,}00989\ t^2) \cdot 10^{-6}]$ dargestellt bei Tempp. bis 610°. — Al-Zn-Legierungen zeigen bei 210°, der Temp. der eutektoiden Aufspaltung ein dieser Konstitutionsänderung entsprechendes sprunghaftes Verhalten. Schließlich werden noch die Al-Cu-, die Al-Si-Legierungen, sowie die ternären Al-Si-Cu-Legierungen genauer untersucht. (Department of Commerce. Scient. Papers Bureau of standards. **19**. Nr. 497. 35 Seit. Sep.) LÜDER.

Robert S. Archer und **Zay Jeffries**, *Neue Fortschritte in den Aluminiumlegierungen.* Binäre Al-Cu-Legierungen können bei richtiger Wahl der Temp., der Zeit u. der Zus. durch Erwärmen auf 100—200° nach dem Schrecken ebenfalls altern u. unerwartet gute physikal. Eigenschaften bekommen. Nach einer kurzen Besprechung des künstlichen Alterns u. die dabei wichtige Rolle des Mg_2Si in Si-haltigen Legierungen, werden 2 neue Legierungen besprochen, die bessere Eigenschaften beim Bearbeiten zeigen als *Duralumin.* Die erste Legierung gehört zur Al-Cu-Gruppe, zeigt keine Festigkeitszunahme beim Lagern bei Raumtemp. nach dem Abschrecken von rund 500°, läßt sich aber künstlich altern bei 100—175°; die zweite Legierung gehört zur Al-Mg-Si-Gruppe, altert etwas bei gewöhnlicher Temp., aber in viel beträchtlicherem Maße beim Erwärmen. Mit einer Legierung der Duralumin-Gruppe (4,32% Cu, 0,78% Si, 0,50% Mg u. 0,49% Mn), die geschmiedet, nach Erwärmen auf 500—515° geschreckt war u. 3 Tage bei Raumtemp. lagerte, wurde eine Festigkeit von rund 42 kg/qmm u. 25% Dehnung

erreicht, nach 70 Stdn. künstlichen Alterns betrugen die Werte 48 kg/qmm u. 20,5%, nach 20 Stdn. bei 150° rund 53 kg/qmm u. 13%. (Iron Age **115**. 666—68. Aluminium Co. of America, Cleveland.) WILKE.

Henry Shore, *Thermoelektrische Messung der beim Werkzeugschneiden entwickelten Temperaturen.* Vf. bestimmt die beim Schneiden verschiedener Metalle an der Drehbank entwickelten Tempp. mittels einer Methode, bei der die Berührungsstelle Werkstück-Schneidestahl als Lötstelle eines Thermoelementes fungiert. Vorverss. erweisen, daß der von Stahl auf das Werkstück ausgeübte Druck die entwickelte EK. nicht verändert; durch Erhitzen von Proben des schneidenden Stahles gemeinsam mit Stücken des Werkmetalls u. mit Sn als Kontaktmetall auf bestimmte Temp. wird die Eichkurve für die Beziehung: Temp. der sich berührenden Metalle: entwickelte EK. festgelegt. Vf. gibt für die bei der Bearbeitung von Messing u. weichem Stahl bei verschiedenen Abdrehungsgeschwindigkeiten entwickelten Tempp. tabellar. Zusammenstellungen. (Journ. Washington Acad. of Sciences **15**. 85—88. Massachusetts Inst. of Technology.) FRANKENBURGER.

E. Longden, *Analyse von schadhaften Gußstücken.* Vf. bespricht die möglichen Ursachen für das Entstehen von schadhaftem Guß u. gibt an schemat. Zeichnungen Erläuterungen zu seinen Ausführungen. Die Arbeit ist vor allem vom prakt. Standpunkt des Gießereifachmanns geschrieben u. gibt dementsprechend keine großen theoret. Ausführungen. (Metal Ind. [London] **26**. 215—17. 239—43.) WIL.

J. Cournot, *Abriß der Untersuchungen von Edwin Dudley Martin bezüglich des Überziehens von Eisenlegierungen mit Aluminium nebst einigen angeknüpften Bemerkungen.* Vf. bespricht sehr eingehend die Theorie eines Verf.'s, Fe u. seine Legierungen gegen äußere Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, indem man die betreffenden Stoffe mit Überzügen aus Al versieht. Er empfiehlt, die Fe-Gegenstände mit einer Mischung von 45% Al, 45% Al_2O_3 u. 10% NH_4Cl zu bestreichen u. auf 900° zu erhitzen, wobei das Fe mit einer Al-Schicht bedeckt wird, die fest haftet u. es gegen Korrosion beständiger macht. Der Arbeit sind Diagramme u. Schliffbilder beigefügt. (Rev. de Métallurgie **22**. 139—53. Paris.) LÜDER.

E. E. Hedges, Newark, V. St. A., *Behandlung von Erzen.* Die zerkleinerten Erze werden in einem geneigt angeordneten, innen gerippten Drehrohrofen der Einw. überhitzten Dampfes ausgesetzt, der auf eine Temp. gebracht ist, welche oberhalb der Verflüchtigungstemp. derjenigen Bestandteile der Erze liegt, die man abtreiben will. Die nicht verflüchtigten Teile verlassen den Ofen am unteren Ende, die verflüchtigten gelangen vom oberen Ende des Ofens aus in einen Kondensraum, der das mit Förderschnecke versehene Zuführungsrohr für das Roherz umgibt. (**E. P. 225779** vom 26/5. 1924, ausg. 31/12. 1925.) KÜHLING.

F. Johannsen, Clausthal a. Harz, *Behandeln von Erzen.* Mischungen von Erz u. Brennstoff werden in einem Drehrohrofen in oxydierender Atm. erhitzt, wobei die Oxyde der leichter flüchtigen Metalle, wie Zn, Sn, Pb, Cd, As, Sb u. Bi entweichen u. in Vorlagen aufgefangen werden. Die Rückstände, welche gegebenenfalls Cu, Ni, Fe u. dgl. enthalten, werden mit CaO oder anderen Zuschlägen gemischt u. im mit Koks beschickten Hochofen verblasen. Die Abhitze des Hochofens wird zum Heizen des ersterwähnten Drehrohrofens verwendet. (**E. P. 225842** vom 25/11. 1924, Auszug veröff. 28/1. 1925. Prior. 7/12. 1923.) KÜHLING.

David Stanislaus O'Donovan, Vogelfontein, Transvaal, *Härten von Stahlgegenständen.* Die zu härtenden Gegenstände werden in einer Reihe nebeneinander liegender schmaler oder in einer breiten Muffel allmählich erhitzt u. schließlich in eine Muffel gebracht, welche nahezu die Temp. besitzt, bei welcher der Stahl unmagnet. wird. Während sich der Gegenstand in dieser Muffel befindet, steht er einerseits unter der Einw. einer Feder, welche ihn aus der Muffel herauszuziehen

bestrebt ist, andererseits unter der Einw. eines Magneten, der ihn in der Muffel festhält. Ist bei weiterem Erhitzen der Muffel die Temp. erreicht, bei welcher der Magnetismus des Stahls verschwindet, so zieht die Feder den Gegenstand aus der Muffel, worauf er in die Härtungsfl. geworfen wird. (**Aust. P. 14013** vom 25/8. 1923, ausg. 8/1. 1924. Südafrik. Prior. 7/10. 1922.) KÜHLING.

H. Lanz, Mannheim, *Gußeisen*, enthaltend 1,7 bis etwa 3% C, z. B. etwa 0,85% gebundenen C u. höchstens 2,15% Graphit. Der sonst übliche Gehalt an Si ist ganz oder teilweise durch Ni ersetzt. (**E. P. 225501** vom 16/4. 1924, Auszug veröff. 21/1. 1925. Prior. 1/12. 1923.) KÜHLING.

Artur Grönqvist, Wiesbaden, *Veredeln von Stahl und Eisen*. (**D. R. P. 396514** Kl. 18c vom 5/11. 1922, ausg. 5/6. 1924. — C. **1924**. I. 514.) KÜHLING.

Aluminium Company of America, Pittsburgh, übert. von: **D. H. Tilson**, Badin, V. St. A., *Elektrolytische Gewinnung von Aluminium*. Ein wannenartiger elektr. Ofen besitzt einen oberhalb einer Bauxitschicht angeordneten Kohleboden mit Stromzuleitung. Die oberhalb dieses Bodens liegenden Ofenwände sind als 2 voneinander isolierte Hohlräume ausgebildet, welche von Kühlfl. durchströmt werden. Vor Füllung des Ofens werden oberhalb des Kohlebodens angeordnete bewegliche Elektroden soweit gesenkt, daß sie den Boden berühren u. letzterer mittels elektr. Stromes auf Rotglut erhitzt. Dann wird der aus NaF, AlF_3 u. BaF_2 oder SrF_2 bestehende Elektrolyt eingeführt, durch Stromzuführung geschmolzen u. durch Unterschichten einer Legierung von Al, Cu u. Si soweit gehoben, daß er den Zwischenraum zwischen den oben erwähnten Hohlräumen bedeckt, wobei die den gekühlten Hohlräumen anliegenden Teile des Elektrolyten erstarren. Auf der Oberfläche des Elektrolyten wird eine Schicht von geschmolzenem Al gebildet, in welche während der Elektrolyse die beweglichen Elektroden tauchen. (**E. P. 225494** vom 20/12. 1923, Auszug veröff. 21/1. 1925. Prior. 30/11. 1923.) KÜHL.

Aluminium Company of America, Pittsburgh, *Elektrolytisches Verfahren*. Das Verf. dient z. B. zur Reindarstellung von *Al* aus dieses enthaltenden Legierungen u. dgl. Letztere befinden sich in geschmolzenem Zustande am Boden des Elektrolysiergefäßes u. dienen als Anode, darüber befindet sich der aus geschmolzenen Fluoriden, z. B. einer Mischung von BaF_2, NaF, CaF_2, MgF_2 u. AlF_3, bestehende Elektrolyt, u. über diesem ist eine Lage von geschmolzenem Metall angeordnet, welche als Kathode dient. In diese Schicht tauchen wenigstens an den unteren Teilen graphitierte Kohlestäbe o. dgl. (**E. P. 224488** vom 20/12. 1923, Auszug veröff. 7/1. 1925. Prior. 5/11. 1923.) KÜHLING.

O. Bauer, Dahlem, und **O. Vogel**, Lichterfelde-West, *Schutz- u. Isolierüberzug auf Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die zu schützenden Metallgegenstände werden in einer Alkalibichromatlsg. bei Ggw. eines Katalysators, wie Alaun oder einer anderen Verb. des Al erhitzt. (**E. P. 226776** vom 25/8. 1924, Auszug veröff. 18/2. 1925. Prior. 29/12. 1923.) KÜHLING.

Western Electric Co., Inc., New York, *Legierungen*, bestehend aus Au, Ag u. höchstens 12 Atom-% von Ni, Co, Fe, Cu, Sn oder mehreren dieser Metalle, vorzugsweise 57,2 Atom-% Au, 38 Atom-% Ag u. 4,8 Atom-% eines der genannten Metalle; in Gewichts-% z. B. 72% Au, 26,2% Ag u. 1,8% Ni. Die Legierungen eignen sich zur Herst. elektr. Kontakte. (**E. P. 224836** vom 23/7. 1924, ausg. 18/12. 1924.) KÜHLING.

H. Edwards, Caversham, England, *Zinnlegierungen*. Zinnhaltige Erze, Konzentrate o. dgl. werden mit Sulfiden des Pb oder anderer Schwermetalle, z. B. Cu, zusammengeschmolzen u. die Schmelze, z. B. mittels Fe reduziert. (**E. P. 224923** vom 15/5. 1923, ausg. 18/12. 1924.) KÜHLING.

F. Arens, Sao Paulo, Brasilien, *Gußformen*. Die Innenwand der Gußform besteht aus Nickelstahl oder einem anderen hochwertigen Metall, die Außenwand aus

geringwertigem Metall, zwischen beiden befindet sich eine Schicht Pb oder Hg. Das ganze ist drehbar innerhalb eines Behälters angeordnet, der mit W. gefüllt werden kann. (E. P. **225818** vom 24/9. 1924, Auszug veröff. 28/1. 1925. Prior. 5/12. 1923.) KÜHLING.

Barrett Co., New York, übert. von: **D. Cushing**, Boston, *Schmelzen und Reinigen von eisenfreien Metallen und Legierungen.* Das Schmelzen der Metalle, wie Cu, Ni, Al, Sn, Sb, Pb, Zn oder Bronze erfolgt in einem Cupolofen in Mischung mit glühendem, im wesentlichen schwefel-, asche- u. phosphorfreiem Koks, der z. B. durch Verkoken von Steinkohlenpech gewonnen wird. Die Luftzufuhr wird so geregelt, daß sich in der Umgebung des Guts eine reduzierende Atm. bildet, unter deren Einw. vorhandene Metalloxyde in Metall verwandelt werden. (E. P. **225871** vom 6/12. 1924, Auszug veröff. 28/1. 1925. Prior. 7/12. 1923.) KÜHLING.

G. Lawson, Glasgow, *Lötmittel, vorzugsweise für Aluminium*, bestehend aus 1 Teil Sn, 1 Teil Pb u. $^1/_2$ Teil Zn. Diese Metalle werden zunächst für sich geschmolzen u. geläutert, das Pb dann zu dem geschmolzenen Zn u. zu dieser Schmelze das Sn gegeben, durchgeschmolzen, sorgfältig gemischt u. gegossen. (E. P. **225484** vom 30/7. 1924, ausg. 24/12. 1924.) KÜHLING.

W. H. Dyson und **H. Sutton**, South Farnborough, England, *Verzinken von Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Die zu verzinkenden Stoffe werden entfettet, mittels Sandstrahlgebläses weiter gereinigt u. dann als Kathoden gegen Zinkanoden in einem 200 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ u. 0,1 g β-Naphthol je 1 l W. enthaltenden Bade geschaltet. Elektrolysiert wird mit 8 Amp. je Quadratfuß, 6 Volt u. Tempp. von 15—40° unter Rühren. (E. P. **225058** vom 22/11. 1923, ausg. 18/12. 1924.) KÜHLING.

Carl Hermann von Hoessle, Radebeul bei Dresden, *Herstellung kolloider Metalle.* (A. P. **1491250** vom 31/8. 1921, ausg. 22/4. 1924. — C. **1921**. II. 32 [D. R. P. 326655].) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, *Nicht riechende Anstriche.* Angaben über die Anstriche für Kühlanlagen, für die besonders Asphaltlacke u. Emaillelackfarben empfohlen werden. (Farbe u. Lacke **1925**. 152.) SÜVERN.

Vollmann, *Einfache Prüfung von Farben und Lacken.* (Vgl. WÜRTH, S. 907.) Der Entwurf des Ausschusses für wirtschaftliche Fertigung ist für Selbstverbraucher, in erster Linie Handwerker bestimmt u. kann seinen Zweck erfüllen. (Farben-Ztg. **30**. 901—02.) SÜVERN.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Bleichen mit Natriumsuperoxydlösungen.* (D. R. P. **411149** Kl. 8i vom 28/10. 1915, ausg. 24/3. 1925. — C. **1922**. IV. 1033.) FRANZ.

François Deshayes, Seine-Inférieure, Frankreich, *Verfahren zum Bedrucken von Geweben.* Man tränkt einen porösen Stoff, wie Baumwolle, Papier, mit der Farbstofflsg. u. führt das getränkte Band zusammen mit dem zu bedruckenden Stoff zwischen zwei Walzen, von denen die eine mit einem erhabenen Muster versehen ist; die aufgedruckte Farbe wird dann durch Dämpfen fixiert. (F. P. **582956** vom 19/6. 1924, ausg. 3/1. 1925.) FRANZ.

Olav Nilsen, Kristiania, *Färbeverfahren.* Beim Färben u. Verzieren von Geweben usw. mit oxydierbaren Farbstoffen, wie Küpenfarbstoffen, nach dem Spritzverf. verwendet man an Stelle der Druckluft indifferente Gase, CO_2, N_2 usw. (N. P. **39066** vom 9/3. 1923, ausg. 16/6. 1924.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren*

zur Erzeugung echter Töne auf der Faser. (D. R. P. **393701** Kl. 8m vom 17/2. 1922, ausg. 5/4. 1924. — C. **1924**. II. 2423.) FRANZ.

C. F. Burgess, Laboratories, Madison, Wisconsin, übert. von: **Arlie William Schorger**, Madison, *Stereotypdruckmatrize* bestehend aus zerfaserten Cellulosefasern u. einem Füllstoff (Ton). (A. P. **1524155** vom 30/11. 1923, ausg. 27/1. 1925.) KAUSCH.

Franz Wilhelm Wirth, Dresden, Deutschland, *Stereotypmatrize.* Auf die Druckseite der in der üblichen Weise aus Zellstoff hergestellten Platte bringt man durch Aufspritzen oder Aufstreichen eine Fl. auf, die einen wärmeisolierenden Stoff, wie Borax, $(NH_4)_2SO_4$, u. einen die Fäulnis verhütenden Stoff, Phenol, enthält; die Rückseite der Platte wird mit einer einen fäulniswidrigen Stoff enthaltenden Paste überzogen; die so behandelte Platte wird mit der Druckseite auf die Buchstaben gelegt u. in eine Presse gebracht, die gleichzeitig erwärmt werden kann, um die Platte zu trocknen. (A. P. **1527384** vom 8/3. 1922, ausg. 24/2. 1925.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Leverkusen, *Lithopon.* Dem Roh- oder geglühten Lithopon oder den zu seiner Herst. dienenden Zinklsgg. wird eine geringe Menge einer (nicht zinkischen) Schwermetallverb. zugesetzt, bezw. die Reinigung der Rohstoffe so bewerkstelligt, daß eine passende Menge einer derartigen Verb. in dem Erzeugnis vorhanden ist. In Mengen von 0,2—5% vom Gewicht des Zn bewirken diese Verbb. Lichtechtheit des Lithopons. (E. P. **225523** vom 17/10. 1924, Auszug veröff. 21/1. 1925. Prior. 30/11. 1923.) KÜHLING.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H. (Erfinder: **Richard Herz**, Frankfurt a. M.), *Herstellung von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man anstelle der in dem Hauptpatent benutzten nach dem Verf. des D. R. P. 360690 (C. **1923**. II. 190) erhältlichen Einwirkungsprodd. des Chlorschwefels auf aromat. Aminoderivv. hier die durch Einw. des W. auf diese Körper entstehenden Verbb. mit Chinonen oder Halogenchinonen kondensiert. — Hierbei entstehen die gleichen Farbstoffe wie nach dem Verf. des Hauptpatents. (D. R. P. **396953** Kl. 22e vom 24/6. 1916, ausg. 13/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 395692. C. 1924. II. 2505.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Balhorn**, Höchst a. M.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*, nach D. R. P. 395692, dad. gek., daß man o-Aminoarylmercaptane, o-Aminoarylthiosulfosäuren bezw. deren Salze oder o,o¹-Diaminodiaryldisulfide auf Hydrochinone oder substituierte Hydrochinone oder ihre Homologen zur Einw. bringt u. die so erhaltenen Prodd. mit Luft, gegebenenfalls unter Zusatz von Sauerstoffüberträgern oder anderen Oxydationsmitteln behandelt. — Die Farbstoffe färben Wolle aus der Küpe in orange bis roten, violetten, blauen bis schwarzen Tönen, durch Nachbehandeln mit Chromat wird die Echtheit häufig verbessert. Man suspendiert z. B. o-Aminophenylmercaptanzink u. Hydrochinon in W. u. bläst unter gelindem Erwärmen Luft ein; die Farbstoffbildung wird beschleunigt, wenn man die Lsg. alkal. hält oder Sauerstoffüberträger zusetzt; nach dem Trennen von Lösungsm. wird durch Behandeln mit HCl u. Wanken von Zn befreit, der Farbstoff färbt Wolle in roten bis bordeauxroten Tönen. (D. R. P. **399966** Kl. 22e von 27/11. 1921, ausg. 31/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 395692; C. 1924. II. 2505.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Balhorn**, Höchst a. M.), *Darstellung schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe*, dad. gek., daß man an Stelle der dort genannten Kondensationsprodd. hier die nach dem Verf. des D. R. P. 399966, vorst. Ref. Zus. zu D. R. P. 395692, C. **1924**. II. 2505, erhältlichen Kondensationsprodd. aus Hydrochinon, substituierten Hydrochinonen oder deren Homologen mit o-Aminoarylmercaptanen, o-Aminoarylthiosulfosäuren oder o,o′-Dimino- bezw. o,o′-Dinitrodiaryldisulfiden oder die Mischungen der Kondensationskomponenten nach den üblichen Schweflungsmethoden weiterschwefelt — *4-Amino-*

tolyl-3-mercaptan, erhältlich durch Alkalischmelze der Dehydrothiotoluidin, gibt beim Erwärmen mit *Hydrochinon* u. Alkalipolysulfiden einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Schwefelalkali- oder Hydrosulfitküpe rotbraun anfärbt; beim Erwärmen von *o,o'-Diaminodiphenyldisulfid* u. Hydrochinon mit Schwefel u. Schwefelnatrium entsteht ein Farbstoff, der Baumwolle aus Schwefelalkalilsg. rotbraun färbt. Die Färbungen sind wasch-, licht- u. chlorecht. (D. R. P. **403790** Kl. 22d vom 27/11. 1921, ausg. 4/10. 1924. Zus. zu D. D. P. 399909; C. 1924. II. 2560) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, und **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Küpenfarbstoffen* gemäß D. R. P. 395691, dad. gek., daß man die nach dem Hauptpatent erhältlichen Farbstoffe einer Nachbehandlung mit halogenierend wirkenden Mitteln unterzieht. — Die nach dem Hauptpatent durch Kondensation von Oxydationsprodd. des Dibenzanthrons mit aromat. Verbb., die eine oder mehrere Trihalogenmethylgruppen enthalten, erhältlichen Küpenfarbstoffen werden durch die Behandlung mit halogenierend wirkenden Mitteln, wie Sulfurylchlorid in Nitrobenzol, in Farbstoffe übergeführt, die Baumwolle aus der Küpe in türkisblauen Tönen färben, die lebhafter als die Färbungen des nicht behandelten Farbstoffes sind u. sich durch eine Verschiebung des Farbtons nach Grün auszeichnen. (D. R. P. **403394** Kl. 22b von 23/2. 1923, ausg. 7/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 395691; C. 1924. II. 2425.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines grünen Küpenfarbstoffes.* (D. R. P. **402641** Kl. 22b vom 26/1. 1923, ausg. 16/9. 1924. — C. **1924**. II. 2506.) FRANZ.

Josef Lüthi, Winterthur und **Ernst Cattaneo**, Winterthur-Veltheim, Schweiz, *Stempelfarbe* bestehend aus einer Mischung von Terpentinöl, Papolein, schwarzer Druckfarbe u. Sauce. (Schwz. P. **108494** vom 20/10. 1923, ausg. 16/1. 1925.) KAUSCH.

Johann Kirschbaum, Traar, Kr. Crefeld, *Streichen von geteerten Flächen mit Öl- und Erdfarben*, 1. dad. gek., daß die zu behandelnden Flächen mit in leicht verflüchtenden Mitteln, wie Bzl., Bzn. usw. aufgelöstem Cumaronharz vorgestrichen werden. — 2. dad. gek., daß aufgel. Cumaronharz Öl- oder Erdfarben beigemischt werden. (D. R. P. **411114** Kl. 22g vom 26/7. 1922, ausg. 23/3. 1925.) KAUSCH.

W. P. Heskett, London, *Rostschutz- und desinfizierende Farben.* Die gemäß dem Hauptpatent erhältlichen, durch Selbstzerfall oder mechan. Zerkleinerung entstandenen Metallpulver werden mit Blei-, Kupfer-, Mangan-, Aluminium- oder Zinkresinat u. Schieferöl, alkohol. Schellacklsg. o. dgl. vermischt. Zwecks Herst. desinfizierender Farben wird bei der Herst. der selbstzerfallenden oder mechan. zu zerkleinernden Legierungen Sb oder As oder beide mitverwendet. Z. B. legiert man Ferromangan mit Al u. As oder Sb. (E. P. **226286** vom 20/9. 1923, ausg. 15/1. 1925. Zus. zu E. P. 158740; C. 1921. II. 1059) KÜHLING.

Charles Rabut, Seine, Frankreich, *Metallanstrich.* Er besteht aus einer Mischung von Zement mit W., Ätzalkalien, Alaun, Gelatine u. Asbest, die hiermit überzogenen Metalle sind gegen die schädigende Wrkg. von Rauch geschützt. (F. P. **583339** vom 28/9. 1923, ausg. 10/1. 1925.) FRANZ.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

F. C. Palazzo, *Die italienischen Terpentine.* Besprechung der italien. Terpentingewinnung mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen in Frage kommenden Pinienarten. (Atti Congr. Naz. Chim. Industriale **1924**. 429—34. Sep. Florenz, Ist. sup. forestale.) ZANDER.

J. H. Frydlender, *Die Albertole.* Herst. u. Eigenschaften der in fetten Ölen unter verschiedenen Bedingungen u. in A. l. Albertole sind beschrieben. (Rev. des produits chim. **28**. 145—150.) SÜVERN.

Louis M. Larsen und **William J. Young**, *Bestimmung freier Fettsäure in Leinsaatfirnissen und -ölen.* 0,5—10 g Firnis (je nach Farbtiefe) werden in 50 ccm neutralem Ä. gel. u. gegen Phenolphthalein unter beständigem Schütteln mit 0,1-n. alkoh. KOH titriert. (Ind. and Engin. Chem. **17.** 277. Cincinnati [Ohio].) Grimme.

Bakelite G. m. b. H., Berlin, und **Richard Hessen**, Erkner b. Berlin, *Herstellung von löslichen, schmelzbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 340990 zwecks Herst. von in Bzl., sowie in fetten, mineral. u. äth. Ölen l., schmelzbaren Kondensationsprodd. auf die mit Hilfe bas. wirkender, vorzugsweise flüchtiger Kondensationsmittel hergestellten Anfangskondensationsprodd. in Bzl. l. organ. Säuren zur Einw. bringt. — Geeignete organ. Säuren sind Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Harzsäure, CH_3CO_2H (Eg.), Salicylsäure, bezw. die entsprechenden Säurechloride. Die sehr harten, nahezu geruchlosen u. leicht pulverisierbaren Prodd. von hohem F. sind, außer in A. u. Aceton, in Bzl., Petroleum, Leinöl, Terpentinöl oder Gemischen dieser Lösungsmm. ll. Man läßt z. B. 40%ig. CH_2O-Lsg. u. 22%ig. wss. NH_3 auf *Kresol* in der Kälte oder unter Erhitzen am Rückflußkühler bis zur Trübung einwirken, gibt dann gepulvertes *Kolophonium* hinzu, erhitzt nach Lsg. der Harzsäure kurze Zeit zum Kochen, hebt das abgeschiedene W. ab u. dampft die M. bis zur völligen Klarheit u. guten Brechbarkeit einer Probe in k. W. ein. — Ein *Harz* von ähnlichen Eigenschaften wird aus *Phenol*, 40%ig. CH_2O, wss. Dimethylaminlsg. u. *Ölsäure* erhalten. (**D. R. P. 410858** Kl. 12q vom 5/11. 1922, ausg. 20/3. 1925. **Zus. zu D. R. P. 340990; C. 1922. II. 39. E. P. 206469** vom 6/4. 1923, ausg. 31/12. 1924. D. Prior. 4/11. 1922. **Zus. zu E. P. 159461; C. 1921. IV. 132. F. P. 27803** vom 21/4. 1923, ausg. 19/8. 1924. D. Prior. 4/11. 1922. **Zus. zu F. P. 531467; C. 1922. II. 704. Schwz. P. 105859** vom 21/4. 1923, ausg. 16/7. 1924. D. Prior. 4/11. 1922. **Zus. zu Schwz. P. 94231; C. 1923. II. 411.**) Schottländer.

Max Phillips, Evansville, Wisconsin, und **Gerald H. Mains**, Detroit, Michigan, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Furfurol und aromatischen Aminen, beziehungsweise aliphatischen Ketonen.* Man läßt Furfurol auf Homologe oder Substitutionsprodd. des Anilins oder auf Naphthylamine bei Ggw. saurer Katalysatoren oder ohne solche, bezw. auf aliphat. Ketone in Ggw. bas. Katalysatoren einwirken. — Folgende Beispiele sind angegeben: Man erhitzt *Furfurol* mit *m-Nitranilin* auf 150° u. kühlt auf 25° ab. Das Prod. ist ein schwarzes, hartes u. brüchiges *Harz.* — Analog erhält man aus *p-Toluidin* u. *Furfurol* ein schwarzes *Harz.* — Durch Erhitzen von *Furfurol* mit *α-Naphthylamin* auf 200° wird ebenfalls ein schwarzes *Harz* gewonnen, während *β-Naphthylamin* bereits bei 25° mit *Furfurol* unter B. eines rötlichbraunen *Harzes* reagiert. — *m-Toluylendiamin* u. *Furfurol* geben bei mehrstd. Stehenlassen bei 25° ein dunkelbraunes, hartes brüchiges *Harz.* — Durch Erhitzen von *Furfurol* mit *o-Toluidin*, bezw. mit *1-Methyl-2-amino-4-isopropylbenzol*, bezw. mit *Rohxylidin* in Ggw. von HCl, D. 1,19 auf 150° erhält man ebenfalls dunkelgefärbte harte *Harze.* — Läßt man *Furfurol* u. *Methyläthylketon* in Ggw. von 50%ig. NaOH bei 25° stehen, so scheidet sich unter starker Wärmeentw. ein dunkelbraunes *Harz* ab, das nach dem Auswaschen des überschüssigen Alkali mit verd. Säure u. Trocknen bei 100° hart u. brüchig wird. Die keinen scharfen F. besitzenden, zwischen 30 u. 100° erweichenden u. fl. werdenden Prodd. sind unl. in W., wl. in Terpentinöl, l. in Bzl., Aceton u. A., sll. in Furfurol. Die Lsgg. in Bzl., Aceton u. Furfurol dienen zum *Lackieren* von *Holz.* Die Prodd. lassen sich ferner zu *Öllacken* verarbeiten. Im Lackierofen erhitzt liefern die Lsgg. einiger Harze auf geeignete Unterlagen aufgetragen schwarze emaillierte Oberflächen. (**A. P. 1441598** vom 21/3. 1921, ausg. 9/1. 1923.) Schottländer.

Kabelfabrik und Drahtindustrie-Aktiengesellschaft, Wien, *Herstellung von*

Kunstmassen mit verschieden gefärbten Schichten aus Phenol-Aldehydkondensationsprodukten, 1. dad. gek., daß fl. oder geschmolzene u. verschieden gefärbte Phenol-Aldehydkondensationsprodd. schichtenweise nacheinander in eine Form gegossen u. durch einen Härtungsprozeß Wärmebehandlung) in umschmelzbare, einheitliche MM. übergeführt werden. — 2. dad. gek., daß während des Gießens jede Schicht etwas erstarren gelassen wird, bevor man die nächste Schicht aufgießt. — Zur Herst. von *Kunstelfenbein* wird z. B. ein Teil eines fl. bezw. geschmolzenen weißen *Phenol-CH_2O-Kondensationsprod.* schwach grau gefärbt u. abwechselnd mit der ungefärbt gelassenen M. schichtenweise in eine Form, wie eine prismat. Blockform, gegossen, wobei man jede Schicht etwas erstarren läßt, bevor man die nächste aufgießt, um ein Ineinanderfließen der benachbarten Schichten zu vermeiden. Der so erhaltene Körper wird unmittelbar in der Gießform durch Erwärmen gehärtet. (**Oe. P. 94216** vom 26/7. 1921, ausg. 10/9. 1923.) Schottländer.

Anglo-Österreichische Bank, Wien, *Herstellung von Schildpattimitationen und sonstigen flockig gefärbten Massen aus Kondensationsprodukten von Phenolen mit Formaldehyd*, dad. gek., daß man fl., gefärbte oder ungefärbte Phenol-CH_2O-Harze so lange ohne Druck erhitzt, bis sie in den üblichen Lösungsmm. teilweise unl. werden, sie zerkleinert u. mit fl., gefärbten oder ungefärbten Phenol-CH_2O-Harzen in Formen vergießt u. ohne Druck härtet. — Man erhitzt z. B. ein fl. *Phenol-CH_2O-Harz* solange auf 70—90°, bis es in CH_3OH, A. oder Aceton nur noch teilweise l. ist, kühlt auf 20° ab, zerkleinert in einer Schrottvorr., vermengt die Stücke gut miteinander, breitet sie in flachen Behältern aus, u. erhitzt kurze Zeit auf 40—50°, wobei das Gemenge zu einer unregelmäßigen Platte zusammenbackt, die in einer geeigneten Vorr. in w. Zustand in unregelmäßige Stücke ungleicher Größe zerkleinert wird. Die Stücke werden mit kondensierten fl. *Phenol-CH_2O-Harzen* in Formen gefüllt u. ohne Druck gehärtet. Die in dem fl. Harze unl. zugesetzten festen Harzteile bilden in der erhärteten M. scharf abgesetzte Teile, die ihr das Aussehen von *Schildpatt* oder ähnlichen flockig gefärbten MM. verleihen. (**Oe. P. 95805** vom 24/9. 1921, vom 25/1. 1924.) Schottländer.

Walter Traxl und **Chemisches Institut Dr. K. Stockert & Dr. W. Traxl**, Wien, *Herstellung von löslichen Kunstharzgelen bezw. Kunstharzlösungen* durch Kondensation von *Formaldehyd* u. *Aceton* bei Ggw. alkal. Kondensationsmittel, 1. dad. gek., daß man einem Gemisch von 1 Mol. Aceton u. 1 Mol. CH_2O bei 15° ca. 0,01 Mol. NaOH zusetzt, ausreagieren läßt u. den Überschuß von Aceton in bekannter Weise abdest. — 2. dad. gek., daß man außer Aceton ein anderes Lösungsm. zusetzt u. hierbei eine gelatinöse Harzfällung entweder durch Erwärmen oder durch Steigerung des Zusatzes des Kondensationsmittels bewirkt. — 3. dad. gek., daß man zu dem Gemisch von CH_2O u. Aceton in geeigneten Zeitabständen eine solche Menge NaOH zusetzt, daß eine allmähliche Polymerisation des Ausgangsstoffes stattfindet. — Man vermischt z. B. *CH_2O, Aceton* u. etwas 30%ig. NaOH bei 15° in einer Destilliervorr. Nach ca. ½ Stde. beginnt die Fl. zu sieden u. Aceton dest. ab. Wenn nichts mehr übergeht, wird die über der gelben bis rotgelben *Harzgallerte* abgeschiedene Fl. abgegossen u. für sich weiterdest., wobei nochmals Aceton bei 100° übergeht u. sich Harzgallerte abscheidet, die mit dem 1. Anteil vereinigt wird. Das Prod. ist in Aceton, A. u. anderen organ. Lösungsmm. ll. — Man kann auch *Aceton* u. *CH_2O* in Ggw. von Methyläthylketon oder A. als Lösungsm. mit etwas mehr NaOH behandeln oder das Reaktionsgemisch sofort erwärmen u. erhält ebenfalls eine ll. *Harzgallerte*. — Setzt man auf 1 Mol. *Aceton* u. 1 Mol. *CH_2O* nur 0,003 Mol. NaOH zu, so entsteht zunächst eine hellgelbe, in jedem Verhältnis mit W. mischbare Fl. Wiederholt man den Zusatz von NaOH im Verlauf von 7 Tagen 7mal, so erhält man ohne Ausfällung einer Harzgallerte eine hochviscose, klebrige Fl., die entweder von selbst oder bei der Dest., gegebenen-

falls im Vakuum, zu einer festen Gallerte erstarrt. Die Prodd. finden zur Herst. von *Lacken, Imprägnierungs-, Binde-* oder *Desinfektionsmitteln*, sowie als Zusatz zu *plast. MM.* Verwendung. (**Oe. P. 96433** vom 11/7. 1919, ausg. 26/3. 1924 u. **Oe. P. 98669** [Zus.-Pat.] vom 15/3. 1920, ausg. 10/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

The Raybestos Company, Bridgeport, Connecticut, übert. von **Lester Kirschbraun**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Bekleidungsmassen für Bremskuppelungen u. dgl.* Man vermischt Asbestbrei mit ca. 5% eines *Phenol-Formaldehydharzes* in gepulverter Form u. formt die M. zu Platten, aus denen *Bremsreifen* u. andere Elemente ausgestanzt werden. Diese werden nach dem Kalandern in eine Lsg. von Asphalt in Gasöl, Gasolin, Bzl. oder Toluol getaucht, einige Stdn. in ihr belassen u. schließlich in einem Backofen 24 Stdn. auf 200—260° erhitzt. Die Prodd. sind von großer Härte u. hoher Zugfestigkeit. (**A. P. 1498386** vom 16/8. 1921, ausg. 17/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Bakelite Corporation, New York, übert. von: **Harold C. Cheetham**, *Lacke aus Phenolharzen.* Man löst l. Phenolformaldehydkondensationsprodd., die beim Erwärmen in die unl. Form übergehen, in einem organ. Lösungsm., A., Aceton, u. einem Aldehyd, Furfurol; an Stelle der durch Erwärmen in die unl. Form übergehenden Phenolharze kann man auch solche verwenden, die unter Zusatz eines Härtungsmittels, wie Hexamethylentetramin, in die unl. Form übergehen; man löst z. B. 5 Teile Phenolharz in 100 Teilen A. u. 20 Teilen Furfurol, die Lsg. liefert elast. glänzende blasenfreie Überzüge; sie kann auch zum Imprägnieren verwendet werden. (**A. P. 1528006** vom 23/2. 1923, ausg. 3/3. 1925.) FRANZ.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Herstellung von Lack, insbesondere von Isolierlack*, unter Verwendung eines organ. Lösungsm. durch Emulgierung einer Mischung von öligem u. asphaltischem Stoff durch ein alkal. Mittel oder eine Seife, dad. gek., daß die Mischung der einzelnen Bestandteile ohne Hinzufügen von W. in einem offenen Gefäß unter Erwärmung auf eine Temp. von etwa 250° erfolgt u. zur Beschleunigung der Emulgierung nach Erniedrigung der Temp. auf etwa 150° sd. W. unter Umrühren der Mischung allmählich hinzugesetzt wird, — 2. daß das Fertigstellen der Emulsion zur Vermeidung einer Schaumbildung bei einer Temp. von etwa 30° vor sich geht, — 3. daß zur Erzeugung einer matten Oberfläche der mit dem Lack überzogenen Gegenstände ein kohlenstoffreiches Gemisch, z. B. alkal., auf höhere Temp. erhitzte Zuckerlsg., während des Emulsionsprozesses nach Hinzufügung des sd. W. hinzugesetzt wird. (**D. R. P. 410600** Kl. 22h vom 8/2. 1924, ausg. 12/3. 1925; A. Prior. 27/2. u. 6/4. 1923.) FRZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

H. Breddin, *Eine deutsche Citronellpflanze.* Die Nepeta citriodora BECKER der Lausitzer Gegend besitzt etwa die zehnfache Geruchsstärke der Melissa officinalis. Vf. fand, daß das bei Destillierverss. gewonnene äth. Öl aus 500 g frischer Pflanze beim Aufnehmen mit A. u. 30% Kondensw., auf 500 g gebracht, einen starken Melissengeist von ungefähr Eau de Colognestärke liefert u. empfiehlt, im A.-B. die Folia Melissae durch angebaute Nepeta citriodora zu ersetzen. (Pharm. Ztg. **70**. 187—88. Kirchhain.) DIETZE.

P. F., *Einiges über natürliche und künstliche Terpentinöle. Hydroterpin* kommt dem echten Terpentinöl in allen prakt. in Betracht kommenden Eigenschaften äußert nahe. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 165—67.) HELLER.

—, *Ätherische Öle aus verschiedenen Teilen des Kaiserreichs.* Es werden einige äth. Öle beschrieben mit Angabe der Eigenschaften, Herkunft, Handelswert u. vergleichenden Kostanten. Vetiverwurzeln von der Goldküste geben bei der Dampfdest. 2,25% Öl, D^{15}_{15} 1,021, $\alpha_D = 39{,}1$, $n_D^{20} = 1{,}524$, SZ. 23,4, vor Acetylierung EZ. 7,9. *Vetiverwurzeln von den vereinigten malayischen Staaten*

geben 3,3% n. Öl. $D.^{15}_{15}$ 1,032, n_D^{20} = 1,524, SZ. 35,5, vor Acetylierung EZ. 11,8, nach Acetylierung EZ. 162. *Inchi Grass Öl aus Indien*, herrührend von Andropogon schoenanthus, Linn, mit dem Geruch eines minderwertigen Palmarosaöls, besitzt $D.^{15}_{15}$ 0,924, α_D —39,85°, SZ. 1,0, vor Acetylierung EZ. 9,4, nach Acetylierung EZ. 91,0, 3% Aldehyd, unl. in 70%ig. A. *„Tsauri' Grass Öl aus Nigeria*, Blüten gaben bei der Dampfdest. 1,15, Blüten u. Stengel zusammen 0,45% Öl mit an Gingergrassöl erinnernden, aber wenig ergiebigen Geruch. $D.^{10}_{15}$ 0,950, α_D^{20} —42,65°, n_D^{20} = 1,493, SZ. 5,8, vor Acetylierung EZ. 9,7, nach Acetylierug EZ. 194,0, 10% Aldehyd, l. in 2 oder mehr Vol. 70%ig. A. *Patchouliöl von den Seychellen*, $D.^{15}_{15}$ 0,940—0,964, α_D^{26} —47,56° bis —51,8°, n_D^{20} = 1,502—1,509, SZ. 1,3—3,2, EZ. 3,0—5,3. *Zimtblätteröl von Seychellen*, $D.^{15}_{15}$ 1,0488, α_D^{20} —2,06°, n_D^{20} = 1,533,86% Eugenol, 3% Aldehyd, l. in 1,5 Volumen 70%ig. A. *Thymianöl von Cypern*, ähnlich dem gewöhnlichen Thymianöl, $D.^{15}_{15}$ 0,933, α_D —0,65°, n_D^{20} = 1,502,49, 5% Phenol. *Blätter von Ocimum gratissimum von den Seychellen* geben gelbbraunes Öl, $D.^{15}_{15}$ 0,995, α_D —14,0°, n_D^{21} = 1,526, 62% Phenol. *Früchte von Ocimum americanum aus Südafrika* geben 1,0% Öl mit anisähnlichem Geruch, $D.^{15}_{15}$ 0,953, α_D^{24} 2,75°, n_D^{24} = 1,511. *Huon Pinienöl aus Tasmanien* besteht hauptsächlich aus Eugenolmethyläther. $D.^{15}_{15}$ 1,040, α_D —3,75°, n_D = 1,533, SZ. 0,8, vor Acetylierung EZ. 0,9, nach Acetylierung EZ. 11,2, l. in 1,5 Vol. 70%ig. A. *Tagetes minuta aus Südafrika* gibt 0,5% Öl, das leicht polymerisiert. $D.^{15}_{15}$ 0,9369, α_D +1,7°, n_D^{20} = 1,496, SZ. 1,5, vor Acetylierung EZ. 44,5, nach Acetylierung EZ. 116,5, l. in 1,5 Vol. 90%ig. A. (Bull. Imperial Inst. Lond. **22**. 265.) BARK.

Roland E. Kremers, *Das ätherische Öl von Mentha canadensis L.* Aus den Unterss. ergab sich, daß *d*-Pulegon der Hauptbestandteil des äth. Öles von Mentha canadensis von Wyoming ist. Es wird von einem anderen *Keton* begleitet, das bisher noch nicht identifiziert werden konnte; es liefert ein *Semicarbazon* vom *F. 138—140°*. Die niedriger sd. Fraktionen enthalten hauptsächlich *l*-Limonen. Es ist noch ein Alkohol vorhanden, der aber nicht aus *l*-Menthol besteht. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 32—35.) DIETZE.

F. C. Palazzo und **E. Alinari**, *Das ätherische Öl von Meriandra benghalensis Benth.* Vff. besprechen die Möglichkeit zur Gewinnung von *Campher* aus dem äth. Öl von Meriandra benghalensis Benth. Außerdem wurden daraus isoliert: *Cineol* (durch monocycl. Terpene [Limonen, Dipenten] verunreinigt), *Camphen* u. *i-Borneol*. (Atti Congr. Naz. Chim. Industriale **1924**. 245—50. Sep. Florenz, Ist. sup. forestale.) ZAN.

Ernest J. Parry, *Westaustralisches Pfefferminzöl.* Das Öl besitzt D. 0,9171; α_D = —20°; n_D = 1,4631; Gehalt an freiem Menthol 47,6%; Geruch an gebundenem Menthol 8,2%; Gesamtmentholgehalt 55,8%. Das Öl kommt im Grunde dem besten amerikan. Pfefferminzöl gleich. Nachgewiesene Bestandteile: *Cineol, Isovaleriansäure, Limonen, Menthon, Menthol, Phellandren, Acetaldehyd.* (Perfumery Essent. Oil Record **15**. 188—89. 1924.) ELLMER.

G. Ajon, *Extraktion der Agrumenöle mit der Sfumaturamaschine.* (La Parfumerie moderne **18**. 57—58. — C. **1924**. I. 2212.) HESSE.

T. Tusting Cocking, *Bemerkungen zur α-Naphtholmethode.* Vf. zeigt in einer krit. vergleichenden Unters. der *„Cresineol-"* u. *α-Naphthol*methode (Year Book of Pharmacy **1920**. 395; Pharmaceutical Journ. **105**. 81; C. **1921**. I. 84) zur Best. des *Cineols*, daß bei der von WALKER vorgeschlagenen Modifikation der E. beeinflußt wird durch das neben dem α-Naphthol-Cineolgemisch auskrystallisierende α-Naphthol u. genaue Resultate nur bei Ölen mit einem Cineolgehalt von 50—100% erhalten werden können. (Perfumery Essent. Oil Record **15**. 10—11. 1924. London, Brit. Orig. Houses Ltd.) ELLMER.

H. Thoms, *Über den Nachweis von Phthalsäurediäthylester in ätherischen Ölen.* Das Fluoresceinverf. des Phthalsäurenachweises ist bei äth. Ölen nur in beschränktem Maße anwendbar. Bei Anwesenheit von Phenolen, z. B. Eugenol in Nelkenöl, ist es nicht brauchbar, weil Resorcin sich mit vielen anderen Phenolen ebenfalls unter B. fluorescierender Kondensationsprodd. vereinigt. In phenolhaltigen Ölen läßt sich indes die Güte des Öles durch eine Phenolbest. leicht erkennen. — Noch an 5 Tropfen Ol. Anisi, Carvi, Cinnamomi u. Lavandulae kann man in einer 10%ig. Verfälschung dieser Öle Phthalsäurediäthylester leicht erkennen: 5 Tropfen des Öles werden mit 20 ccm A. u. 10 ccm NaOH (5%) auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Sollten sich hierbei, wie beim Zimtöl, harzige Massen abscheiden, so wird der Trockenrückstand mit 30 ccm W. aufgenommen u. die Lsg. nach dem Filtrieren wieder zur Trockene verdampft. Den Trockenrückstand versetzt man unter Kühlung mit 3 ccm konz. H_2SO_4, gibt zu der kalten Mischung 0,05 g reines, frisch sublimiertes Resorcin u. erwärmt 5 Min. lang im Ölbad auf 80—85°. Gibt man 5 Tropfen dieser Mischung in ein Reagensglas, das 4 ccm 10%ig. NH_3 u. 6 ccm W. enthält, so wird keine grüngelbe Fluorescenz auftreten, wenn das Öl frei war von Phthalsäurediäthylester. Beobachtungsdauer 15 Min. (Apoth.-Ztg. **40.** 196. Berlin, Pharm. Inst. der Univ.) Dietze.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

J. Fiehe, *Über Sojabohnen und Sojabohnenbrot.* Entöltes Sojabohnenmehl eignet sich wegen seines hohen Proteingehaltes (51%) zur Streckung u. Verbesserung von Brotsorten, aber — wegen Beförderung des Fadenziehendwerdens — nur von Sauerteigbroten. Folgende Mehlmischung bewährte sich: 20% Weizenmehl, 15% Sojamehl, 65% Roggenmehl. Bei direktem Verzehr des Sojamehles statt bisher über das Vieh als Futter werden erhebliche Nährstoffmengen gespart. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **49.** 45—51. Landsberg a. d. Warthe, Hygien. Inst.) Gr.

H. E. Burgess, *Färbende Eigenschaften der Tomaten.* Tomatensoße in Behältern, für die Ausfuhr bestimmt, war als gefärbt mit Teerfarbstoffen beanstandet worden. Die Soße gab ein positives Ergebnis beim Färben von Wolle nach den üblichen Verff. Der Hersteller versicherte, nicht gefärbt zu haben. Bei weiteren Verss. mit frischen Tomaten gaben auch diese ein positives Ergebnis, so daß vermutlich Tomatensoße, die Wolle nicht färbt, keinen Tomatenauszug enthält. (Analyst **50.** 131.) Rühle.

P. Vaslin, *Das Einsalzen der Camembertkäse im Salzbade.* Beschreibung u. Abb. einer Vorr. u. eines Verf. zum gleichzeitigen Eintauchen von 1800 Käsen in Salzlösung, wodurch gegenüber Handarbeit eine bessere u. gleichmäßigere Ware erzielt wird. (Le Lait. **5.** 113—16. Saint-Loup de Fribois, par Crèvecoeur-sur-Auge (Calvados), Fromagerie Saffrey frères.) Groszfeld.

J. Fiehe, *Beitrag zur Beurteilung von Mayonnaisen.* Eine Mayonnaise mit > 30% W. ist nur bei Ggw. von Mehlkleister haltbar. Der Mehlzusatz zu Handelsmayonnaisen, ebenso zu Fleischkloß ist daher nicht allein an sich eine Verfälschung sondern auch geeignet übermäßige Zusätze von W. zu verdecken. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **49.** 41—45. Landsberg a. d. Warthe, Hygien. Inst.) Groszfeld.

O. Lüning und **H. Haatog**, *Die Speisesalze, ihr Gehalt an Chlorkalium und dessen schneller Nachweis.* Von den Speisesalzen werden die Siedesalze wegen der geringeren Neigung zum Zusammenballen, der geringeren Härte u. des geringeren Volumgewichtes den billigeren Steinsalzen vorgezogen. Die große Härte letzterer fällt nach feiner Vermahlung nicht mehr auf, wofür aber die Neigung zur Klumpenb. zunimmt. Die Vakuumsalze nähern sich trotz großer Reinheit im Verhalten als Speisesalz dem feinvermahlenen Steinsalze. Alte u. neue Analysenergebnisse von

Siedesalzen u. Steinsalzen des Handels, Angaben über Untersuchungsverff. Zur Best. von CaO u. MgO eignet sich das Verf. zur Best. der Härte in W. nach WARTHA-PFEIFFER. $MgCl_2$ begünstigt sehr das Feuchtwerden des Salzes ohne aber den Geschmack zu beeinflussen. Dagegen wurde ein ausgesprochen unangenehmer, bitterer Geschmack durch KCl hervorgerufen. Zur Best. dient zweckmäßig folgendes Verf.: 20 g Salz in 60 ccm W. gel., nötigenfalls filtriert, werden mit 25 ccm Kobaltreagens (50 g $Co(NO_3)_2$ + 300 g $NaNO_2$ in W. gel. + 25 ccm Eisessig, nach Aufhören der Gasentw. auf 1000 ccm aufgefüllt u. filtriert) ausgefällt, nach 12 Stdn. filtriert mit HCl zers. u. dann als $KClO_4$ bestimmt. Speisesalze des Handels enthielten Spuren — 1,190% KCl. Als höchstzulässige Menge ist 0,5% KCl anzusehen. Als einfache Vorprüfung darauf dient folgende Probe: 20 g Salz mit 60—65 ccm W. auf sd. W. unter Zerreiben verdampfen, bis nur noch etwa 3 ccm Mutterlauge erhalten werden. Diese bringt man nach Filtrieren mit Weinsäurereagens (10 g Weinsäure + 1 g Na-Acetat in 10 ccm W.) auf 5 ccm, reibt mit Glasstab unter Kühlung mit W., bis die Krystallisation nicht mehr zunimmt, füllt auf 11 ccm auf, schüttelt mehrmals kräftig, zentrifugiert, gießt ab. Wenn sich dann der Rückstand nicht mehr in 1 ccm W. löst, sind mehr als 0,5% KCl vorhanden, worauf genauer wie oben zu prüfen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **49.** 1—30. Braunschweig, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

W. Sturm, *Untersuchung von Kakao und Schokolade.* Zur Fettbest. ist dem amtlichen holländ. Verf. (Zentrifugalverf.) das von GROSZFELD mit Trichloräthylen (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **45.** 147; C. **1923.** IV. 258), weil erheblich einfacher u. nicht feuergefährlich, vorzuziehen; es genügt hierbei 10 g Kakao mit 50 oder 100 ccm Trichloräthylen zu übergießen, nach $^1/_2$ Stde. zu filtern u. 25 ccm zu verdampfen. — Zur Zuckerbest. ist das in Holland ebenfalls vorgeschriebene u. auch von BEYTHIEN empfohlene Verf. nach WOY als ungenau zu verwerfen, dafür das von HASSE u. BAKE (Chem.-Ztg. **47.** 562; C. **1923.** IV. 888) zu empfehlen. (Chem. Weekblad **22.** 167.) GROSZFELD.

Th. Grethe, *Bestimmung von Benzoesäure im Eigelb.* 10 g Eigelb werden mit 4 ccm HCl (D. 1,125) u. 30 g Gips verrührt u. einige Stdn. über H_2SO_4 gestellt. Darauf verreibt man zu einem Pulver u. zieht 2 Stdn. mit Ä. aus, wobei man in den Extraktionskolben 2 g Na_2CO_3 gibt. Das Extrakt spült man mit 75 ccm w. W. in einen Schütteltrichter u. schüttelt das Fett aus. Die wss. Phase wird abgelassen mit HCl schwach sauer, dann mit $Ca(OH)_2$ alkal. gemacht filtriert u. nach Ansäuern dreimal mit je 50 ccm Ä. ausgeschüttelt, der Ä. dreimal mit je 15 ccm W. gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, abdest. u. Rückstand gewogen. Prüfung auf Reinheit durch Titration mit NaOH : 1 ccm n. NaOH = 0,122 g Benzoesäure. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **49.** 51—52.) GROSZFELD.

Kropf, *Einige Milchmeßapparate u. a. für selbsttätiges Messen von Milch, Magermilch, Buttermilch, sowie Milch-Wagen.* Besprechung einiger solcher App. nach Einrichtung u. Handhabung. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **54.** 33—35. Cassel.) RÜ.

Paul Lavenir, *Über die Schwankungen der Reichert-Wollnyschen Zahl in den Butterproben der argentinischen Republik.* Übersichtstafeln über die monatlichen Schwankungen für die Jahre 1920—1922. (Le Lait **6.** 117—25. Buenos-Aires, Lab. du Ministère national de l'agriculture.) GROSZFELD.

Sächsische Conservenfabrik Paul Augustin, Leipzig, *Herstellung von tafelfertigen Konserven aus Gemüsen oder Früchten.* Die Gemüse oder Früchte werden in rohem Zustande in Büchsen eingefüllt, u. bis zum Büchsenrand mit einer Fl., z. B. Salz- oder Zuckerlsg., vollständig überdeckt. Hierauf verschließt man die Büchsen, ohne Luft einzulassen, stellt sie in einen Dunstschrank, in dem sie allmählich auf eine Temp. bis zu 100° zwecks Vor- bezw. Garkochens erhitzt u.

schließlich bei etwa 110° sterilisiert werden. (**Schwz. P. 107848** vom 23/1. 1924, ausg. 17/11. 1924.) OELKER.

Philippe Beraud und **Albert Boyer**, Frankreich, *Lebensmittelmehlpasten.* Man mischt das Mehl mit durch Zerkleinerung von Getreidekleie mit W. erhaltenen u. filtrierten Lsgg. (**F. P. 582439** vom 19/9. 1923, ausg. 18/12. 1924.) KAUSCH.

Kalberer & Metzger, Wädenswil, (Schweiz), *Faßweise sterile Lagerung unvergorener Obst- und Fruchtsäfte unter Verwendung keimsicherer Abschlüsse.* Die von der Kelter fließenden Obst- u. Fruchtsäfte werden in ein mit keimsicheren Verschlüssen versehenes Lagerfaß geleitet u. unter Sauerstoffabschluß einem Wärmesterilisationsprozeß bei einer Temp. unterworfen, bei welcher Gärungserreger u. ihre Dauerformen vernichtet, jedoch Pilzsporen, z. B. Mucor- u. Penicilliumarten, nicht unbedingt getötet werden, worauf nach Beendigung der Sterilisation u. während der Lagerung CO_2 in das Faß geleitet wird. (**Schwz. P. 108482** vom 27/8. 1923, ausg. 16/1. 1925.) OELKER.

Société Chimique des Usines du Rhône (anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier), Paris, übert. von: **Jean Altwegg** und **Jean Collardeau**, Lyon, Frankreich, *Saccharin.* (**A. P. 1507565** vom 24/2. 1921, ausg. 9/9. 1924. — **C. 1922. II.** 1137 [D. R. P. 347140].) SCHOTTLÄNDER.

Harold Valentini de Christiani, Frankreich, *Wiedergewinnung der flüchtigen Stoffe während des gewöhnlichen Röstens des Kaffees, Kakaos usw.* Das Rösten u. Abkühlenlassen wird im Vakuum vorgenommen u. die Dämpfe werden in einem Kondensator verflüssigt. (**F. P. 581162** vom 4/8. 1923, ausg. 24/11. 1924.) KAUSCH.

Émile Jan, Frankreich, *Konservierung von Crustaceen.* Die Tiere werden eingetaucht in eine sd. NaCl-Lsg., dann in geschlossenen Gefäßen mit einer verd. Lake gekocht u. schließlich abgekühlt. (**F. P. 582747** vom 16/6. 1924, ausg. 26/12. 1924.) KAUSCH.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

André Dubosc, *Öl aus Citronenkernen.* Es werden die Analysen von 3 Ölen angeführt, deren erstes (I) aus dem chines. Zitronenbaum, Citrus Aurantium, deren zweites (II) aus Kumquat (Familie der Rutaceen), das dritte (III) aus Citrus Aurantium Juenos Mak. erhalten wurden. Die Öle wurden erhalten durch Extraktion der an der Sonne getrockneten Kerne mit PAe. u. Ausfrierenlassen. I. wird bei —4,5°, II. u. III. bei —5° eine feste gelatinöse hellgelbe M. Die Analysen der Kerne vgl. im Original. D., SZ., VZ., Jodzahl, Brechungsindex, Neutralisationswert usw. der erhaltenen, sowie der 10 Stdn. in einem Destillationsapp. zur Entfernung des W. erhitzten Öle sind ebenfalls in Tabellenform im Original wiedergegeben. Für die erhitzten Öle sind F. = 40—41; 32—35; 33,5—34° u. E. = 33—34; 26—27; 29—30°; die mittleren Mol.-Geww. 276,8; 281,70; 279,6. Es wurden gefunden 27, 19 bezw. 22% feste Säuren u. 66,75 bezw. 71% fl. Säuren. (La Parfumerie moderne **18.** 55—56.) HE.

J. Schaal, *Besondere Berücksichtigung des Leimkernes vor Beginn eines neuen Sudes.* Bleichmittel kommen auf Seifen nur dann voll zur Wrkg., wenn der von vorhergehenden Suden zurückgebliebene Kern gründlich gereinigt wurde. Dies geschieht zweckmäßig durch mehrfaches Waschen mit klarem Salzwasser. (Seifensieder-Ztg. **52.** 302.) HELLER.

Nerach, *Glatte Mottledseife.* Es ist dies eine harte, helle Leimseife, die infolge kräftiger Abrichtung keine Trennung des Leimes aufweist. Rohstoff: fast ausschließlich Palmkernfett oder -fettsäure. Ansatz u. Arbeitsweise sind beschrieben. (Seifensieder-Ztg. **52.** 302—03.) HELLER.

Hoyt Stevens, *Ein Apparat zur angenäherten oder vergleichenden Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten, Wachsen und Petrolaten.* Abb. u. Beschreibung eines

einfachen Apparates ohne bemerkenswerte konstruktive Neuerungen. (Journ. of Oil & Fat Indust. **2.** 28—30. United Drug Co., St. Louis, Mo.) Heller.

Egon Böhm, *Über die Bewertung von Bleicherden.* Kennzeichnung der Schwierigkeiten einer einwandfreien Begutachtung. Zur Beurteilung des Aufsaugvermögens rührt Vf. 400 g mit 40 g Erde 10 Minuten lang im Becherglase, saugt ab u. extrahiert den Kuchen im Soxhlet. (Seifensieder-Ztg. **52.** 303—04. Hamburg.) Heller.

D. S. Chamberlin und **M. K. Buckley**, *Eine quantitative Schnellmethode zur Bestimmung der Entfärbungskraft von Kohlen.* Eine Probe der Kohle wird 5 Stdn. lang bei 105° getrocknet. Darauf gibt man 0,5 g, auf 1 mg genau gewogen, in einen 1-Literbecher und fügt 490 ccm dest. W. u. 10 ccm $^1/_5$-n. J-Lsg. hinzu. Nach 3 Minuten gutem Rühren wird durch Baumwolle filtriert. 250 ccm des Filtrats werden mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. titriert. In der gleichen Weise wird mit einer Blindprobe ohne Kohlezusatz verfahren. Die Entfärbungskraft wird ausgedrückt in Prozenten adsorbiertem J. — Aus den Verss. der Vff. ergibt sich, daß Rührdauer und Temp. bei Zimmertemp. ohne Bedeutung für das Ergebnis sind. (Journ. of Oil & Fat Indust. **2.** 4—8. South Bethlehem [Pa.], Lehigh Univ.) Heller.

A. O. Snoddy, *Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen von Chrom in Fetten.* Fette, die mit Chromsäure gebleicht wurden, enthalten fast immer Spuren von Chrom. Zu ihrem Nachweis bedient sich Vf. der Methode von Scott (Standard Methods of Chemical Analysis, 3. Aufl., Bd. I, S. 163) 200 g Fett werden verascht, die Asche mit K-Na-Carbonat geschmolzen u. die angesäuerte Lsg. in dest. W. mit Diphenylcarbazid versetzt. Die Intensität der sofort eintretenden Violettfärbung wird mit der einer Standardlsg. von $K_2Cr_2O_7$ verglichen. Geringe Mengen fremder Metalle stören nicht. (Journ. of Oil & Fat Indust. **2.** 20—25. Jvorydale [O.], Procter u. Gamble Co.) Heller.

Herbert S. Bailey, *Ein neuer Typ von Farbenvergleicher.* Kurze Erörterung der Gründe für die mangelhafte Übereinstimmung der colorimetr. Bestst. nach Lovibond. Um sie auszuschalten, empfiehlt Vf. ein neues „B-L"-Vergleichsinstrument. In diesem werden sämtliche Lovibondfarbtöne stets aus vier übereinander liegenden Farbgläsern erzeugt, so daß immer die gleiche Anzahl reflektierender Oberflächen vorhanden ist. Die Lichtquelle ist eine 75 Wattlampe mit vorgeschaltetem Tageslichtfilter. Die Gläser sind gegen die U. S. A.-Normal-Lovibondskala geeicht. (Journ. of Oil & Fat Indust. **2.** 8—14. San Dimas, Californien.) Heller.

Carl W. Keuffel, *Der K.- und E.-Farbenanalysator.* Abb. u. Beschreibung dieses App., der im wesentlichen ein direkt ablesbares Spektrophotometer darstellt, mittels dessen die relative Lichtintensität in den verschiedenen Bereichen des Spektrums gemessen wird. Die so erhaltenen Kurven sind unabhängig von der Art der Lichtquelle u. subjektiven Einflüssen u. gestatten objektive Kennzeichnungen von gefärbten Fll. wie auch von farbigen festen Gegenständen. Der Einfluß von Bleichung u. Desodorisierung auf die Farbe von Cottonöl ist an einem Diagramm gezeigt. Aus einem andern Kurvenbild ergibt sich, wie unvollkommen die Kennzeichnung des Cottonöles nach Lovibond ist. In der Praxis dürfte in vielen Fällen die Aufnahme einiger charakterist. Kurvenpunkte genügen. (Journ. of Oil & Fat Indust. **2.** 14—20. Keuffel u. Esser Co., Hoboken.) Heller.

G. van B. Gilmour, *Der analytische Wert des Schmelzpunktes der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren.* Es wurde das Verf. von Blichfeldt (Journ. Soc. Chem. Ind. **38.** T 150; C. **1919.** IV. 756) in seiner ursprünglichen Form, nicht in seiner Abänderung nach Stokoe (Journ. Soc. Chem. Ind. **40.** T. 57; C. **1921.** IV. 59) nachgeprüft. Die nach Blichfeldt (l. c.) u. Vf. (Analyst **46.** 183; C. **1921.** IV. 601) dargestellten unl. flüchtigen Säuren ließ man in Kapillarröhrchen 24 Stdn. bei

3° etwa erstarren. F. wurde im App. von BLICHFELDT u. THORNLEY (Analyst **46**. 180; C. **1921**. IV. 600) bestimmt. F. der unl. flüchtigen Säuren von Cocosfett lag bei 8—11°, von Palmkernfett bei 21—24°. Die mittlere Dest.-Zahl nach BLICHFELDT (l. c.) ist für Cocosfett 21,0 u. für Palmkernfett 13,5. Die entsprechenden Zahlen für Gemische von Cocosfett u. Palmkernfett u. dieser Fette mit Erdnußöl, Baumwollsamenöl, Feintalg, Schmalz werden gegeben. Es zeigte sich, daß in Gemischen aus Cocosnuß- u. Palmkernfett durch Best. des F. der unl. flüchtigen Säuren die Menge jedes der beiden Fette bis auf 5% des tatsächlichen Betrages genau zu bestimmen ist. In Gemischen von Cocosfett oder Palmkernfett oder beiden zusammen mit anderen Fetten lassen sich die Mengen beider Fette ebenfalls aus F. bestimmen, wenn ihre Menge zusammen mehr als 70% des Fettgemisches beträgt; fällt sie dagegen unter 70%, so sind die beiden Fette einzeln nicht mehr zu bestimmen, wohl aber zusammen mit einer Genauigkeit von etwa 5%. Die FF. der unl. flüchtigen Säuren u. der gesamten Fettsäuren (diese in Klammern) werden angegeben für: Erdnußöl zu 32,1 (32,0); Baumwollsamenöl 33,0 (34,9); Sesamöl 31,8 (23,5); Walfett 27,2 (24,0); Rapsöl 13,5 (19,2); Palmöl 46,4 (44,2); Oleoöl 40,0 (41,9); Feintalg 41,8 (46,8); Stearin (Rind) 43,2 (48,6); Schmalz 45,8 (41,9); gehärtetes Erdnußöl 57,2 (61,4); gehärtetes Walöl (3 Proben) 36,0—37,3—48,2 (38,2—42,7—54,5). Die Jodzahlen der unl. flüchtigen Säuren wurden gefunden für: Cocosfett zu 1,2; Palmkernfett 1,9; Baumwollsamenöl 71,1; Erdnußöl 82,3. (Analyst **50**. 119—26.) RÜ.

N. V. Droste's Cacao-En-Chocoladefabrieken und **Johan Marie Visser**, Haarlem, *Verfahren zum Kühlen von Kakaobutter*. Um fl. Kakaobutter zum Erstarren zu bringen, wird sie mittels k. Luft stufenweise abgekühlt, indem man sie zunächst nur einer Temp. aussetzt, welche nahe bei dem E. des Fettes liegt u. erst nach einiger Zeit die Temp. so weit erniedrigt, daß eine vollkommene Erstarrung eintritt. Die Beschaffenheit der so abgekühlten Kakaobutter soll eine bessere sein. (**Holl. P. 11686** vom 2/3. 1921, ausg. 15/9. 1924.) OELKER.

B. J. A. Nijdam, Rhenen, *Herstellung von Seife auf kaltem oder halbwarmem Wege*. Fette mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von mindestens 10% werden innig mit Hydroxyden, Carbonaten oder Bicarbonaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen oder NH_3, oder einem Gemenge dieser Stoffe vermischt, worauf diese Mischung einem Homogenisierungsprozeß, z. B. in einer der bekannten, in der Margarineindustrie verwendeten Homogenisiermaschinen, unterworfen wird. (**Holl. P. 12742** vom 2/11. 1921, ausg. 16/3. 1925.) OELKER.

Maurice Henri Jolivet, Frankreich, *Isolierender Überzug für Seifenblöcke oder -brote* bestehend aus Paraffin, Guttapercha, Gummilack, Kolophonium, Kautschuk, Talkum, $CaCO_3$ u. ZnO. (**F. P. 583466** vom 5/10. 1923, ausg. 13/1. 1925.) KAUSCH.

Eugen Burian, Hlohovec (Tschechoslowakei), *Herstellung von Kerzen*. Ein endloser Docht wird verschiedene Male durch ein Bad von Kerzenmasse u. durch ein Kaliber hindurchgeführt, wobei die Größe des Kalibers jedesmal vergrößert wird, wenn der Draht in seiner ganzen Länge das Kaliber passiert hat, bis die Kerze die gewünschte Dicke aufweist. (**Schwz. P. 108497** vom 13/11. 1923, ausg. 16/1. 1925.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

J. W. Meuser Bourgognion, *Kohlen- und Koksschwefel*. Beschreibung der bisherigen Verss. zur Feststellung der Natur des S in Kohle u. Koks, besonders Hinweis auf die Verss. von POWELL (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1; C. **1923**. IV. 548.) (Het Gas **45**. 97—107.) GROSZFELD.

F. Escher, *Trockene Kokslöschung.* Ausnutzung der Abwärme der Rauchgase im Gaswerksbetriebe unter Angabe genauer Zahlen sowie über die Fortschritte bei der Gewinnung der Wärme des glühenden Kokses. — Die Entw. des als „Trockene Kokslöschung" bezeichneten Verf. zur Nutzbarmachung der Kokswärme für die Erzeugung von hochgespanntem Dampf wird ausführlich geschildert, im besondern die von der Maschinenfabrik Gebrüder Sulzer A.-G. in Winterthur gebauten Anlagen an Grundrissen u. Abbildungen beschrieben, ferner die Ergebnisse der auf dem Gaswerk Rotterdam-Keilehaven vorgenommenen genauen Abnahmeversuche (Sissingh, Het Gas **43**. 139 ff. [1923]; Gas- u. Wasserfach **66**. 735—38. Rotterdam). (Vgl. auch Wolffram, Techn. Gemeindeblatt **27**. 155—57. 1924. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner **4**. 346—56. 1924. Zürich.) Wolffram.

Wilhelm Bertelsmann, *Die wirtschaftliche Seite der Entölung des Leuchtgases.* (Gas- u. Wasserfach **68**. 1—2. Berlin-Waidmannslust.) Wolffram.

W. Dominik, *Über die Gewinnung von billigem Wasserstoffgas aus Erdgas.* Vf. gibt eine krit. Schilderung der bisher unternommenen Verss. Das Gleichgewicht $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ verschiebt sich mit der Temp. zugunsten der H_2-B., wobei bereits bei 1200° die Geschwindigkeit der CH_4-Zers. eine derartige ist, daß man diese Rk. techn. verwerten kann, nachdem sich bereits bei 1000° ein Gleichgewicht mit 99,62% H u. 0,38% CH_4 eingestellt hat. — Unter der Voraussetzung, daß die Rk. $CH_4 = C + 2H_2$ (I) unter diesen Bedingungen als nicht umkehrbar betrachtet werden kann, berechnet Vf. die für Zers. von reinem CH_4 bis zu 96% entsprechend der B. von 98% H_2 erforderliche Zeit bei 1200° auf ca. 5 Min. In der Praxis würden 2000 cbm H_2, die zur Gewinnung von 1000 cbm NH_3 täglich erforderlich wären, einen Reaktionsraum von 7 cbm, was prakt. nicht unmöglich wäre. Durch Erhöhung der Temp. um 100° könnte dieser „Arbeitsraum" auf 0,9 cbm reduziert werden. Die Rußabscheidung würde die Benutzung von Katalysatoren illusor. machen. — Die auf der Rk. I fußenden, näher beschriebenen Methoden besitzen den Nachteil einer nicht völligen Ausnutzung von CH_4; auch bringen sie durch Abscheidung von Kohlenstoff eine Komplikation hinein. — Eine völlige Ausnutzung von CH_4 kann nach den Rkk.: $CH_4 + 2H_2O = 4H_2 + CO_2$ (II) oder $CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$ (III) mit Ni als Katalysator stattfinden, wobei diese letztere in 2 Teilrkk.:

$$CH_4 = C + 2H_2 \text{ (IV) u. } C + H_2O = CO + H_2 \text{ (V)}$$

zerfällt. $CO + 3H_2$ wird sodann bei niedriger Temp. u. Zuhilfenahme von Katalysatoren verbrannt: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (VI). Verf. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik. Ausgehend von einer an O_2 künstlich angereicherten Luft, mit 67% N_2 u. 33% O_2, könnte das endgültige Verhältnis $3H_2 + N_2$ erzielt werden. (Przemysł Chemiczny **9**. 1—7. Lwów, Polytechn. Hochschule.) Tennenbaum.

J. Arutjunow, *Über die Verluste des Erdöles an flüchtigen Bestandteilen bei der Förderung mittels Löffeln und Kompressoren.* Verss. zeigen, daß die in Baku gebräuchlichen Erdölförderverff. mit einem sehr geringen Ausnutzungsgrade der aufgewendeten Energie u. beträchtlichen Verlusten an den leichter flüchtigen Bestandteilen (bis etwa 175° Kp.) arbeiten. Die in Amerika verwendeten Tiefpumpen würden viel rationeller wirken. (Petroleum **11**. 732—35.) Börnstein.

Tadeusz Kuczyński, *Löslichkeit von Gasen und Dämpfen in Flüssigkeiten.* Bei Dest. in Gas oder Dampfstrom (wie CH_4, Bzn.), besonders aber bei einer fraktionierten Kondensation des Destillats wird infolge einer teilweisen Absorption des gasförmigen Mediums ein Öl von niedrigem Flammpunkt erhalten, falls man nicht bei der Abkühlung oder den nachfolgenden Operationen besondere Maßregeln ergreift, die bei der Temp. des Löslichkeitsminimums stattfinden müssen. — Bei der Absorption von Gasolin aus Erdgas durch Öle fällt bei fortgesetzter Abkühlung von Gas u. Öl die Menge des absorbierten Gasolins bis zu einem Minimum, nach

dessen Überschreitung eine rasche Zunahme der Absorption stattfindet. — In beiden Fällen werden die Absorptionskurven, angesichts der Tatsache, daß es sich hier um keine einheitlichen Lösungsmm. bezw. Gas oder Dampf handelt, undeutlich u. verwischt ausfallen, als ein arithmet. Mittel einiger, oft mehrerer Kurven. Ist so für ein Körperpaar das Minimum bereits erreicht, so kann bei den anderen die Löslichkeit entweder im Fallen oder Steigen begriffen sein. Bei Gasolin lassen sich diese Verhältnisse mittels der aus dem Absorptionsöl erhaltenen Fraktionen unschwer erkennen. (Przemysł Chemiczny **9.** 13—17. Lwów, Polytechn. Hochsch.) TENN.

A. Lazar, *Flüssige schweflige Säure.* Das durch EDELEANU in die Erdölraffination eingeführte fl. SO_2 eignet sich auch zur Abscheidung der gesätt. KW-stoffe aus Braunkohlen-, Ur- u. Schwelteer-, Steinkohlenurteer- u. Schieferöl-Destillaten, sowie zur Reindarst. von Montanwachs u. Anthrazen. (Asphalt- u. Teerindustrie-Zeitung **25.** 28—30. Sep.) BÖRNSTEIN.

A. Sachanen, *Über die Löslichkeit des Paraffins und die Erstarrung der paraffinhaltigen Produkte.* Vf. hat in Gemeinschaft mit **N. Wassiljew** die Löslichkeit verschiedener Paraffinsorten in folgenden Lösungsmm. unters.: verschiedene Bznn., Kerosin, Solaröl, Maschinenöle, Paraffinöle, Bzl., Alkohole u. Essigsäure; dabei wurde nach ALEXEJEFF gearbeitet, nur bei undurchsichtigen Masuten u. Paraffinölen indirekt nach HOLDE-ZALOZIEZKY. Für die Stockpunkte diente HOLDES Methode. Es ergab sich: Zunahme der Löslichkeit mit der Temp. für alle Lösungsmm.; Paraffine lösen sich bei ihrem F. in allen Verhältnissen in Öllösungsmm., die Löslichkeitskurve nähert sich asymptotisch der Ordinate, die der Schmelztemp. entspricht; die Löslichkeit des Paraffins in einem Lösungsm. ist um so größer, je niedriger seine Schmelztemp. ist; die Löslichkeit eines Paraffins in verschiedenen Öllösungsmm. ist um so größer, je kleiner das spez. Gew. des Lösungsm. ist; Paraffine sind krystallin. Substanzen u. bilden wahre, nicht kolloidale Lsgg. (Petroleum **11.** 735 bis 740. Grosny.) BÖRNSTEIN.

A. Caroselli, *Die Wirkung der wasserlöslichen Teerölbestandteile im Carbolineum.* Die Ggw. wasserl. Bestandteile im *Anstreich-Carbolineum* beeinträchtigen die wasserabstoßende Wrkg. u. wirken trotz ihrer fungiciden Eigenschaften schädlich. Die Vorschriften der deutschen Post u. Eisenbahnen bedürfen einer entsprechenden Ergänzung. (Chem.-Ztg. **49.** 295—96.) JUNG.

P. Rosin, *Braunkohlenstaub als Industriebrennstoff.* Aus Verss. des Vf.s geht hervor, daß mitteldeutscher Braunkohlenstaub vom feuerungstechn. Standpunkte aus geeignet ist, ein allgemeiner Industriebrennstoff für Arbeitsprozesse unter 1500° zu werden. Des weiteren erstreckt sich die Unters. auf die sonst dabei in Frage kommenden Gesichtspunkte wirtschaftlicher Art. (Arch. f. Wärmewirtsch. **6.** 69—74.) BÖRNSTEIN.

Wilhelm Nußelt, *Strömungswiderstand von Kohlenstaub in Luft oder anderen zähen Flüssigkeiten.* Kritik der theoret. Betrachtungen von AUDIBERT u. BLIZARD über diese Erscheinungen. (Arch. f. Wärmewirtsch. **6.** 61—63.) BÖRNSTEIN.

E. Schulz, *Bestimmung des Feinheitsgrades von Kohlenstaub.* Dringlichkeit der Normungsarbeiten für Siebe. Beschreibung einer Kohlenstaubsiebvorr. Mkr. Unters. von Sieben u. Kohlenstaub. (Arch. f. Wärmewirtsch. **6.** 65—68. Berlin.) BÖRNST.

Moritz Ackermann, Dießenhofen (Schweiz), *Anfeuerungsmittel*, welches durch Pressen eines Gemisches von Papierabfällen, Sägespänen, Kolophonium, Petroleum u. einem O-Träger, z. B. Hammerschlag, erhalten wird. (**Schwz. P. 108659** vom 5/2. 1924, ausg. 2/2. 1925.) OELKER.

Peter Graf von Radolin, Rawicz (Polen), *Destillation lockerer Massen.* Das Ausgangsmaterial, (Hülsen von Cerealien, Stroh, Torf, Kohle etc.) wird unter Luftabschluß geglüht, wobei Gas, KW-stoffe, Oel, Teer u. NH_3, sowie Koks gewonnen

werden. Der letztere wird unter Benutzung eines Teiles oder der gesamten Menge des gewonnenen Teers oder Peches zu Briketts gepreßt, so daß ein gut transportabeles u. wertvolles Brennmaterial entsteht. (**Schwz. P. 108658** vom 16/2. 1924, ausg. 2/2. 1925. D. Prior. 21/2. 1923.) Oelker.

Piero Mariano Salerni, England, und **Edoardo Michele Salerni**, Frankreich, *Destillation kohlenstoffhaltiger Stoffe.* Die zu destillierenden kohlenstoffhaltigen Stoffe werden von der Seite her durch eine Reihe von nebeneinander angeordneten, wagrecht liegenden Retorten nach dem Trocknen hindurchgeführt. (**F. P. 582161** vom 13/5. 1924, ausg. 13/12. 1924. E. Prior. 15/5. u. 20/12. 1923.) Kausch.

Henri Duchesne, Frankreich, *Destillation von Kohle.* In den mit Kohle gefüllten Schacht wird unten W. eventuell in Form von Dampf, Luft oder O_2 eingeführt. Die erforderliche Anheizung der Kohle erfolgt durch elektr. Hochspannungsströme. (**F. P. 582347** vom 30/8. 1923, ausg. 16/12. 1924.) Kausch.

Humphreys & Glasgow, Ltd., Westminster, Engl., *Verschwelung bituminöser Kohle und ähnlicher Stoffe.* Das frische bituminöse Material wird einem im Kreislauf geführten h. Gasstrom ausgesetzt u. hierbei unter Abkühlung des letzteren verschwelt. Hierauf wird der Gasstrom durch den durch die Verschwelung erzielten h. Koks, diesen kühlend, getrieben u. dann wieder erhitzt, wonach er neuerdings zur Verschwelung von frischem Material benutzt wird. — Dem kreisenden Gasstrom werden vor der Durchtreibung durch den h. Koks die bei der Verschwelung entstandenen Nebenprodd. entzogen. (**Schwz. P. 107821** vom 3/12. 1923, ausg. 17/11. 1924. A. Prior. 22/6. 1923.) Oelker.

Jens Rude, Wiesbaden, *Rückgewinnung von mitgerissenem Staub bei Trocken- und Schwelanlagen* nach Pat. 408857, dad. gek., daß derjenige Teil des zur Staubaufnahme bestimmten Rohgutes, der in erster Linie den mitgerissenen Staub aufnimmt, von dem Rest des Rohgutes abgetrennt wird. (**D. R. P. 409329** Kl. 82a vom 28/7. 1922, ausg. 13/2. 1925. (Zus. zu D. R. P. 408857; C. 1925. I. 1830.) Oelker.

Johannes Steinert, Hamburg-Fühlsbüttel, *Herstellung von Torfbriketts.* Der aus dem Moor entnommene Rohtorf wird zunächst auf dem Felde einer so weitgehenden Lufttrocknung unterworfen, daß sein W.-Gehalt auf 45—55% sinkt, worauf eine künstliche Nachtrocknung durch unmittelbare Behandlung mit h. sauerstoffarmen Gasen im Gleichstrom bis auf 12—15% Wassergehalt u. zum Schluß die Brikettierung erfolgt. (**Schwz. P. 107820** vom 18/12. 1923, ausg. 17/11. 1924.) Oe.

Guillaume Edmond Antoine Cuylits, Haag (Niederl.), *Erleichterung des Entwässerns von fossilen Brennstoffen zwecks Verbesserung von deren Preßbarkeit.* Man vermischt die Stoffe (Torf, Braunkohle, wasserreiche Brennstoffabfälle etc.) mit Bakterien, z. B. in Form von bakterienhaltigen Abwässern der Kartoffelmehl-, Papier-Zucker-, Hefe- oder Malzfabrikation, evtl. unter Zusatz von das Bakterienwachstum fördernden Stoffen, u. überläßt sie dann unter Luftzutritt einige Zeit sich selbst. **Schwz. P. 108032** vom 21/8. 1923, ausg. 1/12. 1924. Holl. Prior. 18/11. 1922.) Oe.

Gasoline Recovery Corporation, Delaware, übert. von: **Clyde L. Voress**, Ridgefield, N. J. und **Vernon C. Canter**, Bradford, Pennsylvan., *Abdestillation von durch Absorptionsmittel aufgenommenen Dämpfen.* Man läßt Destillationsdämpfe durch das Absorptionsmittel strömen u. leitet diese Dämpfe hierauf nochmals eine genügende Zeit lang durch das Absorptionsmittel, wobei der größte Teil der absorbierten Dämpfe entweicht, der dann kondensiert werden kann. (**A. P. 1528459** vom 2/9. 1921, ausg. 3/3. 1925.) Kausch.

R. Cross, Kansas City, Missouri, V. St. A., *Reinigen von Ölen, insbesondere Leichtölen, wie Gasolin, Naphtha, Bzn., Petroleum u. dgl.* Man leitet die Öle in Dampfform oder im fl. Zustand, w. oder k., durch eine innige Mischung von einem hochabsorptionsfähigen anorgan. Material (Aluminiumsilicate oder Zeolithe, wie Fullererde, Bentonit, Permutit etc.) mit einem Metall, Metalloxyd oder Metallsalz.

(Ca, Fe, Pb, Mn, Zn, Sb) (vgl. auch A. P. 1515733; C. **1925**. I. 1549). — Eine besonders gute Reinigung wird mit einem Prod. erzielt, welches dadurch erhalten wird, daß man ein Metallsalz in W., A., Glycerin o. dgl. löst, die Lsg. mit kolloidalem Ton mischt u. diese Mischung auf 250—1200° F. erhitzt. Das Reinigungsmittel kann nach dem Gebrauch durch Erhitzen auf 250—1200° F. regeneriert werden. (**E. P. 227084** vom 27/10. 1924, Auszug veröff. 25/2. 1925. Prior. 31/12. 1923.) Oelker.

Fritz Seidenschnur, Berlin-Grunewald, *Gewinnung von ölfreiem Paraffin aus gewöhnlichem Schwelteer, Urteer oder deren Destillationsprodukten* gemäß Pat. 401047, dad. gek., daß bei viscosen, harz- u. asphaltreichen Teeren o. dgl. zur Beschleunigung des Filtrationsprozesses dem Ausgangsstoff eine geringe Menge eines hochschmelzenden Paraffins vor der Behandlung hinzugefügt wird. (**D. R. P. 403884** Kl. 23b vom 9/6. 1920, ausg. 7/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 401047; C. **1924**. II. 2812.) Oelker.

Hermann Plauson, Hamburg, und **Johannes Friedrich Miedel**, Bern (Schweiz), *Herstellung eines Brennstoffs für Explosionsmotoren aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen.* Die Dämpfe der KW-stoffe werden mit Wasserdampf unter Durchleiten durch auf 400—1000° erhitzte geschmolzene Wärmeüberträger in kontinuierlichem Gange zur Rk. gebracht, worauf die leicht sdd. Bestandteile in Kondensatoren, die mit Kondensationsölen beständig durch eine Pumpe berieselt werden, kondensiert u. dann in besonderen Kolonnenapparaten nach bekannten Methoden abdest. u. raffiniert werden. (**Schwz. P. 108279** vom 3/10. 1923, ausg. 2/1. 1925.) Oelker.

Hermann Plauson, Hamburg, und **Johannes Friedrich Miedel**, Bern (Schweiz), *Brennstoff für Explosionsmotoren.* Das aus leicht sd. aliphat. KW-stoffen bestehende Treibmittel, welches man nach dem Verf. des Pat. 108279 (vorst. Ref.) durch Krackung von hochsdd. KW-stoffen bei Ggw. von Wasserdampf erhält, wird mit anderen mit Bzn.-KW-stoffen sonst schwer mischbaren Treibmitteln, z. B. A., Aceton, Bzl., evtl. in Kolloidmühlen gemischt. (**Schwz. P. 108496** vom 3/10. 1923, ausg. 16/1. 1925.) Oelker.

Hermann Plauson, Hamburg, und **Johannes Friedrich Miedel**, Bern (Schweiz), *Herstellung eines Brennstoffs für Explosionsmotoren.* Hochsiedende KW-stoffe (Solaröl, Naphtha u. dgl.) werden zusammen mit A. in Ggw. von Katalysatoren bei erhöhter Temp. zur Rk. gebracht, worauf die erhaltenen dampfförmigen Prodd. in Kondensationsvorr. durch bereits kondensierten Brennstoff verflüssigt werden. — Es wird ein Gemisch von leicht sdd. KW-stoffen in sehr hoher Ausbeute gewonnen. (**Schwz. P. 108280** vom 4/10. 1923, ausg. 2/1. 1925.) Oelker.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Michele Giua, *Industrielle Darstellung des Pikrylsulfids.* Dem Ref. nach Giorn. di Chim. ind ed appl. (C. **1924**. II. 1543) ist hinzuzufügen: Neben dem Pikrylsulfid entsteht manchmal eine dunkelrote Verb., Blättchen aus Aceton, F. über 250°; wahrscheinlich handelt es sich um das *Hexanitrodiphenyldisulfid.* (Atti Congr. Naz. Chim. Industriale **1924**. 370—73. Sep. Turin, Politecnico.) Zander.

Elektrizitätswerk Lonza, Basel, Schweiz, *Sprengstoffe.* Um die Brisanz des aus einer Mischung von festen Polymerisationsprodd. des Acetylens, *Cupren* oder *Carbon* genannten Körpers, u. fl. Luft hergestellten Sprengstoffe herabzumindern, ohne zugleich die Sprengwrkg. zu beeinträchtigen, behandelt man das Cupren mit HNO_3 vom spez. Gew. unter 1,40, entfernt den Überschuß der Säure, trocknet das so erhaltene Oxydationsprod. u. mischt es mit fl. Luft. (**D. R. P. 410525** Kl. 78c vom 6/9. 1923, ausg. 9/3. 1925.) Oelker.

Les Petits Fils de François de Wendel & Cie., Hayange, Moselle, übert.

von: **Guillaume Weber**, Hayange, Frankreich, *Sprengpatrone.* (**A. P. 1496914** vom 4/1. 1923, ausg. 10/6. 1924. — C. **1921.** II. 973.) OELKER.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Clifford A. Woodbury**, Media, Pa., V. St. A., *Sprengkapsel*, welche als Hauptladung gemahlenes rauchloses Pulver u. als Initialzündsatz Knallquecksilber enthält. (**A. P. 1518629** vom 5/2. 1924, ausg. 9/12. 1924.) OELKER.

Hydrogen Oxygen & Plant Company Ltd., London, *Sprengstoffe aus flüssiger Luft oder flüssigem Sauerstoff und Absorptionskörpern.* (**Aust. P. 10786** vom 22/1. 1923, ausg. 24/7. 1923. F. Prior. 21/1. 1922. — C. **1923.** II. 940. [Les Petits Fils de François de Wendel et Cie.]) OELKER.

Ambrosius Kowastch und **Carl Alexander Baldus**, Charlottenburg, *Herstellung von Sprengladungen unter Verwendung flüssiger Gase*, dad. gek., daß man einen zerreißbaren Beutel o. dgl. Behälter mit Wasserglaslsg. o. dgl. vor der Patrone ins Bohrloch einführt, welcher beim Andrücken der Patrone entzweigeht. — Durch den ausfließenden Inhalt des Behälters wird jeder schädliche Raum im Bohrloch ausgefüllt u. die Schlagwettersicherheit erhöht. (**D. R. P. 293351** Kl. 78e vom 5/2. 1915, ausg. 4/2. 1925.) OELKER.

George F. Jaubert, Frankreich, *Sprengluftpatronen*, welche dadurch erhalten werden, daß man ein Nitrat, am besten NH_4NO_3 mit brennbaren u. absorbierend wirkenden Substanzen vermischt, die Mischung in Papierhülsen füllt u. diese in verflüssigte Luft taucht. — Beispielsweise werden Mischungen von Cellulose, Al-Pulver, Ferrosilicium, Naphthalin u. NH_4NO_3 zur Füllung der Patronen empfohlen. (**F. P. 571719** vom 19/12. 1922, ausg. 22/5. 1924.) OELKER.

Nobel's Explosives Company, Ltd., Glasgow, (Erfinder: **F. L. Nathan, W. Rintoul** und **F. Baker**), *Explosivstoffe.* Aus Nitroglycerin u. Nitrocellulose hergestellten Pulvern werden als Gelatinierungsmittel Anilide, Carbaminsäureester, Urethane u. dgl., sowie ein Stabilisierungsmittel zugesetzt. (**Schwed. P. 55932** vom 24/3. 1914.) OELKER.

Aktiengesellschaft Lignose, Berlin (Erfinder: **Friedrich Thomas** und **Julius Dyckerhoff**, Groß Salze), *Herstellung von Bleioxydadditionsprodukten an normale Bleisalze aromatischer Polynitroverbindungen mit Säurecharakter*, dad. gek., daß man in die h. wss. Lsgg. der n. Pb-Salze der Pikrinsäure, des Trinitroresorcins, des Hexanitrodiphenylamins der 2,4,6-Trinitrobenzol-1-carbonsäure oder des 2,5-Dioxy-3,6-dinitro-1,4-chinons (Nitranilsäure), bezw. in die h. wss. Lsg. von Pikrinsäure so viel PbO einträgt, daß die entstandenen Prodd. mindestens 3 Atome Pb enthalten. — *PbO-Additionsprod.* an n. *Pb-Pikrat* tiefdunkelgelbes Pulver mit einem Pb-Gehalt von 66,53%, entsprechend der Zus. $C_{12}H_4O_{18}N_6Pb_3$, unl. in W., empfindlicher gegen Schlag u. Stoß als n. Pb-Pikrat, explodiert bei Berührung mit einer Flamme mit scharfem Knall. — *PbO-Additionsprod.* an das *Pb-Salz* des *Hexanitrodiphenylamins* tiefdunkelrotes Pulver mit 64,68% Pb, von der Zus. $C_{24}H_8O_{32}N_{14}Pb_9$, Verpuffungstemp. 250°. — *PbO-Additionsprod.* an *trinitrobenzoesaures Pb* mit 63,67% Pb, rotes Pulver von der Zus. $C_{14}H_4O_{20}N_6Pb_5$, verpufft lebhaft beim Berühren mit einem glühenden Draht. — *PbO-Additionsprod.* an *Trinitroresorcinblei*, rotes Pulver, mit 74,3% Pb, von der Zus. $C_6HO_{11}N_3Pb_4$, Verpuffungstemp. 255°. — *PbO-Additionsprod.* an *nitranilsaures Pb*, rotes Pulver, Verpuffungstemp. 215°, 69,92% Pb enthaltend, von der Zus. $C_6O_{10}N_2Pb_3$. Die sämtlich gegen Stoß u. Schlag hochempfindlichen, durch Flamme entzündbaren Prodd. eignen sich besonders zur Herst. von *Zündsätzen* verschiedenster Art. (**D. R. P. 407416** Kl. 12q vom 8/1. 1922, ausg. 13/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 11. Mai 1925.