

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 20.

18. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Prafulla Chandra Ray, *Die chemischen Kenntnisse der Hindus des Altertums*. Geschichtlich. (Quarterly Journ. Indian. Chem.-Soc. I. 225—34.) ZANDER.

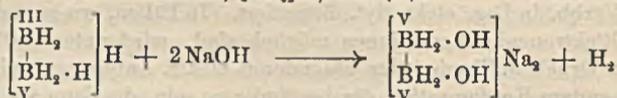
W. A. Wahl, *Die Valenzverhältnisse des Bors, Kohlenstoffs und Stickstoffs vom Standpunkt des Bohrschen Atommodells*. Die Valenzverhältnisse von N_2 , C u. B lassen sich gut als Folge der Verteilung u. Form der Elektronenbahnen im unverbundenen Atom deuten. Es gelingt Vf. an Hand von empir. Beobachtungsmaterial Atom- u. Ionenmodelle abzuleiten u. den Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Spektroskopie u. chem. Strukturforschung herzustellen. Es wird angenommen, daß nur Elektronen, welche sich außerhalb einer geschlossenen Edelgashülle befinden, als „Valenzelektronen“ tätig sind, aber auch sie brauchen nicht alle wirksam zu sein. Den verschiedenen Valenzstufen eines Elementes entsprechen verschiedene Quantenzustände der äußeren Elektronen. Elemente mit stark exzent. ellipt. Bahnen der äußersten Elektronen treten in elementarem Zustande als Atome auf (Metalle); kreisförmige oder annähernd kreisförmige Bahnen bei Elementen bewirken B. von Moll, die zwei oder mehrere Atome enthalten (Metalloide). Treten Elemente mit diesen verschiedenartigen Elektronenbahnen zusammen, so sind die entstehenden Verbb. in Lsg. elektrolyt. dissoziiert. In Fällen, wo zwei oder mehrere verschiedene Elektronenkonfigurationen möglich sind, wird unter bestimmten Verhältnissen von Druck u. Temp. oder besonderen elektr. Anregungsbedingungen die eine oder die andere Konfiguration die beständigere sein, die dann als „Grundbahnmodell“ aufgefaßt werden kann. Die spekt. Beobachtungen müssen demnach nicht immer auch über die Konst. des chem. aktiven Atoms Auskunft geben. Es zeigt sich, daß sowohl beim B wie beim N ein Bestreben sich geltend macht, die besonders stabile Elektronenanordnung des C der aliph. Verbb. herzustellen, welche der halben „Neonshale“ entspricht, was zur B. der recht beständigen komplexen Ionen des B^V u. des N^V führt. Hierbei wird dem B von außen ein Elektron zugeführt, wodurch die drei äußeren Elektronen des B zu vier ergänzt werden, das entstandene komplexe Ion hierfür aber negativ geladen ist, wogegen der N beim Bestreben, das stabile Gebilde von vier Elektronen auszubilden, sein fünftes Elektron in eine äußerste alkaliähnliche Bahn drängt, aus der dieses leicht unter B. eines positiv geladenen Ions abgegeben wird. Sind äußere Elektronen auf zwei energet. verschiedenen Bahntypen verteilt, so zeigt es sich, daß es nur die Elektronen des einen Systems sind, die als „Valenzelektronen“ beansprucht werden, wogegen die Elektronen der zweiten Gruppe valenzchem. intakt bleiben. Bei verschiedener Besetzung derartiger Bahnen, in denen die Elektronen nicht als Valenzelektronen betätigt sind, ergibt sich, daß, wenn die Elektronenzahl eine gerade ist, die entsprechenden Verbb. stabil sind, wohingegen dieselben verhältnismäßig instabil sind, wenn die Zahl solcher Elektronen eine ungerade ist. Auch die Farbigkeit von Verbb. einiger Valenzstufen des N u. C läßt sich auf die Metastabilität der Elektronenanordnung zurückzuführen.

Es sind nach Vf. folgende Kombinationen von Elektronenbahnen anzunehmen (unterstrichen = Elektronen, die an einer chem. Bindung tätig sind; punktiert = Elektronen, die bei der Kationbildung abgegeben werden; + = Elektronen, die

bei Anionbildung aufgenommen werden): N^V , einwertiges Kation: $2 I_1, \underline{4 II_2}, \underline{1 III_1}$; dimol. Neutralkörper: $2 I_1, \underline{1 II_1}, \underline{4 II_2}$. N^{IV} , Neutralkörper: $2 I_1, 1 II_1, \underline{4 II_2}$. N^{III} , Neutralkörper: $2 I_1, 2 II_1, \underline{3 II_2}$; einwertiges Anion: $2 I_1, \underline{2 II_1}, 3 II_2 + \underline{1 II_2}$. N^{II} , Neutralkörper: $2 I_1, 3 II_1, \underline{2 II_2}$. — C-aliph.: $2 I_1, 4 II_2$; Triphenylmethyl-C: $2 I_1, 1 II_1, \underline{3 II_2}$; Triphenylmethyl-Kation-C: $2 I_1, \underline{3 II_2}, \underline{1 III_1}$; Triphenylmethyl-Anion-C: $2 I_1, \underline{1 II_1}, \underline{3 II_2} + \underline{1 II_2}$. — B^{III} , Neutralkörper: $2 I_1, \underline{3 II_2}$. B^V („koordinativ vierwertig“) Anion: $2 I_1, \underline{3 II_2} + \underline{1 II_2}$; Kation: $2 I_1, \underline{2 II_2} + \underline{2 II_2}, \underline{1 III_1}$. — Die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Valenzstufen u. ihre Übergänge ineinander werden tabellar. gebracht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 201—24. Helsingfors, Univ.)

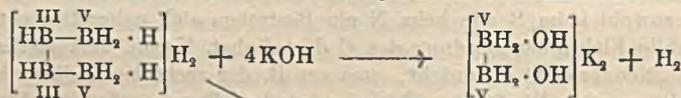
ULMANN.

W. A. Wahl, *Probleme der Borchemie*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird ziemlich allgemein angenommen, daß B in B_2H_6 u. B_4H_{10} ähnlich dem C vierwertig ist. Nach Vf. wäre es richtiger, die H-Verbb. des B mit höheren N—H-Verbb., mit Hydrazin zu vergleichen. Hier besteht ein ähnliches Verhältnis wie zwischen Boronium- u. Ammoniumverbb. Die bis jetzt gewonnenen experimentellen Resultate genügen keineswegs zur Begründung der „Vierwertigkeit“ des B in den B—H-Verbb. Vielmehr weist das chem. Verh. dieser Verbb. darauf hin, daß sie sich wahrscheinlich von B^{III} u. B^V ableiten, u. daß der Übergang von einer Valenzstufe in die andere bei den B-Verbb. ähnlich wie bei den N-Verbb. von hervortretender Bedeutung ist. — B^{III} wäre nach Vf. enthalten in den bisher noch nicht isolierten Verbb. Borin, BH_3 (I); Diborin, $H_2B—BH_2$ (II) u. Hydroxylborin, BH_2OH (III). — B^V -Verbb. leiten sich ab von (I): Boroniumwasserstoff, $[BH_4]H$; Boroniumkalium, $[BH_4]K$; „Borfluorwasserstoffsäure“, Fluorboroniumwasserstoff, $[BF_4]H$; „Kaliumborfluorid“, Fluorboroniumkalium, $[BF_4]K$; von (II):



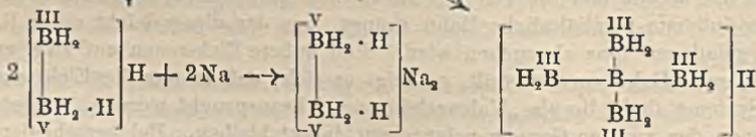
Diboran von Stock =
Borinboroniumwasserstoff

Natriumhypoborat von Stock =
Dihydroxodiboroniumnatrium

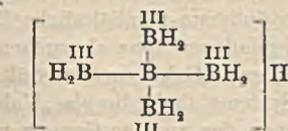


B_4H_{10} , Tetraboran von Stock =
„Diborindiboroniumhydrid“

Kaliumhypoborat von Stock =
Dihydroxodiboroniumkalium

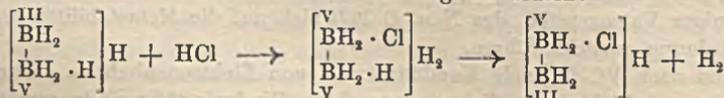


Diboronium-
natrium



B_2H_6 , Pentaboran von Stock =
Tetraborinboroniumwasserstoff

Die Einw. von HCl auf B_2H_6 (vgl. STOCK u. SIECKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 562; C. 1924. I. 2082) versucht Vf. wie folgt zu deuten:



(Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 230—38. Helsingfors, Univ.)

ULMANN.

M. Polanyi und E. Wigner, *Bildung und Zerfall von Molekülen*. (Vgl. S. 1501.) Vff. gehen im Gegensatz zu BORN u. FRANCK (Ann. der Physik. [4] 76. 225; C. 1925. I. 1391) von der Vorstellung aus, daß die Quantenzustände der Moll. eine endliche Breite haben. Hieraus folgt, daß es eine endliche, wenn auch zuweilen geringe Wahrscheinlichkeit dafür gibt, daß zusammenstoßende Moll. mit quantenhaft zulässiger Energie zu einem neuen Mol. zusammentreten. Die aus dieser Grundannahme heraus sich ergebenden Werte für Gleichgewichts- u. Geschwindigkeitskonstanten werden für verschiedene Fälle berechnet u. zwar: 1. für das Gleichgewicht zwischen einfach sowie doppelt geladenen Ionen u. Elektronen, 2. für 2 Atome *A* u. *B*, die ein Mol. *AB* bilden. Die quantitative Durchführung ergibt für die B. von Br₂ aus 2Br Werte, die sich mit den Bodensteinschen Messungen (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 208; C. 1925. I. 1473) in Einklang bringen lassen, für die Rk. $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten weniger gut. Ferner wird der Fall diskutiert, daß die gebildeten Moll. durch Ausstrahlung überschüssige Energie abzugeben imstande sind (heteropolare Verb.). Der Vorgang der Dissoziation ist auf Grund des verwendeten Bildes so zu verstehen, daß 1. ein Mol. gebildet wird, dessen innere Energie größer als seine Dissoziationsenergie ist und daß 2. dieses Mol. spontan zerfällt. Umgekehrt verläuft die Molekelbildung derart, daß die zunächst entstehenden energiereichen Moll. durch weitere Zusammenstöße oder Ausstrahlung stabilisiert werden. Es wird schließlich gezeigt, daß die Molekelbildung durch Dreierstöße fast stets langsamer als der von Vff. diskutierte Reaktionsmechanismus sich abspielen wird. (Ztschr. f. Physik. 33. 429—34. Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) FRANKENBURGER.

Gertrud Kornfeld, *Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit von Gasen durch ein Magnetfeld*. Vf. prüft den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Gasen an der Rk. zwischen NO u. O₂ u. findet eine Beschleunigung der Rk. durch das Magnetfeld. (Naturwissenschaften 13. 744. Berlin, Univ.) JOSEPHY.

I. Saslawsky, *Die Kontraktionsregelmäßigkeiten bei der Bildung fester chemischer Verbindungen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 113. 111; C. 1925. I. 814.) Beim Vergleich einer großen Reihe von Verb. mit gemeinsamem Anion hinsichtlich ihres Kontraktionsgrades, Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Sulfide, Hydroxyde, Oxyde, Permanganate, Carbonate, Nitrate, Sulfate u. Silicate, findet Vf. völligen Parallelismus der erhaltenen Kontraktionskurven. Die gleiche Erscheinung tritt auf, wenn man die Verb. nach dem entgegengesetzten Prinzip ordnet, gemeinsames Kation (K, Sr u. Al) bei verschiedenen Säureresten. Vf. schließt daraus, daß jedes Metall u. jeder Säurerest, welche als Bestandteil in eine komplizierte Verb. eingehen, derselben eine qualitativ immer gleiche, ihnen spezif. eigene Änderung des Kontraktionsgrades mitteilen. In den Reihen der verglichenen Verb., wo die Metalle sich nach ihrem chem. Charakter scharf unterscheiden, die Säurereste aber gleich oder chem. verwandt sind, tritt die Rolle des Metalls deutlich hervor. Umgekehrt, wenn die Metalle zur gleichen chem. Gruppe gehören, dagegen der Charakter der Säurereste scharf verschieden ist, hat hauptsächlich der Säurerest auf die relative Größe der Kontraktion Einfluß. Weiter macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Beobachtung von BILTZ u. BIRK (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 125; C. 1924. II. 1150), wonach das Mol.-Vol. von krystallisierten Halogeniden zahlreicher Metalle, die in der Mitte zwischen ausgesprochenen edlen u. ausgesprochen unedlen Metallen stehen, nahe gleich der Summe der Atomvoll. der Metalle u. der Nullpunktvoll. der Halogene ist, auch für viele Verb. anderer Art gilt (vgl. auch Ztschr. f. Krystallogr. 59. 170; C. 1924. I. 1760.) (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 315—23. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) ULMANN.

E. Demoussy, *Über die Verdrängung von Säuren mittels Diffusion*. (Vgl. S. 531.) Vf. untersucht die Erscheinung, daß eine „fraktionierte Diffusion“ eintritt, falls dem Salz einer bestimmten Säure eine schwächere, aber leichter diffundierende Säure zugesetzt wird. So diffundieren z. B. aus einer Lsg. von CaCl_2 , der etwas $\text{H}\cdot\text{COOH}$ zugesetzt wird, in reines, darüber geschichtetes W. am schnellsten die Cl^- -, hierauf die Ca^{++} - u. H^+ -Ionen, letztere eilen trotz ihrer infolge des geringen Dissoziationsgrads der HCOOH geringen Konz. auf Grund ihrer hohen Wanderungsgeschwindigkeit zusammen mit den Cl^- -Ionen den langsamer beweglichen Ca^{++} -Ionen voraus, so daß in Gebieten der Lsg., welche von der ursprünglichen Lsg. weiter entfernt sind, das Cl^- in großem Überschuß dem Metallion gegenüber zugegen ist. Durch Variierung des Kations des Salzes einerseits, der zugesetzten organ. Säure andererseits stellt Vf. fest, daß das Anion des Salzes um so mehr dem Kation vorausseilt, je weniger dieses beweglich ist; so ist z. B. der Überschuß an Cl bei Diffusion der Alkalichloride geringer als bei derjenigen der Erdalkalichloride. Ferner steigt der Überschuß des Cl^- gegenüber dem Kation um so stärker an, je höher der Dissoziationsgrad der zugesetzten organ. Säure ist; z. B. beträgt er bei Zusatz von Essigsäure ein Minimum, von Oxalsäure ein Maximum. Vf. bringt eine tabellar. Zusammenstellung verschiedener nach dieser Richtung hin ausgeführter Verss. Auch Gemische von Salzen u. Alkalien zeigen analoge Erscheinungen, z. B. tritt bei der Diffusion einer Mischung der Lsgg. von KCl u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ein Überschuß des K^+ auf. Die gesamten Erscheinungen sind auf Grund der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen sowie des Dissoziationsgrades der zugesetzten Säure befriedigend zu deuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1498—500.)

FRANKENBURGER.

Richard Becker, *Elastische Nachwirkung und Plastizität*. Im Anschluß an WARTENBERG (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 20. 113; C. 1919. I. 135) wird eine mathemat. Theorie der elast. Nachwrkg. entwickelt. Für die Metalle wird sie dahin abgeändert, daß das Fließen von Metallen in einzelnen, durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelten diskreten Sprüngen erfolgt. (Ztschr. f. Physik. 33. 185 bis 213. Berlin-Grunewald.)

BIKERMAN.

T. Batuecas, *Neubestimmung der Kompressibilität des Methylchlorids und Molekulargewicht dieses Gases*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 565; C. 1924. II. 2731.) Es wird das Prod. $p v$ bei 0° bestimmt; für die Abweichung vom Avogadroschen Gesetz findet man bei Drucken von ungefähr $\frac{2}{3}$ bis 1 at. $1 + \lambda = 1,0247$. Mit abnehmendem Druck nimmt auch der Faktor $1 + \lambda$ ab. Mit Hilfe dieses Wertes ergibt sich das Mol.-Gew. des Methylchlorids zu 50,493 u. für $\text{C} = 12,000$ das At.-Gew. von Cl zu 35,470. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 40 bis 42.)

STEINER.

William H. Ross und **Russell M. Jones**, *Die Löslichkeits- und Gefrierpunktskurven von hydratisierter und wasserfreier Orthophosphorsäure*. Vf. untersuchen das Gleichgewicht zwischen krystallin. H_3PO_4 u. W. bei Temp. zwischen $-85,0$ u. $42,35^\circ$ u. nehmen die Löslichkeits- u. Gefrierpunktskurven für alle Konz. der Säure in W. auf. Der F. der wasserfreien H_3PO_4 wurde zu $42,35^\circ$, der des Halhydrats $2\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ zu $29,32^\circ$ bestimmt, die Krystallisationsgeschwindigkeit beträgt bei 20° 33,3 cm pro Min. für H_3PO_4 u. 2,6 cm pro Min. für $2\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Für die Existenz des von SMITH u. MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1183 [1909] gefundenen Zehntelhydrats $10\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ spricht in den Verss. der Vf. nichts, obgleich die Methoden der beiden Unters. dieselben sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2165—70. Washington [D. C.], Department of Agriculture.) JOSEPHY.

D. T. Ewing und **Hugh A. Shadduck**, *Die Zusammensetzung einer konstant siedenden Lösung von Bromwasserstoff in Wasser*. Wss. HBr -Lsg. liefert beim Er-

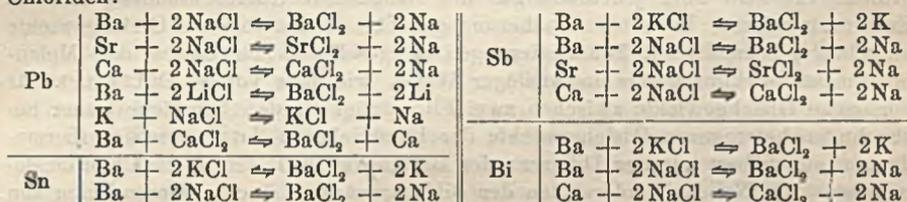
hitzen bei 760 mm Hg eine konstant bei 125° sd. Mischung; das Destillat enthält 47,795% HBr. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1901—4. East Lansing [Mich.]) KR.

Wilder D. Bancroft, *Molekulargewicht und Lösung*. Eine theoret. Betrachtung der chem. u. physikal. Definitionen für Mol.-Gew., Suspension, Lsg. u. Ultrafilter. (Journ. Physical Chem. 29. 966—72.)

HAASE.

K. Jellinek und J. Wolff, *Gleichgewichte in Salzschnmelzen*. (Reaktionen zwischen geschmolzenen Legierungen der Alkalien und Erdalkalien und ihren geschmolzenen Chloriden.) (Vgl. JELLINEK u. CZERWINSKI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 233; C. 1925. I. 193.) Versuchsteil. Vff. gewinnen die Legierungen der edleren Metalle Pb, Sn, Sb u. Bi mit den unedleren wie früher, indem die Schmelzen der Alkali- u. Erdalkalichloride mit Kathoden aus dem geschmolzenen edleren Metall elektrolysiert werden. Die App. zur Schmelzflußelektrolyse mit verbesserter Stromzuführung der Kathode wird beschrieben, desgleichen der Gang der Analyse der erhaltenen Legierungen u. Salzschnmelzen. Gearbeitet wurde entweder mit 6—9 Amp., wobei sich eine Temp. von 900—1000° einstellte, oder mit 12—14 Amp., Temp., 1000—1200°. Die Gasheizung des Schmelzofens spielte bei den Verss. eine untergeordnete Rolle. Dauer der Verss. $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ Stdn., hernach wurde an der Luft abgekühlt u. die erhaltenen Prodd. analysiert.

Vff. messen folgende Gleichgewichte zwischen geschmolzenen ternären Metalllegierungen, die durch Schmelzflußelektrolyse gewonnen werden u. geschmolzenen Chloriden:



Die erhaltenen Gleichgewichtskurven werden gebracht; sie sind sämtlich glatt u. ordnen sich bei allen verwandten Kathodenmetallen, bei Verwendung von Na als Vergleichsbasis, in der Reihenfolge K, Li, Ba, Sr, Ca an. Dabei liegt K unterhalb der unter 45° gegen die beiden Koordinaten gezogenen Geraden, es ist unedler als Na. Was die einzelnen Verss. betrifft, so ist die Aufnahme der unedlen Metalle durch Pb eine ganz glatte u. die Legierung konnte bis 20% angereichert werden. Während Sb das Ba, Sr, Na u. K etwa ebensogut wie das Pb aufnimmt, ändern sich die Verhältnisse bei den Ca-Verss. mit Sb. Schon bei geringeren Ca-Gehalten tritt Abbrennen des letzteren ein, falls man mit größeren Stromstärken arbeitet. Überhaupt wächst bei allen Kathodenmetallen die Schwierigkeit der Aufnahme der Erdalkalimetalle von Ba über Sr zum Ca. Bei kleineren Stromstärken (6—9 Amp.) wird das herauselektrolysierte Ca genügend rasch durch das Sb aufgenommen. Dieselbe Schwierigkeit tritt bei der Aufnahme des Ca durch Sn auf. Selbst bei nur 2 Amp., wobei die Schmelze fast ausschließlich durch Gasheizung im fl. Zustande erhalten wird, fängt das Ca nach 5—10 Min. an, auf die Oberfläche zu steigen u. manchmal sogar stürmisch zu verbrennen. Am besten verlaufen Verss. mit Bi, welches große Mengen der unedlen Metalle aufzunehmen vermag. Diese Legierungen sind nur wenig haltbar. Übergießt man die grob gepulverte Legierung mit k. W., so gibt sie die unedlen Metalle fast augenblicklich u. quantitativ als Hydroxyd ab, was bei den Legierungen der anderen Kathodenmetalle nicht der Fall ist. Auch an Luft verwittern die Bi-Legierungen viel schneller als die der andern Metalle. Alle hergestellten Legierungen sind durch die Anwesenheit der unedlen Metalle sehr spröde u. lassen sich im Stahlmörser fein pulvern.

Theoret. Teil. An sämtlichen oben aufgezählten Gleichgewichten sind die Alkalimetalle zweiatomig u. die Alkalichloride mit Doppelmolekülen, dagegen die Erdalkalimetalle einatomig u. die Erdalkalichloride mit einfachen Moll. beteiligt. Drückt man die Zus. der Metallphase u. Salzschnmelze in binären Molenbrüchen aus, so gilt in erster Annäherung: $x(1 - y)/(1 - x)y = K$. Für Pb als Metallphase ist $K = 1,57$ (direkt ermittelt 1,52); Sn 3; Bi 4,3; Sb 2,3. An Hand eines großen tabellar. zusammengestellten Materials über mol. Gefrierpunktserniedrigung von Salzschnmelzen u. über den Molarzustand der Alkali- u. Edelmetalle in Legierungen diskutieren Vff. die Dissoziation u. Assoziation der untersuchten Schnmelzen u. Legierungen. Die Salzschnmelzen können nach den Gleichgewichtsmessungen keinesfalls als nahezu völlig elektrolyt. dissoziiert angesehen werden. Die von G. Mc P. SMITH untersuchten Gleichgewichte zwischen Amalgamen von Na, K u. Sr u. ihren wss. Chloridlsgg. stehen in Übereinstimmung mit den von Vff. behandelten. Die verschiedenen Gleichgewichte sind nur sehr wenig von der Temp., dem verwandten Kathodenmetall u. dem Umstande abhängig, ob die Chloride geschmolzen, bezw. in W. gel. sind.

Die aus der van der Waalschen Theorie der Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsmischungen folgende, von R. LORENZ auf die Gleichgewichte der Metallegierungen u. Salzschnmelzen angewandte strengere Theorie läßt sich mangels numer. Daten über die Zustandsgleichungen von geschmolzenen Metallen u. Salzen nicht genau prüfen. Sie wird aber jedenfalls nur die mangelhafte Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigen. In erster Annäherung gilt für die heterogenen Gleichgewichte zwischen geschmolzenen Metallegierungen u. geschmolzenen Salzen das Molenbruchmassenwirkungsgesetz in analoger Weise, wie dies von F. DOLEZALEK für homogene Gleichgewichte zwischen zwei Fl. gezeigt wurde. Sämtliche bisher beobachteten heterogenen Gleichgewichte der beschriebenen Art lassen sich thermodynam. angenähert aus der Differenz der Bildungswärmen der festen Chloride berechnen. Ein Nebeneinanderstellen der Bildungswärmen einer größeren Reihe von Chloriden zeigt, daß an verschiedenen Stellen derartige Sprünge auftreten, daß es nicht möglich ist, die in der Spannungsreihe aufeinander folgenden Metalle mit ihren geschmolzenen Chloriden zu einer lückenlosen Reihe von analyt. meßbaren Gleichgewichten zu kombinieren.

Aus den gemessenen Gleichgewichtskonstanten, welche gleich dem Verhältnis der Lösungstensionen der beiden im Gleichgewicht kombinierten unedlen Metalle der ternären Legierungen sind, lassen sich nach der auf dem einfachen Molenbruchmassenwirkungsgesetz basierten, für binäre Metallegierungen entwickelten Tammannschen Theorie die Potentiale der reinen geschmolzenen Metalle, die in ihre reinen Chloridschnmelzen tauchen, berechnen. Die Normalpotentiale aller untersuchten Legierungen der Alkali- u. Erdalkalimetalle liegen um nicht mehr als 0,04 V auseinander, während in wss. Lsg. die äußersten Normalpotentiale (Li/Li⁺ bis Ca/Ca⁺⁺) eine Differenz von 0,5 V aufweisen. — Abschließend entwickeln Vff. die Theorie der Elektrolyse ternärer Metallegierungen aus binären Salzschnmelzen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 329—87. Danzig, Techn. Hochsch.) ULMANN.

F. Zambonini und G. Carobbi, *Beitrag zum Studium der Beziehungen des Isomorphismus zwischen den Verbindungen des Berylliums und des Magnesiums.* (Gazz. chim. ital. 55. 330—35. — C. 1925. I. 1934.) ZANDER.

G. Sachs und F. Saefel, *Festigkeitseigenschaften metallischer Mischkristalle.* Nach Verss. der Vff. wird der Deformationswiderstand von Ag durch Zusatz einiger Stoffe, wie Mg, innerhalb des Mischkristallbereichs stark erhöht — die Härte bis auf das 4-fache — durch Zusatz anderer Stoffe, wie Cd u. Zn, kaum verändert. Der Trennungswiderstand von Ag wird durch mischkristallbildende Zusätze nur

innerhalb geringer Grenzen verändert, höchstens auf den $1\frac{1}{2}$ -fachen Wert gebracht. (Naturwissenschaften 13. 744. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) JOS.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. Kautsky und G. Herzberg, *Permutoidstrukturen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1665. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 135; C. 1924. II. 2576. 1925. I. 824.) Mit dem Namen Permutoide bezeichnet man Strukturen, in denen Molekeln in bestimmter Weise fest miteinander verbunden sind, aber jede Molekel ihre individuellen Eigenschaften fremden Molekeln gegenüber betätigen kann. In einer vollkommen permutoiden Struktur stehen sämtliche Molekeln des Permutoids mit dem umgebenden Medium in unmittelbarer Beziehung. Vff. betrachten unter Zuhilfenahme von Photogrammen eine dieser Strukturarten, die anscheinend weit verbreitet ist u. dem bei der Einw. von HCl auf CaSi₂ entstehenden Siloxen, Si₂O₃H₂, aber auch der Graphitsäure, der aus Biotit dargestellten Kieselsäure u. anderen zukommt. Stoffe von dieser Struktur bestehen aus Lamellen, deren Dicke von vermutlich molekularen Dimensionen ist, u. die übereinander geschichtet sind, so daß größere Blättchen entstehen. Diese B. des permutoiden Baues steht im Zusammenhang mit dem Bau der stark spaltbaren Ausgangsstoffe, in denen die Molekeln bereits in bestimmten Ebenen angeordnet sind, die bei der Umwandlung erhalten bleiben. Bei CaSi₂-Krystallen erfolgt der Angriff der HCl ausschließlich an den Basisflächen, während die Seitenflächen unangreifbar sind. Bei diesen Lamellenstrukturen kann, wie in verschiedener Weise gezeigt wird, Diffusion nur in die Lamellenzwischenräume erfolgen u. zwar zu sämtlichen, die Struktur aufbauenden Molekeln. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 81—90. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für phys. Chemie.)

BÖTTGER.

Otto Hahn, *Die Isotopen des Urans*. Zwischen dem experimentell ermittelten At.-Gew. des U (238,18, abgerundet 238,2) u. demjenigen, welches sich unter der Annahme berechnet, das U sei aus den Isotopen U I u. U II zusammengesetzt, besteht ein Unterschied, der selbst dann, wenn man annimmt, U II betätige sich im U I zu 2%, noch immer 0,2—0,3 Einheiten beträgt. Die bisherigen Vers., die Diskrepanz dadurch zu beseitigen, daß man ein drittes Isotop annimmt, sind als gescheitert anzusehen. Vff. erörtert nun die Frage, ob sich aus dem von RUSSELL (Philos. Magazine [6] 46. 642; C. 1924. II. 1045) aufgestellten neuen Schema der Ac-Reihe, welches 2 neue Uranisotope (das eine vom At.-Gew. 239) enthält, die Möglichkeit ergibt, experimentell das Vorhandensein eines oder mehrerer anderer Isotopen nachzuweisen, u. es wird gezeigt, daß dies mittels der von ihm als Uran W bezeichneten Muttersubstanz des Pa zwar gelingen könnte, daß aber die bisherigen Vers. keinen Anhalt für die Existenz des Uran W geben, wenn auch aus ihnen nicht mit voller Bestimmtheit die Nichtexistenz hergeleitet werden kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 16—23. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.)

BÖTTGER.

F. Hund, *Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel*. Auf Grund der Vorstellungen von RUSSELL u. SAUNDERS, PAULI u. HEISENBERG über das Zusammenwirken mehrerer Elektronen bei der Aussendung von Spektrallinien werden die Spektraltermine einiger Elemente auf ganz bestimmte, durch Quantenzahlen gekennzeichnete Anordnungen von Elektronen zurückgeführt. Insbesondere werden bei den Elementen Sc bis Ni für die Normalzustände der Elemente u. (soweit bekannt), ihrer positiven Ionen, ferner für die übrigen tiefen Terme der Elemente die Quantenzahlen aller Elektronen angegeben. Damit ist der Zusammenhang hergestellt zwischen dem Bau dieser verwickelten Spektren u. der Stellung der Elemente im period. System. (Ztschr. f. Physik. 33. 345—71. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.)

FRANKENBURGER.

W. Kuhn, *Intensität von Thallium-Absorptionslinien*. Die Intensität der Absorptionslinien des Tl wird durch quantitative Messung der anomalen Dispersion in der Nähe einer Absorptionslinie in nicht leuchtendem, in einem Quarzgefäß eingeschlossenem Tl-Dampf bestimmt. Die Werte sind für die vom $2p_2$ - u. für einige vom $2p_1$ -Zustand ausgehenden Linien tabellar. zusammengestellt. Gleichzeitig ergibt sich aus den gefundenen Werten, daß sowohl für den $2p$ - wie für den $3d$ -Zustand des Tl die Hauptquantenzahl 6 angenommen werden muß, während in der Bohrschen Tabelle für $3d$ der Wert 3 angegeben ist. (Naturwissenschaften 13. 724—26. Kopenhagen, Univ.)

JOSEPHY.

G. B. Bonino, *Untersuchungen über die Spektrochemie im Ultrarot*. (VII. u. VIII. Mitt. (VI. vgl. Gazz. chim. ital. 54. 472; C. 1925. I. 2056.) VII. *Über die Absorption einiger homologer Ketone*. Durch experimentelle Messungen werden die früher theoret. abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten bestätigt. Untersucht wurde die Absorption folgender Ketone: Aceton, Kp_{760} 56,1—56,3°, Methyläthylketon, Kp_{760} 79,1 bis 79,2°, Methyl-*n*-propylketon, Kp_{760} 102,4°, u. Methyl-*n*-butylketon, Kp_{760} 127 bis 127,4°. Die Maximalabsorption der vier Ketone lag bei $\lambda = 3,51 \mu$ (nach der Dispersionskurve des NaCl von LANGLEY); die entsprechenden Werte nach den Dispersionskurven von RUBENS u. PASCHEN sind $\lambda = 3,405$ bzw. $\lambda = 3,547$. Der mol. Maximalabsorptionskoeffizient steigt mit der Anzahl der im Mol. vorhandenen H-Atome: Aceton (ϵ_{\max}) 2,617, Methyläthylketon 3,33, Methylpropylketon 3,98, Methylbutylketon 4,47. Die Konstante der Gleichung: $\epsilon_2 = \epsilon_1 + C \log \frac{n_2}{n_1}$ berechnet sich zu $C = 6,15$; die hiernach berechneten Maximalabsorptionskoeffizienten sind (in gleicher Reihenfolge wie oben): —, 3,385, 3,979, 4,467.

VIII. *Über die Absorption einiger halogensubstituierter Kohlenwasserstoffe*. Die untersuchten, vorher sorgfältig gereinigten Halogen-KW-stoffe hatten folgende Konstanten: *trans*-Äthylendichlorid, Kp_{753} 59,5—60,1°, Trichloräthylen, Kp_{753} 87—87,3°, Perchloräthylen, Kp_{753} 119—120°; *symm.* Tetrachloräthan, Kp_{753} 145—146°, Pentachloräthan, Kp_{753} 159—160°, Äthylbromid, Kp_{750} 38,2—38,5°, $n_D^{20} = 1,4212$, Äthylbromid, Kp_{701} 129—129,5°, $n_D^{20} = 1,5380$; außerdem gelangte Perchloräthan zur Unters. — Das Absorptionsmaximum lag bei allen Verb. (mit Ausnahme der beiden Perchlorverb.) bei $\lambda = 3,51$ (nach LANGLEY); die entsprechenden Werte nach RUBENS u. PASCHEN sind: 3,405 bzw. 3,548. Die kein H im Mol. enthaltenden Verb. (C_2Cl_4 u. C_2Cl_6) absorbieren im untersuchten ultraroten Bereich überhaupt kein Licht. Die mol. Maximalabsorptionskoeffizienten nehmen ab mit sinkendem H-Gehalt der Verb.: C_2H_5Br (ϵ_{\max}) 2,01, $C_2H_4Br_2$ 1,02, $C_2H_2Cl_4$ 0,695, $C_2H_2Cl_2$ 0,849, C_2HCl_3 0,497, C_2HCl_2 0,638, C_2Cl_6 0,000, C_2Cl_4 0,000. (Gazz. chim. ital. 55. 335—40. 341—48. Genua, Univ.)

ZANDER.

N. R. Dhar und **R. P. Sanyal**, *Photosynthese in tropischem Sonnenlicht*. Es handelte sich um die Unters. der B. von Formaldehyd bzw. Zucker aus CO_2 -haltigem Wasser allein oder in Ggw. einer Reihe anorgan. oder organ. Stoffe, teils mit u. teils ohne katalyt. Eigenschaften. Das Sonnenlicht enthielt kein Licht von weniger als 2900 Å. Vf. glauben, daß einzig u. allein die Intensität u. die Dauer der Einw. von Bedeutung sind. Sie berechnen auch, daß Strahlen von 5170 Å wirksam sind u. daß diese Strahlung in Ggw. von Chlorophyll in chem. Energie umgewandelt wird. Vf. berichten weiter von Oxydations- u. Reduktionswrkgg. des intensiven Sonnenlichtes, sowie von der B. von Methylamin aus NH_3 u. HCHO. (Journ. Physical. Chem. 29. 926—34.)

HAASE.

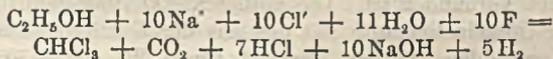
Satyendra Ray, *Über den Mechanismus der lichtelektrischen Wirkung*. Vf. bespricht die Ableitbarkeit des Äquivalenzgesetzes $eV = h\nu$ aus der Maxwell'schen Theorie, den Zusammenhang zwischen den Erscheinungen im Millikanschen Kondensator u. der Kataphorese u. die Abhängigkeit der maximalen Aufladung der in Luft schwebenden, mit ultravioletttem Licht bestrahlten Hg-Kügelchen von der Zeit

u. der EK. des angelegten Wechselfeldes (vgl. YANG, Ann. der Physik [4] 76. 333). (Ztschr. f. Physik 33. 231—36. Lucknow, Univ.) BIKERMAN.

W. Flechsig, *Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in Krystallen.* (Vgl. GUDDEN u. POHL, Ztschr. f. Physik 31. 651; C. 1925. I. 2611.) Vf. mißt die Zeitdauer lichtelektr. Primärströme in Krystallen von *Diamant*, *Zinkblende* klar u. verunreinigt, *Zinnober* u. von mit Röntgenlicht gelbbraun verfärbtem *NaCl*. Die Zeitmessung erfolgt in der Hauptsache durch Beobachtung der lichtelektr. Ströme in elektr. Wechselfeldern von rechteckiger Kurvenform. Es zeigt sich, daß nach Schluß der Belichtung die Elektrizitätsbewegung im negativen Primärstrom nicht länger als 10^{-4} Sek. währt. Den trägeheitsfreien Einsatz gelingt es auch dann abzutrennen, wenn der therm. ausgelöste positive Primärstrom schon nach Bruchteilen einer Sek. hohe Werte erreicht. Die therm. Abklingungskurve des positiven Primärstromes fällt mit wachsenden Zeiten immer langsamer ab. Es bestätigt sich, daß Beimengungen in Krystallen den Primärstrom durch Abfangen von Elektronen stören können; u. daß therm. Bewegung u. langwelliges Licht diese wieder in Bewegung zu setzen vermögen. Vermittelt einer besonderen App. wird die Zeit, in welcher ein durch langwelliges Licht ausgelöster positiver Primärstrom einsetzt, gemessen, es ergibt sich weniger als 0,1 Sek. (Ztschr. f. Physik 33. 372—90. Göttingen, Univ.) ULMANN.

A., Elektrochemie. Thermochemie.

I. Schtscherbakow (i. Orig. Stscherbakoff), *Laboratoriumsapparat für einige Anodenprozesse.* (Die Gewinnung der Bichromate, Persalze, Chloroform usw.) Wesentlicher Bestandteil des App. ist die durch Hg in einer nach oben in einen eingekitteten Glaszylinder mit Ansatzstutzen auslaufenden Tonzelle repräsentierte Kathode. Diese ermöglicht, die genannten Prozesse unter Vermeidung der die diesbezüglichen Diaphragmenverfahren behaftenden Senkung der Stromausbeute zugunsten der Elektrolyse der Kathodenprodd. sowie des ständigen Säurezusatzes bei diaphragmenlosen Verf. u. der damit verbundenen weiteren Unannehmlichkeiten in einer dem Hg-Verf. nachgebildeten, jedoch die im Laboratorium nur schwierig zu improvisierende Zirkulation des Hg ungehenden Weise durchzuführen. Die Zerlegung des geb. Amalgams findet mit oder ohne Zuhilfenahme des Stromes durch das über dem Hg eingefüllte W. oder außerhalb des App. statt. (Abb. im Original.) Die Anode besteht aus Pt in irgendeiner Form von Drahtnetz. $K_2Cr_2O_7$ wird bei bis zu 60° fast theoret. Stromausbeute in Krystallen, die sich am Boden ansetzen, $Na_2Cr_2O_7$ bei einer mittleren Stromausbeute von 92—95% bei $15-20^\circ$ u. einer solchen von 75% bei $50-60^\circ$ in konz. Lsg. in kontinuierlichem Prozeß gewonnen. Die Spannung schwankt je nach Temp. u. Stromdichte (D_A) zwischen 4,2 u. 5 Volt. Zusätze von Cl^- u. F^- Ionen erweisen sich als günstig. Das bei der Darst. von NH_4 -Persulfat anfallende NH_4 -Amalgam wird wegen seiner Voluminosität außerhalb der App. zerlegt. Die Darst. von *Chlf.* geht gemäß der Gleichung:



unter B. eines Überschusses von Lauge vor sich. Dieser zerstört durch B. von Hypochlorit A. sowie *Chlf.* u. wird durch Einführung einer zweiten Kathode aus Fe-Blech oder -Drahtnetz, die 0,7 der gesamten Strommenge aufnimmt, beseitigt. Durch diese Anordnung wird eine fast theoret. Stromausbeute erreicht. Die Stromdichte beträgt ökonomischerweise 600—1000 Amp./qm, die Spannung 3,9—4,5 Volt. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 360—62. Jekaterinburg, Uraler Univ.) GOLTERMANN.

D. A. Mac Innes, *Die Überführungszahlen der Lösungen gemischter Chloride.* Diskussion der Arbeiten von Schneider und Braley und von Braley und Hall. (Vgl.

auch S. 217.) Unter der Annahme, daß in gemischten Lsgg. von NaCl u. KCl beide Salze gleich stark dissoziiert sind, daß nur einfache Ionen vorhanden u. daß die Beweglichkeiten der Ionen bei gleicher molarer Gesamtkonz. C konstant sind, wird für die Überführungszahl T_K des K im Gemisch die Gleichung:

$$T_K = N_K(1 - N_{\text{Na}}) / [(N_K - N_{\text{Na}}) + (1 - N_K)/x]$$

abgeleitet (N_K u. N_{Na} = Überführungszahlen von K' u. Na' in reinen NaCl- bzw. KCl-Lsgg.; $x = [\text{KCl}]/C$); ein entsprechender Ausdruck gilt für T_{Na} . Die von SCHNEIDER u. BRALEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1121; C. 1923. III. 989) u. von BRALEY u. HALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1770; C. 1921. I. 719) gemessenen Überführungszahlen stimmen mit den nach obiger Formel berechneten im allgemeinen gut überein, nur bei den Gemischen mit einer Gesamtkonz. $C = 0,2\text{-n.}$ u. kleinen NaCl-Konz. überschreiten die Abweichungen die Versuchsfehler. Die Notwendigkeit, mit jenen Autoren die B. von komplexen Ionen $\text{K}_x[\text{NaCl}_y]$ anzunehmen, scheint demnach nicht vorzuliegen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1922—27. Cambridge [Mass.])

KRÜGER.

Jane Dewey, *Die Überführungszahlen von Natrium- und Kaliumchlorid und ihrer Gemische.* Vff. bestimmt die Überführungszahlen von Na' u. K' in 0,2-n. Lsgg. der reinen Chloride u. in NaCl-KCl-Gemischen der gleichen Gesamtkonz. mit 30 bis 70 Moll.‰ KCl. In den reinen Lsgg. ergab sich bei 25° mit dem Washburnschen App. $N_{\text{Na}} = 0,3767 \pm 0,0006$, $N_K = 0,4856 \pm 0,0005$, während aus der Bewegung der Grenzfläche $N_K = 0,490$ gefunden wurde; die Ursache dieser Abweichung ließ sich nicht aufklären. Die in den Gemischen gemessenen Überführungszahlen stimmen mit den nach der Theorie von MAC INNES (vgl. vorst. Ref.) berechneten befriedigend überein; die Beobachtungen von SCHNEIDER u. BRALEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1121; C. 1923. III. 989), daß bei kleinen NaCl-Konz. die Überführungszahl des Na auf 0 fällt, konnte nicht bestätigt werden. Es besteht also kein Grund zur Annahme komplexer Ionen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1927—32. Cambridge [Mass.])

KRÜGER.

J. N. Pearce und R. W. Gelbach, *Die freie Energie der Verdünnung und die Ionenbeweglichkeit in wäßrigen Lösungen von Bariumchlorid.* Vff. untersuchten folgende Konz.-Ketten von BaCl_2 :

1. $\text{Hg} + \text{Ba} | \text{BaCl}_2(c_1)\text{AgCl} | \text{Ag} - \text{Ag} | \text{AgCl}, \text{BaCl}_2(c_2) | \text{BaHg}_x$,
2. $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{BaCl}_2(c_1) | \text{Hg}_x\text{Ba} - \text{Hg}_x\text{Ba} | \text{BaCl}_2(c_2)\text{AgCl} | \text{Ag}$
3. $\text{Hg}_x\text{Ba} | \text{BaCl}_2(c_1) | \text{BaCl}_2(c_2) | \text{Hg}-\text{Ba}$,
4. $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{BaCl}_2(c_1) | \text{BaCl}_2(c_2) | \text{AgCl} | \text{Ag}$.

Aus diesen Konz.-Ketten konnten die Überführungszahlen für das Ba wie für das Cl-Ion berechnet werden. Die Abnahme der freien Energie u. die Wärmeabnahme, die mit der Überführung eines Mols BaCl_2 von der Konz. c_2 auf die Konz. c_1 verbunden ist, wurde berechnet, desgleichen die Abnahmen der freien Energie, die mit der Überführung eines Mols BaCl_2 verschiedener Konz. auf Konz. von genau $1/10$ -mol. verbunden ist. Die mittleren Aktivitätskoeffizienten von BaCl_2 wurden in enger Übereinstimmung mit den aus der Gefrierpunkterniedrigung berechneten Daten gefunden. (Journ. Physical. Chem. 29. 1023—30.)

HAASE.

Worth H. Rodebush und John C. Michalek, *Die Atomwärmen von Eisen und Nickel bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. S. 10.) Nach derselben Methode, nach der die Atomwärmen von Cd u. Sn (vgl. RODEBUSH, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1413; C. 1923. III. 1546) bestimmt worden sind, ermitteln Vff. jetzt die Atomwärmen von Fe bei Temp. zwischen 72,86 u. 198,04° absol. u. von Ni zwischen 67,85 u. 203,20° absol. Die Ergebnisse für Fe stimmen mit denen von GRIFFITHS u. GRIFFITHS (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 88. 549; C. 1913. II. 928) überein, die abweichenden Werte von GÜNTHER (Ann. der Physik 51. 828; C. 1917. I.

731) liegen vielleicht in der besonderen Form des App. begründet. Nach LEWIS hängt bei schweren Metallen wie z. B. Fe die spezif. Wärme von der Vorbehandlung des Metalls ab, doch Vff. glauben nicht, daß diese Abweichung größer als die Differenz von C_p u. C_v sein kann. Die Ergebnisse für Ni sind von denen für Fe nur wenig verschieden. Mit Hilfe der Debye-Kurve wird die Entropie für Fe bei 298° absol. zu 6,87, für Ni zu 7,24 berechnet. Bei höheren Temp. weichen die Kurven, deren Ordinate C_v u. deren Abscisse log T ist, von der theoret. Debye-Kurve ab. Diese Abweichung bringen Vff. in Beziehung zu der Krystalstruktur. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2117—21. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

George S. Parks und Kenneth K. Kelley, *Thermische Daten organischer Verbindungen*. II. Die spezifischen Wärmen von fünf organischen Verbindungen. Die Entropien und freien Energien einiger homologer Reihen aliphatischer Verbindungen. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 338; C. 1925. I. 2059.) Vff. bestimmen nach derselben Methode wie früher (l. c.) die spezif. Wärmen von kristallisiertem *i*-Propylalkohol zwischen 70,7 u. 153,2° absol., von fl. *i*-Propylalkohol zwischen 195,4 u. 293,1° absol., von kristallisiertem Aceton zwischen 69,6 u. 153,0°, von fl. Aceton zwischen 193,2 u. 289,4°, von kristallisiertem Äthylenglykol zwischen 88,4 u. 227,2°, von fl. zwischen 262,0 u. 293,0°, von Essigsäure-Krystallen zwischen 87,4 u. 274,7° u. von fl. Essigsäure bei 292,6° u. 294,7° von Palmitinsäure-Krystallen zwischen 88,4 u. 292,5° absol. Die Daten sind tabellar. angegeben. Die Schmelzwärmen wurden für *i*-Propylalkohol (F. 184,6° absol.) zu 21,08, Aceton (F. 177,6 absol.) 23,42, Äthylenglykol (F. 260,8 absol.) 44,76, Essigsäure (F. 289,8 absol.) 46,68 Cal/g bestimmt. Für die Verbb. *i*-Propylalkohol, Aceton, Glykol, Glycerin, Essigsäure, Palmitinsäure, Oxalsäure u. Glucose berechnen Vff. die Entropiewerte S_{298} in derselben Reihenfolge zu 45,6; 52,0; 42,9; 53,2; 46,3; 129,9; 30,4 u. 53,4 pro Mol. u. für die ersten fünf Verbb. dieser Reihe die Schmelzentropien (mol. Schmelzwärme/F. absol.) Auf Grund dieser u. der früheren Ergebnisse u. der anderer Forscher kommen Vff. zu dem Schluß, daß in homologen Reihen von Fl. die Entropie mit jeder CH_2 -Gruppe um 9 ± 1 zunimmt. Der Wert für Ameisensäure 32,4 paßt allerdings nicht in diese Reihe. Bei den fl. Alkoholen wächst die Entropie mit jeder neuen $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe um 10,3, für den festen Zustand ist die Entropiedifferenz nur 7. Das deutet darauf, daß Entropie u. Konst. eng miteinander verbunden sind. Für die oben genannten 8 Verbb. berechnen Vff. dann noch die Bildungswärmen u. freien Energien u. finden auch hier gewisse Regelmäßigkeiten, bei denen die Ameisensäure wieder eine Ausnahme bildet. Einführung einer CH_2 -Gruppe bewirkt keine Änderung der freien Energie, Substitution eines H durch OH bewirkt indessen eine Abnahme der freien Energie um 35000 cal. Die Entropien u. freien Energien von Gliedern homologer Reihen lassen sich demnach aus andern Gliedern derselben Reihe berechnen, so ergibt sich z. B. für *n*-Propylalkohol die freie Energie ΔF_{298} zu -44200 cal, während sie für *i*-Propylalkohol -47700 cal beträgt, vom thermodynam. Standpunkt ist demnach die iso-Verb. die stabilere von beiden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2089—97. Stanford Univ. [Cal.]) JOSEPHY.

D. S. Davis, *Drucktemperaturtabellen für organische Dämpfe*. Vff. teilt graph. Tabellen mit für Alkohole, organ. Säuren, Bzl. u. seine Homologen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 735—36. Burlington [V. A.]) GRIMME.

Thomas H. Swan und Edward Mack jr., *Dampfdrucke organischer Krystalle nach einer Ausströmungsmethode*. Vff. messen den Dampfdruck flüchtiger organ. Krystalle nach der Methode von KNUDSEN (Ann. der Physik [4] 32. 809 [1910]). Methode u. App., der dem von EGERTON (Philos. Magazine [6] 33. 33; C. 1917. I. 945) gleicht, werden genau beschrieben. Bei 10, 20 u. 30° sind die Dampfdrucke von Naphthalin, *p*-Chloranilin, *p*-Chlornitrobenzol u. *p*-Bromnitrobenzol gemessen, die Werte sind tabellar. angegeben, u. für Naphthalin sind die Dampfdruckkurven ver-

schiedener Autoren miteinander verglichen. Aus den Gleichungen für die Dampfdruckkurven der 4 genannten Substanzen sind die molare u. latente *Verdampfungswärme* für 30° berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2112—16. Columbus [Oh.], Univ.) JOSEPHY.

A₄. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Vladimir Morávek, *Über das Wachsen von Strukturen bei Reaktionen zwischen Lösungen von Elektrolyten in Wasser und in einer Gallerte.* Wird eine 0,1-n. wss. $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. über eine erstarrte 0,1-n. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ in 5%ig. Gelatine geschichtet, so wachsen auf der Grenzfläche 0,1—0,3 mm dicke, fadenförmige Gebilde, deren Wände aus einer Gelatinemembran mit eingelagertem $PbCrO_4$ bestehen; sie bilden die Fortsetzung von kleinen Kanälen in der Gallerte, durch die ein Strom von $Cr_2O_7^{2-}$ u. gel. Gelatine von innen nach außen diffundiert. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Strukturen ist in vertikaler Richtung stets größer als in horizontaler, ihr Maximalwert ist 0,16 mm/Min. Belichtung mit weißem oder monochromat. Licht ist ohne Einfluß, dagegen hängen Form, Größe u. Wachstum von der Gelatinekonz., der Temp. u. der Art der vorhandenen Ionen ab. Das Entstehen dieser Strukturen zeigt manche Analogien mit den Erscheinungen beim Zellwachstum. (Publ. Fac. Scie. Univ. Masaryk. 1925. Brno. 40 Seiten. Sep.) KRÜGER.

Beverly L. Clarke, *Untersuchungen über Quellung. I. Die Quellung von Agar-Agargelen als Funktion des Wassergehaltes vor der Quellung.* Die Quellungsfähigkeit von Agargelen in W., nimmt mit sinkendem W.-Gehalt zunächst langsam, dann schnell zu, bei schärferer Trocknung (Erhitzen auf 70° oder längeres Stehen über H_2SO_4) fällt sie jedoch wieder stark; das Maximum liegt bei ca. 0,3 g W. auf 1 g Trockensubstanz; bei demselben Entwässerungsgrad werden auch die anfangs trüben Gele transparent. Die gleichzeitige Änderung der Quellungsfähigkeit u. der opt. Eigenschaften beruht wahrscheinlich auf strukturellen Veränderungen der Gele. (Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 1954—58. Carmel-By-The-Sea [Cal.]) KRÜGER.

Walter A. Patrick, William L. Hyden und Edward F. Milan, *Die Natur der Seife in Alkohol.* Vf. versuchten das Mol.-Gew. der Seife, d. h. reinem *Natoleat*, in A. zu bestimmen, weil dies in W. nicht möglich war, da die Seife mit dem W. eine kolloidale Lsg. bildet. In A. dagegen verhält sich die Seife wie ein Elektrolyt, sie ist in verd. Lsgg. (z. B. 0,006 mol/l zu 80% dissoziiert) sehr weitgehend in Ionen gespalten u. es konnten erst oberhalb Konz. von 0,14 mol/l Werte gefunden werden, die den berechneten nahe kamen. (Journ. Physical Chem. 29. 1004—08.) HAASE.

Rudolf G. Schulz, *Über die Verteilung oberflächenaktiver Stoffe zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln.* Wss. A.-Lsgg. werden mit steigenden Mengen *Benzol* geschüttelt u. die Verteilung des A. im Bzl. wie im W. bestimmt. Bei nicht zu hohen A.-Konz. bleibt der A. fast vollständig in der wss. Phase. Steigende Mengen Bzl. nahmen steigende Mengen A. auf (Verhältnis 1:40). *Essigsäure* in wss. Lsg. verhält sich genau so wie A. Anders dagegen verhält sich *i-Butylalkohol*, *n-Propionsäure*, *n-Buttersäure*, Stoffe, die eine geringere Haftintensität zum W. u. eine größere zum Bzl. besitzen. Es findet hier eine Verteilung statt, die um so mehr zu Gunsten des Bzls. ausfällt, je größer die Oberflächenaktivität der gel. Substanz ist. Bei Fettsäuren großer Oberflächenaktivität kann bei genügender Menge des kohlenstoffhaltigen Lösungsm. alles in dieses übergehen. — *Oktylalkohol*, *Caprylsäure*, Stoffe, deren Haftintensität am W. sehr klein ist, werden schon in geringen Konz. u. von geringen Mengen Bzl. aufgenommen. — *Pikrinsäure* verhielt sich gegenüber Bzl. u. *Toluol* ähnlich wie *Propionsäure*; selbst sehr große Mengen kohlenstoffhaltiger Lösungsm. konnten nicht die gesamte *Pikrinsäure* aus dem W. ziehen. Außer Bzl. wurden auch *Toluol*, *Kohlenstofftetrachlorid*, *Chlf.*, *Schwefel-*

kohlenstoff, Benzin (100—110°) verwandt als Extraktionsstoffe, u. als zu extrahierende Aceton, Propionitril, Methylacetat, Methyläthylketon, Diäthylamin, Piperidin, Anilin, Äthylacetat, Methylpropylketon, Dimethyläthylcarbinol u. *i*-Amylalkohol. Bei allen zeigte sich, daß die Verteilung von den Haftintensitäten, die die untersuchten Stoffe an W. einerseits u. an den genannten kohlenwasserstoffhaltigen Stoffen andererseits zeigten, abhängig war. (Kolloidchem. Beihefte. 21. 37—54.) HAASE.

James Hallewell St. Johnston und **George Thomas Peard**, *Die Oberflächenspannung von Gelatinelösungen*. Die Oberflächenspannungen 0,4- u. 1% ig. Gelatinelsgg. werden bei 25 u. 40° u. wechselndem p_H mit der Methode von SUGDEN (Journ. Chem. Soc. London 119. 1483; C. 1922. II. 109) untersucht. Nach wenigen Stdn. stellt sich die Oberflächenspannung konstant ein, nur bei isoelekt. Gelatine steigt sie allmählich infolge Ausflockung auf die des W. Bei $p_H = 4,7$ (isoelekt. Rk.) u. bei $p_H = 2,8—3,0$ zeigen sich Maxima, bei 3,8—4,0 u. bei 9 Minima. Wachsende Temp. erniedrigt, wohl durch erhöhte Peptisation, die Oberflächenspannung. Eine direkte quantitative Beziehung zwischen Oberflächenspannung u. der Potentialdifferenz zwischen den kolloiden Partikelchen u. dem Medium kann nicht abgeleitet werden. (Biochemical Journ. 19. 281—89. Burton-on-Trent, Labor. of Bass, Ratchliff and Gretton Ltd.) GERNGROSS.

L. Kofler und **A. Wolkenberg**, *Über das Verhalten von Saponinen bei der Dialyse*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 159. 327; C. 1925. II. 952.) Untersucht wurden *Digitonin*, *Primulasäure*, *Roskastaniensaponin*, *Sapotoxin*, *Saponin. pur. albiss.*, *Saponin Sthamer*, *Powderedsaponin*, *Gypsophilasaponin*, *Senegin*. Es wurde die Zeit bestimmt, in der unter gleichen Versuchsbedingungen 1% des Saponins aus einer wss. Lsg. durch eine Pergamenthülle dialysiert. *Digitonin* u. *Primulasäure*, also die krystallin. Saponine, brauchten 16 bzw. 24 Stdn., die übrigen viel länger, zum Teil über 8 Tage. Es ergibt sich ein gewisser Zusammenhang zwischen der Dialysierbarkeit u. den Resorptionsverhältnissen vom Magen-Darmkanal aus. Die rascher dialysierenden Saponine scheinen auch rascher aufgenommen zu werden, allerdings ohne direkte Proportionalität. — Zur Reinigung der Saponine von Mineralsubstanzen läßt sich zweckmäßig die Elektrodialyse benutzen. Die hämolyt. Wrkg. der Saponine war durch die Elektrodialyse entweder unverändert geblieben oder größer geworden. Diese Zunahme der Hämolysewrkg. ist nicht nur durch Entfernung indifferenten Verunreinigungen zu erklären, sondern muß bei manchen Saponinen noch andere Ursachen haben. (Biochem. Ztschr. 160. 398—406. Wien, Univ.) WOLFF.

Giacinto Baldracco, *Die Emulsionen*. Sammelbericht über das Wesen der Emulsion nebst Angaben über brauchbare Emulgierungsmittel. (Bollet. Industria delle Pelli 3. 101—09. Turin.) GRIMME.

Boris Iljin, *Elektrische Theorie der Adsorption*. Vf. entwickelt eine Theorie der Adsorption von Gasen an festen Stoffen (Kohle, Glimmer), welche auf der Annahme fußt, daß die Adsorptionskräfte rein elektr. Natur sind u. durch die Energie des Adsorptionsfeldes des Adsorbens einerseits, die elektr. Aufladung (bei Ionen) bzw. das Dipolmoment (bei neutralen Moll.) der adsorbierten Substanz andererseits bedingt sind. Es werden demzufolge Beziehungen zwischen den Adsorptionskonstanten (Adsorptionswärme u. adsorbierter Gasmenge) mit der DE. u. der Oberflächenenergie des Adsorbens festgestellt, sowie das elektr. Polarisationsmoment des adsorbierten Mol. berechnet; ferner wird die Dicke der Adsorptionsschichten auf Glimmer u. Kohle ermittelt; sie ergibt sich zu etwa 10^{-7} cm bis 10^{-8} cm. Vf. folgert aus seinen Betrachtungen, daß nur im Falle niedriger, erheblich unter der krit. Temp. des adsorbierten Gases liegenden Temp. eine nahezu homogene Adsorptionsschicht sich ausbildet. Diese nähert sich unter Umständen dem von LANGMUIR als allgemeinen Fall behandelten Typ der monomolekularen Adsorptionsschicht; in allen anderen Fällen bildet sich eine mehr oder weniger plötzlich

in den umgebenden Gasraum übergehende, mehrere Molekülschichten betragende Adsorptionsschicht aus; die Adsorptionswärme u. die Menge des adsorbierten Gases hängt in Einzelfall von den elektr. Eigenschaften des Adsorbens u. des Adsorbates ab. Vf. konstatiert einen Parallelismus im Verlauf der Adsorptionskonstanten, der Attraktionskonstante VAN DER WAALS u. der krit. Temp. der adsorbierten Gase. Eine zur Berechnung der adsorbierenden Oberfläche von 1 g aktiver Kohle entwickelte Methode ergibt hierfür eine Größenordnung von 10^8 qcm. An den Beispielen Glimmer u. Kohle wird gezeigt, daß bei gleichen Adsorptionswärmen die Menge des an 1 qcm der Oberfläche verschiedener Adsorbentien adsorbierten Gase gleich ist, daß also die hier behandelten Adsorptionsercheinungen keine spezif. Effekte sind. (Ztschr. f. Physik. 33. 435—69. Moskauer Inst. f. Physik u. Biophysik.) FRANKENBURGER.

John Sherman Beekley und Hugh Stott Taylor, *Die Adsorption von Silbersalzen an Silberjodid*. Es wird eingehend die Reinigung des AgJ u. der anderen benutzten Reagentien beschrieben. Die Adsorption des Silberbenzoats war am stärksten, ihm folgte Silberacetat, $AgNO_3$, $AgBrO_3$, naphthalinsulfonsaures Silber, $AgNO_3$, $AgClO_3$, äthylschwefelsaures Silber, $C_2H_5SO_4Ag$ u. endlich $AgClO_4$, was am wenigsten adsorbiert wurde. Je löslicher die Salze, um so schwächer wurden sie adsorbiert. (Journ. Physical. Chem. 29. 942—54.) HAASE.

P. Pawlow, *Über die Adsorption*. X. *Adsorption von Chromalaun durch Haut*. (IX. vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 78; C. 1925. I. 2154.) Vf. bestimmt die Adsorption von Chromalaun durch eingeweichte und trockene Hautspäne. Bei Verss. mit verschiedenen Mengen Bad u. Adsorbens fallen die Adsorptionsisothermen nicht zusammen; die Adsorption von Cr_2O_3 durch feuchte Haut wird also wahrscheinlich von einem komplizierten chem. Vorgang überlagert. Bei Verwendung von trockener Haut geht die Adsorptionsisotherme bei geringen Konz. durch ein Maximum u. bei hohen Konz. in den Bereich der negativen Adsorption über. Die Konzentrationsbedingungen für das Auftreten negativer Adsorption werden erörtert. (Kolloid-Ztschr. 36. 217—22. Odessa.) KRÜGER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

U. B. Evans, *Die äußeren Formen der Krystalle*. Allgemeines über Wachstum u. Habitus der Krystalle. (Chemistry and Ind. 44. 791—94. 812—15.) ENSZLIN.

N. L. Bowen, *Die mineralogische Phasenregel*. Vf. erläutert die von V. M. GOLDSCHMIDT gefundene Regel, daß die Maximalzahl fester Komponenten in einem stabilen Gleichgewicht gleich der Anzahl der Einzelkomponenten der Mineralien ist, wenn die Temp. der Umwandlungspunkte ausgeschaltet sind. Bilden zwei Komponenten vollständige Mischkrystallreihen, so gelten sie nur als eine Komponente (Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4). Sind die Mischkrystallreihen unvollständig, so gelten für das Intervall der Nicht-Mischbarkeit die Komponenten einzeln. (Journ. Washington Acad. of Sciences. 15. 280—84. Washington, Geophysikal. Inst.) ENSZLIN.

R. Weil, *Mikroskopische Studie der α, β -Umwandlung von natürlichem Cristobalit*. Die Umwandlungstemp. wurden alle im Gebiet zwischen 160 — 250° gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1949—51.) ENSZLIN.

Francis A. Thomson und Fritz McGonigle, *Zonare Verteilung der Gold-, Silber-, Blei- und Kupfererze in Idaho*. Beschreibung der Vorkommen mit einer Kartenskizze. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 216—18.) ENSZLIN.

George J. Young, *Magnesitabbau in Red Mountain, Californien*. Beschreibung des Abbaus u. der Aufbereitung des in Adern in Serpentin vorkommenden Magnesits, welcher auf MgO verarbeitet wird. (Engin. Mining Journ.-Press. 120. 178—80.) ENSZLIN.

F. Haber und **J. Jaenicke**, *Beitrag zur Kenntnis des Rheinwassers*. Die Unters. von bei Leverkusen u. Karlsruhe entnommenen Rheinwasserproben ergab einen mittleren Gehalt von $\frac{3}{1000}$ mg. Au im cbm Flußwasser u. einen etwa doppelt so hohen Gehalt an Ag. Da die sekundliche Wasserförderung des Rheines etwa 2000 cbm beträgt, ergibt sich, die Gleichheit des Au-Gehaltes im ganzen Flußquerschnitt u. zu jeder Jahreszeit vorausgesetzt, eine Jahresmenge von 200 kg Au, die den Rhein hinabschwimmt. Die zur Anwendung gekommene Analysenmethode erlaubt es, einen Gehalt von $1 \cdot 10^{-9}$ g Au mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. Die Wasserproben wurden in Flaschen, die innen mit einem Spiegel von PbS überzogen waren, entnommen. Au wurde vermittels eines Nd. aus Bleiacetat u. Ammoniumsulfid ausgefällt. Nach einer besonders für diesen Zweck ausgearbeiteten Methode wurde zum Schluß der Unters. ein Goldregulus erhalten, dessen Größe mkr. bestimmt wurde. Durch Umrechnung wurde das Gewicht erhalten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 156—70. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chemie.) FREITAG.

Valentino Pettinelli, *Untersuchungen über den Sauerstoff in Fluß- und Seewasser*. Auf Grund reichhaltigen Analysenmaterials kommt Vf. zu dem Schlusse, daß der O_2 -Gehalt von Flußläufen unter n. Verhältnissen fast konstant bleibt. Erst in der Nähe der Mündung, wo die Strömung abnimmt, zeigt sich auch ein Zurückgehen des O_2 infolge Anwachsens der Verunreinigungen bezw. der O_2 -verzehrenden Flora. Stehende Gewässer sind stets O_2 -ärmer als stark fließende. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 225—40. Rom.) GRIMME.

Laurence Irving, *Das Kohlensäure-Carbonat-Gleichgewicht und andere schwache Säuren im Seewasser*. Während der Salzgehalt von Seewasser nur geringen Schwankungen unterliegt, finden sich im Gehalt an CO_2 große Änderungen, die zweifellos in Beziehung zu den Bedingungen des organ. Lebens stehen. CO_2 kommt im Seewasser als H_2CO_3 , HCO_3' u. CO_3'' vor; die Mengen der einzelnen Ionen hängen vom p_H u. dem Basenüberschuß ab. Titrationskurven bei verschiedenem CO_2 -Druck zeigen regelmäßige Abweichungen untereinander u. weichen stark von den bei Titration reiner Carbonatlgg. gefundenen Kurven ab. Dies hängt zusammen mit dem Gehalt des Seewassers an anderen schwachen Säuren, deren Menge u. Verh. noch unbekannt ist. Im Gebiet des Neutralpunktes üben diese Säuren eine Wrkg. aus, welche einer Säure mit der Dissoziationskonstante $k = n \times 10^{-8}$ entspricht. Da Seewasser ein Gemisch von schwachen Säuren mit ihren Salzen u. da einige dieser Säuren nicht flüchtig sind, kann man das p_H von Seewasser durch Zugabe von Säure od. Alkali ändern, wobei die Änderung bei jedem CO_2 -Druck festgelegt ist. (Journ. Biol. Chem. 63. 767—78. Californien, Stanford Univ.) HESSE.

L. Jaloustre, **G. Danne**, **M. Dementroux** und **A. Meubert**, *Über die Radioaktivität der Quellen von Contrexéville (Vogesen) (Pavillon- u. Quaiquelle)*. Pavillonquelle enthält bei einer Temp. von 10° 0,85 Millimicrocurie u. die Quaiquelle bei einer Temp. von 9° 2,50 Millimicrocurie Em pro Liter. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 222—24.) ENSZLIN.

John Johnston und **Albert C. Walker**, *Herstellung und Analyse konstanter Gemische von Luft und Kohlendioxyd*. Analysen der Luft bei den verschiedensten Witterungsverhältnissen ergaben als Mittelwert von 104 Bestst. 345 Teile CO_2 per Million; die größte Abweichung vom Mittelwert betrug 18%. Bei gleicher Windrichtung schwankte der CO_2 -Gehalt innerhalb eines oder weniger Tage nicht über 10 Teile per Million, bei Wechsel der Windrichtung jedoch schon während weniger Stdn. beträchtlich. — Vff. beschreiben einen App., der tagelang einen Strom eines bis auf 10 Teile per Million konstanten CO_2 -Luftgemischs mit 0,0005—100% CO_2 liefert; das Verf. beruht im wesentlichen darauf, CO_2 u. Luft unter konstantem Druck gegen verschiedene Seiten eines Kautschukdiaphragmas zu leiden; die Menge

der in die Luft diffundierenden CO_2 wird durch Veränderung der Diaphragmenoberfläche reguliert. — Mit einer Modifikation der Pettenkoferschen Methode (Abbildung des Titrierapp. im Original) gelang es, die CO_2 -Best. in den Gemischen mit einer Genauigkeit von ± 5 Teilen per Million auszuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1807—17. New Haven [Conn.]) KRÜGER.

D. Organische Chemie.

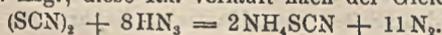
Arthur Lapworth und **Edward Neville Mottram**, *Oxydationsprodukte der Ölsäure*. I. *Umwandlung der Ölsäure in Dioxystearinsäure und die Bestimmung von hochmolekularen, gesättigten Säuren in natürlichen Säuregemischen*. Ölsäure läßt sich nahezu quantitativ zu Dioxystearinsäure oxydieren, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden: 1. Temp. während der Rk. $0-10^\circ$, 2. Ölsäurekonz. als Na- oder K-Salz nicht über $0,1\%$, 3. Permanganatkonz. nicht über 1% , 4. kurze Reaktionsdauer (5 Min.), 5. von Anfang an kleiner Alkaliüberschuß. Die Ölsäurebest. wird wie folgt ausgeführt. Die wss. Lsg. des Na-Salzes der Ölsäure oder des Säuregemisches wird 5 Min. mit 1% Permanganatlg. geschüttelt, mit SO_2 entfärbt u. mit konz. HCl gefällt, die Dioxystearinsäure abgesaugt, mit PAe. (Kp. $80-100^\circ$) gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet, mit warmem PAe. (Kp. $70-80^\circ$) extrahiert u. der Rückstand als reine Dioxystearinsäure gewogen. Die PAe.-Auszüge enthalten die hochmolekularen Fettsäuren in nahezu quantitativer Ausbeute. Verss. an Ölsäurepräparaten verschiedener Reinheit sowie an Olivenöl zeigen die Verwendbarkeit der Methode zur analyt. Best. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1628—31. Manchester, Univ.) TAUBE.

F. J. Dyer und **Kathleen M. Metcalfe**, *Eine Notiz über Quecksilberoleat*. Zur Darst. reibt man 20 g HgO mit 5 g A. (90%) an u. erwärmt 20 Min. im Wasserbade mit 80 g Ölsäure auf 80° . (Pharmaceutical Journ. 115. 147—49.) DIETZE.

George Norman Burkhardt und **Arthur Lapworth**, *Theorien der polaren und nichtpolaren freien Affinitäten*. Eine praktische und theoretische Entgegnung auf einige neuere Urteile und Vergleiche. Vf. diskutieren die Rk. von INGOLD u. WEAVER (Journ. Chem. Soc. London 125. 1459; C. 1924. II. 1350), nämlich die B. einer krystallin. Verb. aus Nitrosobenzol u. Methylenmalonsäurediäthylester, auf Grund der Theorie der polaren u. nichtpolaren Affinitäten u. sprechen die oben erwähnte Verb. vom F. $98-99^\circ$ als *Dicarboäthoxymethyl-N-phenylnitron* an. Als Zwischen-

prod. ihrer B. wird die Verb. $\text{O} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ angenommen. Die Erklärungen der Werner-Flürscheimschen Theorie werden abgelehnt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1742—50. Manchester, Univ.) TAUBE.

Frank Wilcoxon, **A. E. McKinney** und **A. W. Browne**, *Azidokohlenstoffdisulfid*. II. *Reaktion des Azidokohlenstoffdisulfids und des freien Thiocyanats mit Stickstoffwasserstoffsäure in gewissen nichtwässrigen Lösungsmitteln*. (I. vgl. BROWNE, HOEL, SMITH u. SWEZEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2541; C. 1924. I. 1659.) Azidokohlenstoffdisulfid reagiert mit Stickstoffwasserstoffsäure in äth. Lsg. nach folgender Gleichung: $(\text{SCSN}_3)_2 + 8\text{HN}_3 = 2\text{NH}_4\text{SCN} + 2\text{S} + 13\text{N}_2$. Die Rk. verläuft anscheinend über folgende Zwischenstufen: 1. Zers. des Disulfids unter Entw. von N, S u. Thiocyan: $(\text{SCSN}_3)_2 = 2\text{N}_2 + 2\text{S} + (\text{SCN})_2$; 2. Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch das freie Thiocyan unter B. von Thiocyanensäure u. Entw. von N: $(\text{SCN})_2 + 2\text{HN}_3 = 2\text{HSCN} + 3\text{N}_2$; 3. Einw. der Thiocyanensäure auf Stickstoffwasserstoffsäure (analog der Einw. von HCl) unter B. von NH_4 -Thiocyanat u. freiem N: $\text{HSCN} + 3\text{HN}_3 = \text{NH}_4\text{SCN} + 4\text{N}_2$. — Bestätigt wurde die Annahme dieses Reaktionsverlaufes durch die Unters. der Einw. von freiem Thiocyan auf HN_3 in äth. Lsg.; diese Rk. verläuft nach der Gleichung:



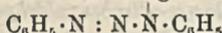
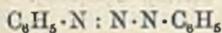
Die Zwischenstufen dieser Rk. entsprechen offenbar den Zwischenstufen 2 u. 3 der Rk. zwischen Azidokohlenstoffdisulfid u. HN_3 , so daß dem Thiocyan die Hauptrolle in der letzteren Rk. zukommt. Azidokohlenstoffdisulfid kann somit als labile Verb. des Thiocyan mit N u. S betrachtet werden. Ein Unterschied zwischen beiden Rkk. bestand darin, daß nur bei der Rk. mit Azidokohlenstoffdisulfid stickstoffwasserstoffsäures NH_4 im Reaktionsgemisch gefunden wurde, dagegen nicht bei der Rk. mit Thiocyan. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die höhere Konz. des freien Thiocyan u. damit auch der Thiocyan säure in der letzteren Rk. zurückzuführen. In der ersteren Rk. wird Thiocyan langsam in Freiheit gesetzt, infolgedessen ist die Konz. hier geringer. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1916—21. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.)

ZANDER.

James Ernest Humphries und Roy Evans, *Bromierung von Acylderivaten des Phenylhydrazins. Herstellung des 2,4-Dibromphenylhydrazins*. Die Bromierung von Acetylphenylhydrazin (1 : 1) liefert *Acetyl-p-bromphenylhydrazin*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_2\text{Br}$, aus A. F. 164°. *Hydrobromid*, F. 132° (Zers.). Bei der stärkeren Bromierung des Acetylphenylhydrazins (2 : 1) entsteht *Acetyl-2,4-dibromphenylhydrazin*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}_2$, aus A. + W. F. 146°. *Hydrobromid*, F. 146° (Zers.). Benzoylphenylhydrazin im Verhältnis 1 : 2 bromiert liefert *2,4-Dibromphenylhydrazinhydrobromid*. In keinem Falle, auch nicht mit überschüssigem Br konnte B. von Diazoniumsalzen festgestellt werden. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1676—77. Aberdeen, Univ.)

TAUBE.

L. Vecchiotti und A. Capodacqua, *Über eine Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Mercuriacetat*. Zu einer wss. Lsg von *Mercuriacetat* wurde allmählich *Phenylhydrazin* hinzugefügt, wobei sich zuerst ein grüner Nd. bildete, der bei



weiterem Zusatz von Phenylhydrazin wieder in Lsg. ging; gleichzeitig schieden sich Hg-Tröpfchen aus. Der Nd. wurde mit Bzl. gekocht, beim Abkühlen bildeten sich Krystalle des *Hg-Salzes des Diazoaminobenzols* von nebenst. Konst. (vgl. CIUSA u. PESTALOZZA, Gazz. chim.

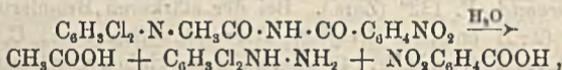
ital. 41. I. 395; C. 1911. II. 673), goldgelbe Nadeln, F. 232°. Der in Bzl. unl. Teil erwies sich als *Mercuroacetat*. (Gazz. chim. ital. 55. 369—71.)

ZANDER.

Herbert Henry Hodgson und Francis Harry Moore, *Nitrierung von m-Chlorphenol*. m-Chlorphenol liefert bei der Nitrierung mit H_2SO_4 u. NaNO_3 *6-Nitro-3-chlorphenol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$, F. 41°, u. *4-Nitro-3-chlorphenol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$, aus verd. HCl, F. 121—122°. Das früher (vgl. HODGSON u. MOORE, Journ. Chem. Soc. London 123. 2499; C. 1924. I. 307) hergestellte 4-Nitroso-3-chlorphenol liefert mit K-Ferricyanid oxydiert 4-Nitro-3-chlorphenol, wodurch seine Konstitution bewiesen ist. m-Chlorphenol liefert mit Oleum behandelt u. darauf nitriert *2-Nitro-3-chlorphenol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$ aus PAe., F. 37,5°, Ag-Salz, *Methyläther*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}$ aus A., F. 55°. *Benzoat* aus A., F. 123°. Bei stärkerer Einw. liefert 6-Nitro-3-chlorphenol mit Nitriergemisch *4,6-Dinitro-3-chlorphenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ aus W. oder PAe., F. 92—93° auch aus 4-Nitro-3-chlorphenol wie oben, u. aus 4,6-Dinitro-1,3-dichlorphenol mit Na_2CO_3 . 2-Nitro-3-chlorphenol liefert bei stärkerer Einw. des Nitriergemisches *2,6-Dinitro-3-chlorphenol*, aus verd. HCl, F. 114,5° u. *2,4-Dinitro-3-chlorphenol*, aus W., F. 138—140°. Bei der direkten, heftigeren Nitrierung des m-Chlorphenols entstehen 2,4- u. 2,6-Dinitro- u. 2-Nitro-3-chlorphenole. Wird 4-Nitro-3-chlorphenol in 27% Oleum gel. u. nitriert, so entsteht 4,6-Dinitro-3-chlorphenol, nicht aber, wenn das Ausgangsmaterial 2 Stdn. mit dem Oleum gestanden hat. 2- u. 6-Nitro-3-chlorphenole sind gegen Oleum beständig. Die Löslichkeiten in W. steigen in der Reihenfolge 4,6-2,6- u. 2,4-3-chlorphenole, alle drei bilden Ag-Salze u. lassen sich weder methylieren noch benzoyleieren. Bei der energischen Nitrierung mit Nitriergemisch liefert m-Chlorphenol *2,4,6-Trinitro-3-chlorphenol*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ aus verd. H_2SO_4 , F. 114° ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., Na- u. Ag-Salze. Wird m-Chlorphenol

zunächst mit konz. H_2SO_4 sulfuriert u. darauf nitriert, so entsteht eine Verb. $C_6Cl(OK) \cdot (NO_2)_3$. SO_3K u. diese liefert mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert 2,5,6-Trinitro-3-chlorphenol, $C_6H_2O_7N_3Cl$ aus Ä., F. 112,5—113,5°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1599—1604. Huddersfield, Techn. Hochschule.) TAUBE.

Frederick Daniel Chattaway und Arthur John Walker, *Die Einwirkung von Halogenen auf m- u. p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon*. (Vgl. S. 569.) Die Chlorierung von Nitrobenzaldehydphenylhydrazon liefert als Endprod. stets Tetrachlorderivv., die Chlorierung des m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazons mit $HOCl$ u. $KHCO_3$ ein Gemisch von ω -Chlor-m-nitrobenzaldehydchlorimino-o- u. -p-chlorphenylhydrazon, welche mit HCl ω -Chlor-m-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon ergeben. Bei Acetylierung der ω -Chlor-m- u. -p-nitrobenzaldehydchlorphenylhydrazon entstehen N^a -Acetyl- N^b -nitrobenzoylchlorphenylhydrazine. Die Hydrolyse der N^a -Acetyl- N^b -nitrobenzoyl-p- u. 2,4-dichlorphenylhydrazine liefert nach:



Essigsäure, Nitrobenzoesäure u. Dichlorphenylhydrazin. Die Hydrolyse der N^a -Acetyl-m- oder -p-nitrobenzoyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazine führt dagegen nach: $C_6H_2Cl_3NC_6H_3O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4NO_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_2Cl_3N \cdot C_6H_3O \cdot NH_2 + NO_2C_6H_4COOH$ zu Nitrobenzoesäure u. N^a -Acetyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazin. Die ω -Chlor-m- u. -p-nitrobenzaldehydphenylhydrazon reagieren mit NH_3 unter B. von Hydrazidinen nach $C_6H_2Cl_3NH \cdot N : CCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \xrightarrow{NH_3} C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot C_6H_4NO_2$. Br reagiert dem Cl analog.

Versuche. I. Chlorierung der m-Derivv. m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon in Chlf. suspendiert u. Cl durchgeleitet liefert ω -Chlor-m-nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon, $C_{13}H_7O_2N_3Cl_4$, aus Eg. Nadeln F. 157°. Bei sehr vorsichtigem Chlorieren von m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon entsteht m-Nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, $C_6H_3Cl_2NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4NO_2$, aus Eg. F. 211° u. ω -Chlor-m-nitrobenzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CCl \cdot C_6H_4NO_2$, aus Eg. F. 130°. Wird die Chlorierung des m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazons fortgesetzt, bis das ausfallende m-Nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon wieder in Lsg. geht u. dann mit A. versetzt, so fällt ω -Chlor-m-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, $C_{13}H_5O_2N_3Cl_3$, aus Eg. F. 158°. — II. Chlorierung der p-Derivv. Beim Einleiten von Cl in eine Suspension von p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon in Chlf. entsteht ω -Chlor-p-nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon, $C_{13}H_7O_2N_3Cl_4$, aus Eg. F. 164°. Wird die Chlorierung unterbrochen, wenn die rote Lsg. braun wird, so fällt ω -Chlor-p-nitrobenzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon, $C_{13}H_5O_2N_3Cl_3$, aus Eg. gelbrote Nadeln F. 213°. Wird die Chlorierung fortgesetzt, bis obige Verb. in Lsg. gegangen ist, so entsteht ω -Chlor-p-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, $C_{13}H_5O_2N_3Cl_3$, aus Eg. F. 199°. — III. Acetylierung. Die Acetylierungen werden in Eg. + Na-Acetat in der Hitze ausgeführt, die Acetylderivv. durch Eingießen in W. gefällt u. aus A. umkrystallisiert. Aus ω -Chlor-m-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon durch Acetylierung oder aus N^b , m-Nitrobenzoyl-2,4-dichlorphenylhydrazin mit Acetylchlorid entsteht N^a -Acetyl- N^b , m-nitrobenzoyl-2,4-dichlorphenylhydrazin, $C_{15}H_{11}O_4N_3Cl_2$, F. 155—156°, analog entsteht auch N^a -Acetyl- N^b , p-nitrobenzoyl-p-chlorphenylhydrazin, $C_{15}H_{11}O_4N_3Cl$, F. 167° u. N^a -Acetyl- N^b , p-nitrobenzoyl-2,4-dichlorphenylhydrazin, $C_{15}H_{11}O_4N_3Cl_2$, F. 158°. Durch Acetylieren von ω -Chlor-m-nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon oder aus N^b , m-Nitrobenzoyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazin mit Acetylchlorid entsteht N^a -Acetyl- N^b , m-nitrobenzoyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazin, $C_{15}H_{11}O_4N_3Cl_3$, F. 143°. Aus ω -Chlor-p-nitrobenzaldehyd-

2,4,6-trichlorphenylhydrazon mit Eg. + Na-Acetat u. aus p-Nitrobenzoyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazin mit Acetylchlorid entsteht N^{α} -Acetyl- N^{β} , p-nitrobenzoyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazin, $C_{15}H_{10}O_4N_3Cl_3$, F. 121° (Zers.).

IV. Einw. von NH_3 . Die ω -Chlorverbb. werden in A. mit einem Überschuß an wss. konz. NH_3 gekocht, bis klare Lsgg. entstehen. Die entstehenden Hydrazidine bilden aus verd. HCl gut kristallisierende Hydrochloride. m-Nitrobenzaldehyd-p-chlorphenylhydrazidin, $C_{15}H_{11}O_2N_4Cl$, aus A. F. 150°, m-Nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazidin, $C_{15}H_{10}O_2N_4Cl_2$, aus A. F. 154°, Hydrochlorid, F. 220° (Zers.). m-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazidin, $C_{15}H_7O_2N_4Cl_3$, aus A. F. 194°, Hydrochlorid, F. 230° (Zers.). p-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazidin, $C_{15}H_9O_2N_4Cl_3$, aus A. rote Nadeln, F. 157°, Hydrochlorid, F. 260° (Zers.). —

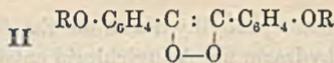
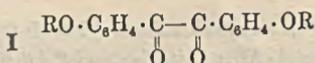
V. Bromierung der m- u. p-Derivv. Die Bromierung von m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon in Eg. liefert ω -Brom-m-nitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazon, $C_{15}H_9O_2N_5Br_2$, aus Eg. F. 146,5°; bei einem Verhältnis von 1 : 3 entsteht bei der Bromierung ω -Brom-m-nitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon, $C_{15}H_8O_2N_5Br_3$, F. 179°. Ferner: ω -Brom-m-nitrobenzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon, $C_{15}H_7O_2N_5Br_4$, aus Eg. F. 173°, ω -Brom-m-nitrobenzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon, $C_{15}H_9O_2N_5ClBr$, aus Eg. F. 133°, ω -Brom-p-nitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazon, $C_{15}H_9O_2N_5Br_2$, aus Eg. F. 224°, p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon liefert in Eg. mit 3 Moll. Br ω -Brom-p-nitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon, $C_{15}H_8O_2N_5Br_3$, aus Eg. F. 214°.

— VI. Acetylierung der Bromderivv. Die Acetylierung der Bromderivv. verläuft genau wie oben bei den Chlorderivv. beschrieben. Aus ω -Brom-m-nitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon mit Eg. + Na-Acetat oder aus N^{β} , m-Nitrobenzoyl-2,4-dibromphenylhydrazin mit Acetylchlorid entsteht N^{α} -Acetyl- N^{β} , m-nitro-2,4-dibromphenylhydrazin, $C_{15}H_{11}O_4N_3Br_2$, F. 169°. Ferner: N^{α} -Acetyl- N^{β} , m-nitrobenzoyl-2,4,6-tribromphenylhydrazin, $C_{15}H_{10}O_4N_3Br_3$, aus Eg. F. 180°, N^{α} -Acetyl- N^{β} , p-nitrobenzoyl-p-bromphenylhydrazin, $C_{15}H_{11}O_4N_3Br$, F. 169—170°, N^{α} -Acetyl- N^{β} , p-nitrobenzoyl-2,4-dibromphenylhydrazin, $C_{15}H_{11}O_4N_3Br_2$, F. 201—202°.

VII. Einw. von NH_3 auf ω -Bromphenylhydrazone. Analog den ω -Chlorderivv. liefern auch die ω -Bromderivv. mit alkoh. wss. NH_3 Hydrazidine. m-Nitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazidin, $C_{15}H_{11}O_2N_4Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot C_6H_4NO_2$, aus A. F. 145° (Zers.). Hydrochlorid, F. 200° (Zers.). m-Nitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazidin, $C_{15}H_{10}O_2N_4Br_2$, aus A. F. 182° (Zers.). Hydrochlorid, F. 225° (Zers.). p-Nitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazidin, $C_{15}H_{11}O_2N_4Br$, aus A. F. 155° (Zers.). Hydrochlorid, F. 210° (Zers.). p-Nitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazidin, $C_{15}H_{10}O_2N_4Br_2$, aus A. F. 175°. Hydrochlorid, F. 200° (Zers.). Ferner werden zur Konstitutionsbest. der N^{α} -Acetylphenylhydrazine folgende Hydrazone u. Hydrazine benutzt: Aus m-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon u. Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-m-nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon, $C_{15}H_{10}O_5N_3Cl_3$, aus A. F. 204° u. analog Acetyl-m-nitrobenzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon, $C_{15}H_{10}O_5N_3Br_3$, aus Eg. F. 230°. Ferner durch direkte Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN folgende Nitrobenzoylhydrazine: N^{β} , m-Nitrobenzoyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazin, $C_{15}H_9O_3N_3Cl_3$, aus A. F. 205°; N^{β} , p-Nitrobenzoyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazin, $C_{15}H_9O_3N_3Cl_3$, aus A. F. 203°; N^{β} , m-Nitrobenzoyl-2,4-dichlorphenylhydrazin, $C_{15}H_9O_3N_3Cl_2$, aus A. F. 196°; N^{β} , m-Nitrobenzoyl-2,4-dibromphenylhydrazin, $C_{15}H_9O_3N_3Br_2$, aus A. F. 210°; N^{β} , p-Nitrobenzoyl-2,4-dibromphenylhydrazin, $C_{15}H_9O_3N_3Br_2$, aus A. F. 227°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1687—98. Oxford, Queens Coll.)

TAUBE.

John Thompson Marsh und Henry Stephen, Oxybenzile. Nach SCHÖNBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1174; C. 1922. III. 155) sind arom. 1,2-Diketone in α - u. ψ -Formen I u. II möglich, wobei die peroxyartige ψ -Form farblos ist. Vff.



stellen eine Reihe neuer farbloser Oxybenzile her, welche in konz. H_2SO_4 gel. gefärbte Lsgg. geben. Die Di- u. Trioxybenzile reduzieren Fehlingsche Lsg. Sämtliche hergestellten Oxybenzile geben in organ. Lösungsm. farblose Lsgg. u. reagieren nicht mit Kettoreagenzien, so daß die Peroxydstruktur für sie wahrscheinlich ist. *o*-Methoxybenzoesäure wird mit Thionylchlorid in das Chlorid, Kp_{12} 136°, übergeführt u. dieses liefert mit HCN in Ä. Pyridin in Ä. *o*-Methoxybenzoylcyanid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, aus Lsg. F. 56°, Kp_{12} 161°. Desgleichen werden hergestellt *p*-Methoxybenzoylcyanid, F. 63—64°, Kp_{12} 150°, *3,4,5*-Trimethoxybenzoylcyanid, F. 136 bis 137° u. *Cinnamoylcyanid*, F. 114—115°. Das entsprechende Acylcyanid wird in Ä. oder Chlf. gel., gasförmiges HCl durchgeleitet u. das entsprechende Phenol in Ä. zugegeben. Das ausfallende Ketimin wird in verd. H_2SO_4 gel. u. das ausfallende Sulfat mit Na-Acetat in das entsprechende Benzil übergeführt. Auf diese Weise werden hergestellt: *2,4*-Dioxybenzil, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$, F. 239°, Lsg. in H_2SO_4 rot, mit Essigsäureanhydrid daraus *2,4*-Diacetoxibenzil, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$, aus A., F. 159°. — *2,4*-Dioxy-*2*-methoxybenzil, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5$, F. 223° (Bräunung 210°), Lsg. in H_2SO_4 braungrün, *Diacetyl*deriv. $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_7$, F. 144°. — *2,4*-Dioxy-*4'*-methoxybenzil, F. 234° (Bräunung 225°), Lsg. in H_2SO_4 blaurot, *Diacetyl*deriv., F. 178,5°. — *2,4*-Dioxy-*3',4',5'*-trimethoxybenzil, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$, F. 257° (Rotfärbung bei 175°, gelb bei 200°, Bräunung bei 245°), Lsg. in H_2SO_4 blau, *Diacetyl*deriv., $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$, F. 155°. — *2,4,6*-Trioxybenzil, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$, F. 287° (Bräunung 260°), Lsg. in H_2SO_4 rot. *Triacetyl*deriv., $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$, F. 248°. — *2,4,6*-Trioxy-*2*-methoxybenzil, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$, F. 235° (Bräunung 200°), Lsg. in H_2SO_4 rötlichbraun, *Triacetyl*deriv., F. 135°. — *2,4,6*-Trioxy-*4'*-methoxybenzil, F. 262° (Bräunung 250°), Lsg. in H_2SO_4 rotblau, *Triacetyl*deriv., $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_9$, F. 241°. — *2,4,6*-Trioxy-*3',4',5'*-trimethoxybenzil, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_8$, F. 187°, Lsg. in H_2SO_4 blaugrün, *Triacetyl*deriv., $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, F. 258°. (Journ. Chem. Soc. 127. 1633—37. Manchester, Univ.) TAUBE.

Fr. Auerbach und H. Weber, *Die Bleisalze einiger Fruchtsäuren*. Von den in Früchten u. Fruchterzeugnissen vorkommenden organ. Säuren bilden nur *Bernstein-, Wein-, Äpfel-, Citronen-* u. *Benzoessäure* schwerlösliche Bleisalze. Fällt man etwa 0,1-n. Lsg. der Alkalisalze der genannten Säuren mit 0,1-n. Bleiacetatlg., so bilden sich unabhängig davon, welche der beiden Komponenten im Überschuß angewendet wird, durchweg Ndd. der neutralen Bleisalze von n. Zus. Die Löslichkeit der Bleisalze wurde bei 18° in W., 0,01-n. HCl , 0,1-n. HCl , sowie in 1- u. 4-molaren Na- u. NH_4 -Acetatlgg. bestimmt. Ebenso in 50%ig. A. Die gefundenen Werte weichen von den in der Literatur angegebenen zum Teil stark ab. Veränderungen in der Zus. der Bodenkörper konnten nicht beobachtet werden. Bleicitrat u. Bleimalat zeigen eine langsame Umwandlung in schwerer l. Modifikationen. Die Löslichkeit in HCl bleibt hinter der nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten stark zurück, ein Zeichen, daß es sich nicht um einfache Pb^{2+} -Ionen u. Säureanionen, sondern um komplexe Verb. handelt. Zur analyt. Trennung der einzelnen Salze eignet sich am besten der 50%ig. A. Die bei 18° gesätt. wss. Lsgg. zeigen nur eine geringe Hydrolyse, p_h 5,6—6,3. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 68 bis 80. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) FREITAG.

Basik Lal Datta und Bibhu Charan Chatterjee, *Halogenierung*. XII. *Derivate von Carbaminsäureestern*. Chlor als gleichzeitig oxydierendes und chlorierendes Agens. Teil II. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 480; C. 1923. I. 1573.) Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1538; C. 1923. I. 297) über die Kondensation von Urethanen mit Alkoholen unter dem Einfluß von Cl. *i*-Propylurethan kondensiert sich mit *Methylalkohol* zu Methylendicarbaminsäure-*i*-propylester, $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7)_2$ (Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd). Ebenso

reagiert *Benzylalkohol* mit aliphat. Urethanen unter B. der entsprechenden Benzylidencarbaminsäurealkylester, während bei der Kondensation mit Urethanen, die mit größeren aromat. Radikalen belastet sind, die Phenylgruppe des Benzylalkohols eliminiert wird u. nur Formaldehyd in Rk. tritt, andererseits erfolgt in den Arylen Halogenierung unter B. der entsprechenden Methylen-bis-(chloraryl)-diurethane. So ergab die Einw. von Cl auf benzylalkoh. Lsgg. von Phenyl- u. Naphthylurethanen *Methylendi-p-chloridiphenyldiurethan*, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ bzw. *Methylentetra-chloridi- α -naphthylidiurethan*, $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\cdot\text{N}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Dieselben Reaktionsprodd. wurden mit Methylalkohol erhalten.

Versuchsteil. *Methylendicarbaminsäure-i-propylester*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, aus i-Propylurethan in methylalkoh. Lsg. durch Einleiten von Cl u. Verdampfen des überschüssigen Methylalkohols, weiße seidenartige Nadeln aus verd. A., F. 110°. — *Benzylidendimethylurethan*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHCOOCH}_3)_2$, aus Methylurethan in Lsg. von Benzylalkohol (+ Chlf.) u. Einleiten von Cl, weiße, nadelähnliche Krystalle aus Bzl., F. 175°. — *Benzylidendi-n-propylurethan*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHCOOC}_3\text{H}_7)_2$, aus n-Propylurethan, F. 146,7°. — *Benzylidendi-i-propylurethan*, aus i-Propylurethan, F. 148°. — *Benzylidendi-i-butylurethan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, aus i-Butylurethan. (Quarterly Journ. Indian. Chem.-Soc. 1. 311—13. Univ. Coll. of Science, Calcutta.)

ZANDER.

G. Ponzio, *Untersuchungen über die Dioxime*. XXIV. (XXIII. vgl. RUGGERI, Gazz. chim. ital. 55. 72; C. 1925. I. 2071.) Die Verss., aus dem *Phenylchlorglyoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{Cl}$ (I), durch Einführung eines Hydroxyls an Stelle des Chlors zum *Phenylxyglyoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{OH}$ (II), zu gelangen, verlief zunächst nicht in der gewünschten Richtung. Durch Behandlung von I in äth. Lsg. mit verd. Sodalsg. wurde das *Dioxim des Peroxyds des Dibenzoylglyoxims*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2)\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (III), erhalten. Intermediär hat sich anscheinend ein labiles Phenylxyglyoxim gebildet, das dann W. abgespalten hat: $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{OH} - 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2)\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Diese Rk. steht in vollständiger Analogie zu der von WERNER u. BUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2193 [1894]) beschriebenen Rk. zwischen Hydroxamsäurechloriden u. Ag-Benzoat: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{Cl} + \text{AgO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{AgCl} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; letztere Verb. zers. sich langsam in das Peroxyd des Diphenylglyoxims u. Benzoesäure: $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$. Vf. hat I mit Ag-Benzoat zur Rk. gebracht, wobei in analoger Rk. III erhalten wurde. Da das Zwischenprod. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ sich von selbst zers. hat, schließt Vf. daraus, daß die Rk. von I mit wss. Sodalsg. in demselben Sinne verläuft, d. h. daß sich das intermediär gebildete II von selbst zers. hat unter B. von III. Weiterhin schließt Vf., daß die aus den Chlorverb. I u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{Cl}$ intermediär gebildeten Oxyverb. nicht den in freiem Zustande bekannten Oxyverb. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{OH}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{OH}$, sondern unstabilen Formen entsprechen. Auch das *Chlori-nitrosoacetophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{Cl}$, bildet bei Behandlung mit Soda primär eine labile, nichtexistenzfähige Form der Benzoylformhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{OH}$; diese geht jedoch unter Wasserabspaltung in das *Peroxyd des Dibenzoylglyoxims*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2)\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, über. — Diese hier angeführten Rkk. geben die Erklärung dafür, weshalb das Oxyd des Oxims des Benzoylcyanids, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CNO}$, nicht fähig ist, direkt W. anzulagern unter Übergang in II; in Übereinstimmung hiermit steht die Tatsache, daß das Benzonitriloxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CNO}$, nicht W. addiert unter Übergang in Benzhydroxamsäure. Andererseits läßt sich letztere nicht in Benzonitriloxyd, u. das stabile II nicht in das Oxyd des Oxims des Benzoylcyanids überführen; hieraus ist zu schließen, daß die Nitriloxycide R·CNO u. die Oxyde der Nitrile der α -Oximinosauren R·C(NO)·CNO nicht als

innere Anhydride der stabilen Oxyverb. $R \cdot C(:NOH) \cdot OH$ u. $R \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot OH$ aufzufassen sind. — Da I mit Ni ein Komplexsalz gibt, ist es als β -Form zu betrachten; da das stabile II sich ebenso gegen Ni wie die anderen β -Formen verhält, ist der Name „Oximinobenzoylformhydroxamsäure“, den WIELAND u. SEMPER (LIEBIGS Ann. 358. 57; C. 1908. I. 649) dieser Verb. gegeben haben, durch den besseren Namen „Phenylxyglyoxim“ zu ersetzen. — Die Darst. von II aus I u. der Benzhydroxamsäure aus dem Benzhydroxamsäurechlorid gelang schließlich durch Behandlung der Chlorverb. mit Essigsäure u. Na-Acetat.

Versuche. *Phenylchlorglyoxim* (I) (vgl. PONZIO u. AVOGADRO; Gazz. chim. ital. 53. 31; C. 1923. III. 1485), Prismen aus Ä., F. 198° (Zers.); gibt mit Cu-Acetat einen amorphen grünen Nd. Ni-Salz, $(C_6H_5O_2N_2Cl)_2Ni$, aus I in äth. Lsg. u. Ni-Acetat, orangefarbene Krystalle. — *Dioxim des Peroxyds des Dibenzoyl-glyoxims* (III), a) aus I in äth. Lsg. u. wss. 5%ig. NaOH, b) aus I in äth. Lsg. u. Ag-Benzozat, aus Chlf. umkrystallisierbar. — *Diacetylderiv.*, $C_{20}H_{10}O_6N_4$, aus vorigem durch Acetylierung in der Kälte oder aus dem Diacetylderiv. von I durch Behandlung mit wss. 5%ig. NaOH oder Ag-Benzozat, Nadeln aus A., F. 128°. — *Benzhydroxamsäurechlorid* (*Benzchloraldoxim*), $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot Cl$, aus Benzaldoxim u. Cl in Chlf.-Lsg., weiße Plättchen aus PAe., F. 52°. — *Benzhydroxamsäure*, aus vorigem (5 g) durch Eintragen in eine Lsg. von 20 g kryst. Na-Acetat in 50%ig. Essigsäure u. Neutralisation mit NaOH, als Ba-Salz gefällt, dieses wird durch verd. H_2SO_4 zerlegt, Ausbeute 4 g freie Säure, weiße Plättchen aus Bzl., F. 129°. — *Phenylxyglyoxim*, $C_6H_5O_2N_2$ (II), aus I (5 g) durch Eintragen in eine Lsg. von 20 g krystallisiertem Na-Acetat in 50 cm 50%ig. Essigsäure u. Zusatz von 25 cm A., Erhitzen auf 40–50°, Verd. mit W., Neutralisieren mit NaOH, als Ni-Salz gefällt, durch verd. H_2SO_4 zerlegt; das freie Oxim bildet weiße Plättchen aus Ä. oder A., F. 191° (Zers.), wl. in k. W., zl. in w. W. mit saurer Rk., wl. in Ä., ll. in A., fast unl. in Bzl. u. Lg. Dasselbe Phenylxyglyoxim wurde auch durch Einw. von Hydroxylamin auf *Benzoylformhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot OH$, u. auf *Oximinophenyl-essigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5$, erhalten. Die wss. Lsg. von II gibt mit $FeCl_3$ intensive Rotfärbung. Metall. Ni wird von II bei 100° unter H-Entw. gel. — Na-Salz, $C_{16}H_{10}O_6N_4Na \cdot 2H_2O$, weiße Prismen, explodiert gegen 204°. — K-Salz, weiße Nadeln, ohne Krystallwasser. — NH_4 -Salz, weiße Plättchen ohne Krystallwasser, F. 177–178° (Zers.). — Ag-Salz, $C_6H_7O_3N_3Ag$, weiß, amorph, lichtbeständig, explodiert beim Erhitzen. — *p-Tolyloxyglyoxim*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot OH$, aus p-Tolyloxyglyoxim wie das entsprechende Phenylderiv., weiße Plättchen aus Ä., F. 186° (Zers.), wl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., zl. in A., die wss. Lsg. reagiert sauer u. gibt mit $FeCl_3$ weinrote Färbung, mit Cu-Acetat grünen Nd., mit Ni-Acetat gelben Nd.; dieses Glyoxim ist mit der α -Form des Oxims der p-Methylbenzoylformhydroxamsäure vom F. 183° von GASTALDI (Gazz. chim. ital. 54. 591; C. 1924. II. 2145) ident., von welchem GASTALDI auch eine β -Form erhalten haben will. Nach Ansicht des Vfs. sind beide (α - u. β -) Formen ident. (Gazz. chim. ital. 55. 311–23. Turin, Univ.)

ZANDER.

L. Avogadro und G. Tavola, *Untersuchungen über die Dioxime*. XXV. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Die Methyläther einiger Glyoximderiv. wurden dargestellt. Auch diese existieren in zwei Formen, je nachdem man von der α - oder β -Form eines Glyoxims ausgeht. Vom Phenylglyoxim wurden verschiedene isomere Methyläther erhalten, über die später berichtet werden soll. Die Methylierung des nur in einer Form bekannten Methylglyoxims, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot H$, mit Dimethylsulfat + NaOH ergab ein Gemisch des Dimethyläthers u. des Monomethyläthers $CH_3 \cdot C(:NOCH_3) \cdot C(:NOH) \cdot H$, die Trennung geschieht leicht, da der Dimethyläther unl., der Monomethyläther dagegen l. in Basen ist. — *Dimethyläther*, $C_6H_{10}O_2N_2$, farblose Fl. von anisartigem Geruch, mit Wasserdampf flüchtig, $Kp_{775.7}$ 145,5 bis

146,5°, korr., unl. in W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm.; wird durch Chlor in Chlf.-Lsg. nicht angegriffen; durch Kochen mit NaOH in wss.-alkoh. Lsg. erfolgt Zers. (unter Entw. von NH₃) zu Na-Acetat; bei der Red. mit HJ (+ rotem P) entwickelt sich nur NH₃. — *Monomethyläther*, C₆H₅O₂N₂, Nadeln aus W., F. 98—99°, ll. in h. W., weniger l. in k. W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., mit Wasserdampf flüchtig. — *Methylglyoxalozon*, CH₃·C(:N·NiC₆H₅)·C(:N·NHC₆H₅)·H, aus vorigem mit Phenylhydrazin (in Ggw. von Essigsäure), F. 146° aus A. — *Acetylderiv.*, CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NO·COCH₃)·H, weiße Nadeln aus PAc., F. 43°. — *Monomethyläther des Methylchlorglyoxims*, CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NOH)·Cl, aus dem Monomethyläther des Methylglyoxims u. Chlor in Chlf.-Lsg., Plättchen aus PAc., F. 49°, unl. in W., l. in den üblichen organ. Lösungsm. — *Monomethyläther des Methylaminoglyoxims*, CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NOH)·NH₂, aus vorigem u. NH₃, weiße Nadeln aus Lg., F. 99°, l. in A., Ä., Chlf. — *Benzoylderiv.*, CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NO·COC₆H₅)·NH₂, Plättchen aus wss. A., F. 134—135°. — *Dimethyläther des Methylaminoglyoxims*, CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NOCH₃)·NH₂, aus Methylaminoglyoxim oder seinem Monomethyläther mit Dimethylsulfat, farblose Fl., Kp._{738,7} 192°, korr., unl. in W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. — *Monomethyläther des β-Methylphenylglyoxims*, CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NOH)·C₆H₅, aus dem Monomethyläther des Methylglyoxims in alkal. Lsg. u. Benzoldiazoniumchlorid (24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen), schwach strohfarbene Blättchen aus Lg., F. 99°, nicht mit Wasserdampf flüchtig, unl. in k. W., l. in den üblichen organ. Lösungsm. — *Acetylderiv.*, C₁₇H₁₁O₃N₂, Nadeln aus wss. A., F. 63°. — *Benzoylderiv.*, C₁₇H₁₆O₃N₂, Nadeln aus wss. A., F. 113—114°. — *Dimethyläther des β-Methylphenylglyoxims*, CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NOCH₃)·C₆H₅, aus dem Monomethyläther mit Dimethylsulfat (+ 20%ig. NaOH), weiße Plättchen aus A., F. 84°, mit Wasserdampf flüchtig, ll. in h. A., wl. in k. A. u. in Lg., l. in den anderen üblichen organ. Lösungsm.; wird auch direkt aus dem β-Methylphenylglyoxim mit Dimethylsulfat erhalten. — Einige andere Dimethyläther von β-Glyoximen wurden analog dargestellt. *Dimethyläther des Dimethylglyoxims*, CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NOCH₃)·CH₃, aus Dimethylglyoxim, weiße Plättchen von süßem Geschmack u. starkem anisartigem Geruch, F. 44°, durch Wasserdampfdest. gereinigt, etwas l. in h. W., fast unl. in k. W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. — *Diacetylozazon*, CH₃·C(:N·NHC₆H₅)·C(:N·NHC₆H₅)·CH₃, aus vorigem mit Phenylhydrazin, gelbe Prismen aus Chlf., F. 242°. — *Dimethyläther des Diaminoglyoxims*, NH₂·C(:NOCH₃)·C(:NOCH₃)·NH₂, aus Diaminoglyoxim, Plättchen aus A., F. 144°. l. in Ä., Chlf., zl. in h. A. u. Bzl., wl. in k. A. u. Bzl., bildet ein in Ä. unl. Hydrochlorid. — *Tetraacetylderiv.*, (CH₃·CO)₂N·C(:NOCH₃)·C(:NOCH₃)·N(CO·CH₃)₂, weiße Plättchen aus A., F. 205°. (Gazz. chim. ital. 55. 323—30. Turin, Univ.)

ZANDER.

Gilbert T. Morgan und **Donal George Skinner**, *Stereoisomere Azofarbstoffe*. Zur Entscheidung der Frage, ob stereoisomere Farbstoffe von Wolle oder Seide selektiv absorbiert werden, werden verschiedene stereoisomere Azofarbstoffe hergestellt u. untersucht. Lsgg. der d,l-Formen sind bis auf eine Ausnahme nach dem Färbeprozess nicht opt.-akt. Werden aber die Farbstoffe vor u. nach dem Färben quantitativ bestimmt, so zeigt sich, daß die d-Komponente am schnellsten, die meso-Komponente am langsamsten absorbiert wird. Verss. mit weniger sauren Farbstoffen (Carboxyl anstatt Sulfosäure) ergeben, daß das d,l-Isomere schneller absorbiert wird als seine l-Komponente. (Die d-Komponente ließ sich nicht rein herstellen.)

Die aus Anilin u. β,γ-Dibrom-n-butan hergestellten isomeren Basen werden in alkoh. HNO₃ gel., das Nitrat des d,l-Diamins vom F. 170—175° (Zers.) über die freie Base in das Pikrat vom F. 136—137° übergeführt u. schließlich als d,l-Diphenyl-β,γ-diamino-n-butansulfat, C₁₀H₂₀N₂·H₂SO₄ (I), zur Analyse gebracht, aus A.,

Etwas besser waren die Ausbeuten, wenn an Stelle der freien Oxyaldehyde ihre Carbäthoxyderiv. zur Kondensation verwandt wurden. Auch *Ketone* reagieren analog mit Malonsäure; jedoch waren die Ausbeuten an ungesätt. Säuren (außer beim Aceton) gering.

Versuchsteil. Die Aldehyde wurden mit Malonsäure in Pyridinlsg. in Ggw. einiger Tropfen Piperidin unter Rückfluß erhitzt (1—6 Stdn., beim Zimtaldehyd 16 Stdn.); das Reaktionsprod. wurde in W. gegossen u. mit HCl angesäuert, worauf Krystallisation erfolgte. In einigen Fällen wurde das Reaktionsprod. aus der angesäuerten wss. Lsg. mit Ä. extrahiert. *Acetaldehyd*; das mit Ä. extrahierte Reaktionsprod. war Crotonsäure, F. 72°, Ausbeute 75%. — *Glyoxalsäure*; das aus W. krystallisierende Prod. war Fumarsäure, Ausbeute 1,8 g aus 10 g Aldehyd u. 10 g Malonsäure, aus dem Filtrat wurde mit Ä. Maleinsäure extrahiert, Ausbeute 2,8 g. — *Benzaldehyd* ergab Zimtsäure, Ausbeute 90%. — *p-Toluylaldehyd* ergab p-Methylzimtsäure, F. 198°, Ausbeute 87%. — *Furfurol* ergab Furfuracrylsäure, F. 140°, Ausbeute 70%. — o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd ergaben o-Nitrozimtsäure, F. 236°, Ausbeute 73%, bezw. m-Nitrozimtsäure, F. 196°, Ausbeute 90%, bezw. p-Nitrozimtsäure, F. 285°, Ausbeute 82%. — *Piperonal* ergab Piperonylacrylsäure, F. 232°, Ausbeute 76%. — *Anisaldehyd* ergab p-Methoxylimtsäure, F. 172°, Ausbeute 80%. — *p-Dimethylaminobenzaldehyd*; das Reaktionsprod. wurde in W. gegossen, mit Essigsäure angesäuert u. als p-Dimethylaminozimtsäure identifiziert, F. 216°, Ausbeute 65%. — *m-Brombenzaldehyd* ergab m-Bromzimtsäure, F. 178°, Ausbeute 83%. — *Salicylaldehyd*; nach dem Ansäuern mit HCl wurde der Aldehydüberschuß durch Wasserdampfdest. entfernt, das aus dem Rückstand krystallisierende Prod. erwies sich als o-Cumarsäure, F. 200°, Ausbeute 20%; durch Behandlung mit 85%ig. H₂SO₄ wurde hieraus Cumarin erhalten. — *Vanillin* (Carbäthoxyderiv.) ergab Ferulasäure, F. 168°, Ausbeute 12%. — *Protocatechualdehyd* (Dicarbäthoxyderiv.) ergab Kaffeesäure, F. 213°, Ausbeute 7%. — *Zimtaldehyd* ergab Cinnamylidenessigsäure, F. 165°, Ausbeute 60%; wurde nur zwei Stdn. erhitzt, war das Hauptreaktionsprod. Cinnamylidenmalonsäure, F. 208°, Ausbeute 70%; durch Kochen in Pyridinlsg. wird letztere quantitativ in die Monocarbonsäure übergeführt. — Bei den Rkk. zwischen Malonsäure u. Ketonen wurde das Reaktionsgemisch 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen u. danach 2 Stdn. erhitzt; der äth. Extrakt wurde mit Sodalsg. behandelt, von der wss. Schicht abgetrennt, mit Tierkohle behandelt, filtriert, getrocknet u. verdampft. *Aceton* ergab so β,β-Dimethylacrylsäure, F. 69°, Ausbeute 60%. — *Diäthylketon* ergab β,β-Diäthylacrylsäure, Kp. 218—220°, Ausbeute 35%. — *cyclo-Hexanon* ergab cyclo-Hexylidenessigsäure, Ausbeute bis 5%. (Quarterly Journ. Indian. Chem.-Soc. 1. 297—301. Imp. Coll. of Science & Technol. South Kensington, London.) ZANDER.

M. Gomberg und L. C. Anderson, 3¹,3²,3³-Trimethylaurin (o-Kresaurin) und 3¹,3²,3³-Trimethyl-N¹,N²,N³-triphenylpararosanilin (Triphenylros-o-toluidin). Die Kondensation zwischen o-Kresol u. CCl₄ verläuft analog der zwischen Phenol u. CCl₄ (vgl. GOMBERG u. SNOW, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 198; C. 1925. I. 1310). Das Hauptreaktionsprod. ist 3¹,3²,3³-Trimethyl-4¹,4²-dioxydiphenylchinomethan (3¹,3²,3³-Trimethylaurin, o-Kresaurin) (I), das in 4¹,4²,4³-Triarylamino-3¹,3²,3³-trimethyltriphenylcarbinolsalze übergeführt werden konnte. I erwies sich als ident. mit dem von BAINES u. DRIVER (Journ. Chem. Soc. London 123. 1214; C. 1923. III. 1270) dargestellten 3¹,3²,3³-Trimethylaurin, dessen Konst. von letztgenannten Autoren nicht bewiesen wurde. Die Konst. des von SPIERS (Journ. Chem. Soc. London 125. 450; C. 1924. I. 2255) durch die Diazork. aus Ros-o-toluidin (II) dargestellten o-Kresaurins ist nicht bewiesen, da die Konst. des von SPIERS als Ausgangsprod. benutzten handelsüblichen „Neu-Fuchsins“, welches sicher ein Gemisch verschiedener Verbb. darstellt, nicht feststeht; Vf. stellen jetzt fest, daß es als Hauptbestandteil die dem

o-Kresaurin entsprechende Triaminverb. enthält, wie SPIERS vermutete, da es in I überführbar ist. — Durch die Einw. von Anilin auf I u. II wurden blaue phenylierte Farbstoffe erhalten.



Versuchsteil. Kondensation von *o*-Kresol mit CCl_4 in Ggw. von Metallhaloiden. Als Kondensationsmittel eignen sich ZnCl_2 , AlCl_3 u. SnCl_4 sowohl bei gewöhnlichem Druck, als auch im Autoklaven. Mit ZnCl_2 verläuft die Kondensation wie beim Phenol (l. c.), mit AlCl_3 ist ein Überschuß an Kresol erforderlich, da dieses durch AlCl_3 teilweise zers. wird. Die wirksamste Temp. war mit ZnCl_2 , ca. 125° , mit AlCl_3 , ca. 100° , mit SnCl_4 (im Autoklaven) ca. 130° . An Reaktionsprodd. wurden isoliert: Di-*o*-kresolcarbonat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxybenzophenon u. *o*-Kresaurin. — 2,2'-Dimethyldiphenylcarbonat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{CO}_2$, in 4—5% Ausbeute bei der Kondensation mit ZnCl_2 erhalten; es bleibt nach der Extraktion des Reaktionsgemisches mit Natronlauge unl. u. wird aus dem unl. Rückstand durch Extraktion mit A. gewonnen, F. 60° . — 3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxybenzophenon, wurde als Gemisch mit *o*-Kresaurin erhalten, als das Reaktionsgemisch zur Entfernung von überschüssigem Kresol u. CCl_4 mit Wasserdampf dest. u. der zurückbleibende Teil mit verd. NH_3 behandelt wurde; der Nd. wurde von der ammoniakal., das Keton u. den Farbstoff enthaltenden Lsg. abfiltriert, u. diese beiden Verb. durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt. Nach dem Trocknen wird das Gemisch mit Ä. einige Stdn. stehen gelassen, worauf das Keton in Lsg. geht, hellrosafarbenes krystallin. Prod. aus verd. A., F. 240° ; bei 110° färbt es sich strohgelb. — Diacetylderiv., F. 102° . — SCHROETER (LIEBIGS Ann. 257. 74 [1890]) beschreibt die Darst. dieses Ketons durch Verschmelzen von *o*-Kresolbenzein mit NaOH ; bei Wiederholung dieses Vers. erhielten Vf. ein Prod. vom F. 138° (wie SCHROETER angibt), das sich aber als unrein erwies u. nach mehrmaligem Umkrystallisieren F. 163° hatte. Durch die Synthese aus Benzoylchlorid u. *o*-Kresol (in Ggw. von AlCl_3) wurde die Konst. dieser Verb. als 3-Methyl-4-oxybenzophenon, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, festgestellt; Acetylderiv. (aus beiden Darstst. ident.), F. 68° . — 3,3'-Dimethyl-4,4'-dimethoxybenzophenon, a) aus 3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxybenzophenon durch Methylierung, b) durch Einw. von 3-Methyl-4-methoxyphenyl-MgBr auf 3-Methyl-4-methoxybenzaldehyd u. Oxydation des so erhaltenen Hydrols mit KMnO_4 , F. 116° aus PAe.; Oxim, F. 137° . — *o*-Kresaurin, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (I), unl. Rückstand bei der Extraktion des Gemisches mit 3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxybenzophenon mit Ä. (vgl. weiter oben), kastanienbraune Krystalle aus Essigsäure, Methyl- oder Amylalkohol, unl. in W., A., Ä., Bzl., PAe., Chlf., ll. in NH_3 , Alkalien u. Erdalkalien, unl. in verd. Säuren, bildet aber Salze mit diesen. — Kondensation von *o*-Kresol mit Oxalsäure in Ggw. von H_2SO_4 . *o*-Kresol (1 Mol.) u. H_2SO_4 (0,6 Mol.) wurden 1 Stde. bei 100° verrührt (Überführung in 1-Oxy-2-methylbenzol-4-sulfonsäure) u. zu dem Gemisch im Verlaufe von 48 Stdn. wasserfreie Oxalsäure (0,7 Mol.) zugesetzt (Rühren); die Ausbeute an I betrug 39—42%. — Die Kondensation von Kalium-*o*-kresolat mit CCl_4 (vgl. BAINES u. DRIVER, l. c.) bei 105 — 110° ergab 7—11% Ausbeute an *o*-Kresaurin. — Darst. von *o*-Kresaurin aus *Ros-o-toluidin* (vgl. II). Ein Gemisch von 50 g 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 150 g *o*-Toluidinhydrochlorid, 100 g *o*-Toluidin, 10 g Eisenfeile u. 90 g *o*-Nitrotoluol wurde 2 Stdn. auf 150° erhitzt (Rühren), mit NaOH versetzt u. mit Wasserdampf dest. (Entfernung von überschüssigem Nitrotoluol u. Toluidin); der lufttrockene Rückstand wurde mit

viel 2%ig. Essigsäure behandelt (1 Stde. Rühren) u. mit Alkali gefällt, wobei 52 g Carbinol erhalten wurden. Durch Diazotierung u. Verkochung wurde o-Kresaurin in 18% Ausbeute erhalten. — Folgende Derivv. des o-Kresaurins wurden dargestellt: $3^1,3^2,3^3$ -Trimethyl-4¹,4²,4³-triacetoxytriphenylcarbinol, $C_{28}H_{28}O_7$, aus I durch Acetylierung, hellgelbes Öl, das beim Stehen krystallin wurde, F. 141° aus A. — $3^1,3^2,3^3$ -Trimethyl-4¹,4²,4³-trioxytriphenylmethan, $C_{22}H_{22}O_3$, aus I durch Red. mit Zinkstaub u. Eg. (15 Min. auf 80° erhitzen), durch Zusatz von k. W. gefällt, F. 200°, aus Bzl. u. PAe. — Triacetylderiv., F. 176°, aus A. — $3^1,3^2,3^3$ -Trimethyl-4¹,4²,4³-trimethoxytriphenylcarbinol, $C_{26}H_{26}O_4$, a) aus I durch Methylierung in der Kälte in Acetonlsg. mit Dimethylsulfat, farblose Krystalle aus Methylalkohol, A. oder PAe., F. 157°; b) aus 3,3'-Dimethyl-4,4'-dimethoxybenzophenon u. 3-Methyl-4-methoxyphenyl-MgBr in äth. Lsg. (30 Min. Wasserbad erhitzen). — $3^1,3^2,3^3$ -Trimethyl-4¹,4²,4³-trimethoxytriphenylmethylechlorid, $C_{26}H_{27}O_3Cl$, aus dem Trimethoxytriphenylcarbinol u. HCl in trockenem Bzl. (+ CaCl₂), farblose durchscheinende Krystalle, F. 164°. — $3^1,3^2,3^3$ -Trimethyl-4¹,4²,4³-trimethoxytriphenylmethylperoxyd, $[(CH_3)(CH_3)O \cdot C_6H_5]_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)(OCH_3)(CH_3)_3$, aus vorigem durch Einw. von Ag, die Lsg. des freien Radikals ist rot, in Ggw. von Luftsauerstoff erfolgt schnell Entfärbung zum Peroxyd, F. 161—162°. — $3^1,3^2,3^3$ -Trimethyl-4¹,4²,4³-tribenzyloxytriphenylcarbinol, aus I u. Benzylchlorid in wss. Acetonlsg. (+ NaOH) (8 Stdn. Rückfluß erhitzen), fast farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 182°. — Die Bromierung von I in Eg.-Lsg. ergab bei der Extraktion des Reaktionsprod. mit Methyläthylketon ein Dibromderiv., $C_{22}H_{18}O_3Br_2$, kastanienbraune Nadeln; der in Methyläthylketon unl. Rückstand war ein Tribromderiv. (vgl. SPIERS, l. c.). — Die Oxydation von I in alkal. Lsg. durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom ergab 3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxybenzophenon in 41% Ausbeute. — Salze des o-Kresaurins mit Mineralsäuren: Hydrochlorid, $C_{22}H_{20}O_3 \cdot HCl$, hellrot, enthält beim Umkrystallisieren aus Essigsäure 1 Mol. Lösungsm., das bei 15 mm u. 80° nach 2 Stdn. abgegeben wird. — Hydrobromid, $C_{22}H_{20}O_3 \cdot HBr$, hellrot, enthält ebenfalls 1 Mol. Essigsäure. — Saures Sulfat, $C_{22}H_{20}O_3 \cdot H_2SO_4$, hellrote Krystalle mit 2 Moll. Essigsäure. — Neutrales Sulfat, $(C_{22}H_{20}O_3)_2 \cdot H_2SO_4$, hellorangerote Krystalle. — Perchlorat, $C_{22}H_{20}O_3 \cdot HClO_4$, hellrote Krystalle mit 1 Mol. Essigsäure. — N^1, N^2, N^3 -Triphenyl-4¹,4²,4³-triamino- $3^1,3^2,3^3$ -trimethyltriphenylcarbinolchlorid (Triphenylos-o-toluidin), $C_{40}H_{34}N_3Cl$, a) aus I (3 g) u. Anilin (40 g) (in Ggw. von 3 g Stearinsäure 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzen), b) aus dem Trimethyläther von I u. Anilin (in Ggw. von Stearin- oder Benzoesäure, 2—3 Stdn.), c) aus II u. Anilin, Stearinsäure war katalyt. wirksamer als Benzoesäure, ll. in Nitrobenzol u. Chlf., wl. in A. u. Essigsäure, prakt. unl. in allen anderen organ. Lösungsm., bronzefarbene Krystalle aus Methylalkohol oder A., unl. in anorgan. Säuren außer konz. H_2SO_4 ; die Ausbeuten waren sehr verschieden, aus I mit Na-Acetat nur 10%, aus dem Trimethyläther in Ggw. von Stearinsäure 90%. — Das aus den Salzlsgg. mit Alkali gefällte Carbinol ist fast farblos, ll. in Ä. u. Bzl. — N^1, N^2, N^3 -Triphenyl-4¹,4²,4³-triamino- $3^1,3^2,3^3$ -trimethyltriphenylmethan, $C_{40}H_{34}N_3$, aus Triphenylos-o-toluidin durch Red. mit Zinkstaub in Eg.-Lsg., F. 178—180°. — α - u. β -Naphthylros-otoluidine, blaue Farbstoffe aus I durch Kondensation mit α - oder β -Naphthylamin (in Ggw. von Stearinsäure); mit p-Aminodiphenyl wurde ein grünblauer Farbstoff erhalten. — I eignet sich als Indicator zur titrimet. Best. von starken Säuren gegen starke Basen; die Farbänderung bei Titrationen von Basen gegen Säuren ist nicht so deutlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2022—33. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

ZANDER.

Rajendra Nath Sen, Nripendra Nath Sinha und Nripendra Nath Sarkar, Die Kondensation von Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Jodoform mit Resorcin und anderen ähnlichen aromatischen Oxyverbindungen. (Vgl. S. 187.) Die Rkk. von geschm. Resorcin, sowie einigen anderen aromat. Oxyverb. mit Chlf. oder CCl_4 (bei

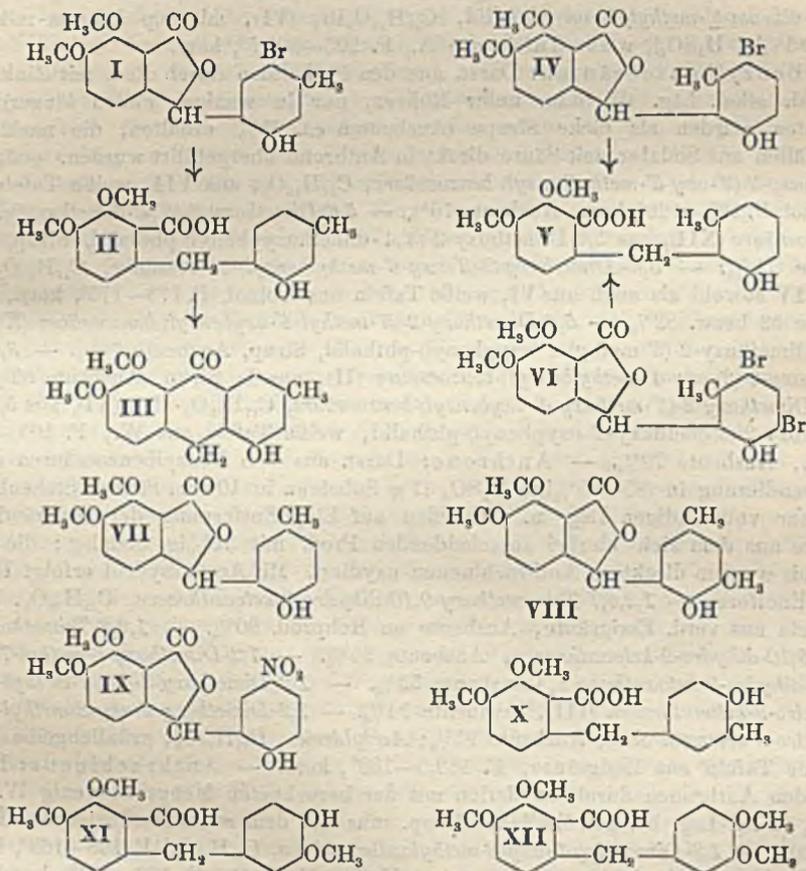
140—160° in Ggw. von $ZnCl_2$ ergaben Verb. vom Typ der Benzine. Bei der Kondensation mit Chlf. wird das leuko-Kondensationsprod. anscheinend durch Luft-sauerstoff zum Carbinol oxydiert. Die Kondensationen mit Jodoform wurden bei 160—180° vorgenommen. Die Kondensationsprodd. aus Pyrogallol mit Chlf. oder Jodoform waren ident. u. nicht fluorescierend. Das Kondensationsprod. aus Hydrochinon u. Jodoform fluoresciert in alkal. Lsg. schwach blau, in verd. alkoh. Lsg. lebhaft grün.

Versuchsteil. *Resorcin-o,p-dioxybenzein*, $C_{10}H_{12}O_6$; zu 5 g geschm. Resorcin wurden im Verlauf von 15 Min. 5—6 ccm Chlf. tropfenweise zugesetzt (Rückfluß), nach Zusatz von 2 g geschm. $ZnCl_2$ wurde 3—4 Stdn. auf 180—200° erhitzt, in NaOH gel. u. mit HCl wieder gefällt, orangefelbes Pulver aus A., F. über 290°, unl. in Bzl. u. Ä., Lsg. in Alkali ist rot u. fluoresciert grün; färbt Wolle u. Seide orange. Dasselbe Benzein wurde auch mit Jodoform (3—4 Stdn. bei 160—180°) u. CCl_4 erhalten. — *Tetrabromverb.*, $C_{10}H_6O_6Br_4$, färbt Wolle u. Seide rot. — *Pyrogallol-o,m,p-trioxybenzein*, $C_{10}H_{12}O_8$, aus Pyrogallol u. Chlf., schwarzes Prod., F. über 250°, l. in A., wl. in Aceton, unl. in Bzl. u. Ä.; Lsg. in Alkali fluoresciert nicht. Dasselbe Benzein wurde auch mit Jodoform erhalten. — *Hydrochinon-o,m'-dioxybenzein*, $C_{10}H_{12}O_6$, aus Hydrochinon u. Jodoform, F. über 250°, l. in Alkalien mit roter Farbe u. schwach blauer Fluorescenz, ll. in A. u. Aceton (grüne Fluorescenz), unl. in Ä. u. Bzl. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 303—6. Presidency Coll., Calcutta.)

ZANDER.

R. A. Jacobson und Roger Adams, *Polyoxy- und Polyoxymethylanthrachinone*. VI. *Synthese aus Opiansäure und Phenolen oder Kresolen*. (V. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 283; C. 1925. I. 1495.) Die Kondensation der Opiansäure mit p-substituierten Phenolen ergab *Phthalide*; diese Rk. ist demnach (vgl. V. Mitt.) allgemein anwendbar. Die Kondensation erfolgt im Phenol in o-Stellung zum Hydroxyl. Durch Red. gelangt man von den Phthaliden zu den entsprechenden Benzylbenzoesäuren; Halogen in o- oder p-Stellung zum Hydroxyl wird gleichzeitig red. Durch Kondensation der Benzylbenzoesäuren wurden *Anthrone* dargestellt, aus denen durch Oxydation *Anthrachinone* gewonnen wurden; letztere ergaben bei der Entmethylierung die entsprechenden Polyoxy- bzw. Polyoxymethylanthrachinone. Die von BISTRZYCKI (Helv. chim. Acta 3. 369; C. 1920. III. 385) dargestellten Phthalide ließen sich ebenso zu Benzylbenzoesäuren red., die analog weiter verarbeitet wurden. Die Kondensation der Opiansäure mit *p-Brom-m-kresol* ergab zwei Verb. (I u. IV), die leicht zu unterscheiden waren, da nach der Red. zu den entsprechenden Benzylbenzoesäuren (II u. V) (gleichzeitige Elimination des Br) nur eine zum Anthron (III) kondensiert werden konnte. Die Konst. von IV wurde dadurch bewiesen, daß Opiansäure mit *o,p-Dibrom-m-kresol* zu VI kondensiert wurde; die Vereinigung beider Moll. muß zwischen der Methyl- u. der Hydroxylgruppe erfolgen; die Red. von VI ergab dieselbe Benzylbenzoesäure (V), die auch aus IV erhalten war. Bei allen Redd. wurde Halogen quantitativ eliminiert. — Durch Kondensation der Opiansäure mit *p-Kresol* wurde VII, mit *o,p-Xylenol* wurde VIII, mit *p-Nitrophenol* wurde IX erhalten; demnach erfolgt die Kondensation auch bei Phenolen, die andere Gruppen als Halogen in p-Stellung des Hydroxyls besitzen, in o-Stellung zum Hydroxyl. — Die von BISTRZYCKI vergeblich versuchte Red. der Phthalide aus Opiansäure mit *o-Kresol*, *Guajacol* u. *Veratrol* gelang unter den von den Vff. angewandten Bedingungen glatt, wobei die entsprechenden Benzylbenzoesäuren X, XI u. XII erhalten wurden. Die Redd. wurden mit Zinkstaub u. Alkali unter gutem mechan. Rühren ausgeführt. Die Ausbeuten waren in allen Fällen gut. Die Benzylbenzoesäuren wurden zunächst durch Lsg. in Soda u. Ausfällung mit Säure gereinigt; die so erhaltenen Sirupe wurden im allgemeinen beim Stehen fest. — Die Anthrone wurden in den meisten Fällen durch Einw. von

95%ig. H_2SO_4 auf die Benzylbenzoesäuren dargestellt; in den Fällen, wo mit 95%ig. H_2SO_4 Sulfierung eintrat, wurde mit 85%ig. H_2SO_4 gearbeitet. Die Ausbeuten waren zufriedenstellend, außer bei II, wo nur 14% Anthron erhalten wurden. Da die Rohanthrone schwer zu reinigen waren, wurden sie meistens sofort zu Anthrachinonen oxydiert, die sich in allen Fällen umkristallisieren ließen. Die Ausbeuten an Anthrachinon betragen 42—85% (in einem Falle nur 28%). Die Entmethylierungen wurden mit HBr in Eg. vorgenommen, wobei die Oxyanthrachinone in guten Ausbeuten erhalten wurden.



Versuchsteil. Phthalide: Darst. aus *Opiansäure* u. Phenolen in Ggw. von (73—95%ig.) H_2SO_4 ; das erstarrende Reaktionsgemisch wird mit W. versetzt, der körnige Nd. filtriert, gewaschen u. aus A., Methylalkohol oder Essigsäure umkristallisiert. In einigen Fällen war die Ausbeute an gereinigtem Phthalid gering, in den meisten Fällen betrug sie 50—70%. Dargestellt wurden: 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-5'-methylphenyl)-phthalid, $C_{17}H_{16}O_5$ (VII), aus *Opiansäure* u. p-Kresol (+ 73%ig. H_2SO_4), weiße Nadeln aus Toluol, F. 181,5—183°, korr. — 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-3',5'-dimethylphenyl)-phthalid, $C_{18}H_{18}O_5$ (VIII), mit 4-Oxy-1,3-dimethylbenzol (+ 73%ig. H_2SO_4), weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 170—171°, korr. — 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-5'-nitrophenyl)-phthalid, $C_{18}H_{13}O_5N$ (IX), mit p-Nitrophenol (+ 95%ig. H_2SO_4), weiße Nadeln aus Essigsäure, F. 269—270°, korr. — 5,6-Dimethoxy-2-(3',4'-dimethoxyphenyl)-phthalid, mit Veratrol (+ 73%ig. H_2SO_4), weiße Tafeln aus A., F. 122—123°.

korr. — 5,6-Dimethoxy-2-(3'-methoxy-4'-oxyphenyl)-phthalid, mit Guajacol (+ 73%₀ig. H₂SO₄), weiße Nadeln aus A., F. 171—172°, korr. — 5,6-Dimethoxy-2-(3'-methyl-4'-oxyphenyl)-phthalid, mit o-Kresol (+ 73%₀ig. H₂SO₄), weiße Tafeln aus A., F. 185 bis 186°, korr. — 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-4'-methyl-5'-bromphenyl)-phthalid, C₁₇H₁₅O₅Br (I), mit p-Brom-m-kresol (+ 85%₀ig. H₂SO₄), weiße Tafeln oder Nadeln aus Essigsäure, F. 180—181°, korr.; daneben entsteht in gleicher Rk. 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-5'-brom-6'-methylphenyl)-phthalid, C₁₇H₁₅O₅Br (IV), weiße Tafeln aus Essigsäure, F. 270—271°, korr., nach vorherigem Sintern bei 265°. — 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-3',5'-dibrom-6'-methylphenyl)-phthalid, C₁₇H₁₄O₅Br₂ (VI), mit o,p-Dibrom-m-kresol (+ 85%₀ig. H₂SO₄), weiße Tafeln aus A., F. 205—205,5°, korr.

Benzyldenbenzoesäuren: Darst. aus den Phthaliden durch Red. mit Zinkstaub in sd. alkal. Lsg. (15 Stdn. unter Rühren, nur in wenigen Fällen länger); die meisten wurden als dicke Sirupe (Ausbeuten ca. 75%) erhalten, die nach dem Umfällen aus Sodalsg. mit Säure direkt in Anthrone übergeführt wurden. — 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-5'-methylbenzyl)-benzoesäure, C₁₇H₁₈O₅, aus VII, weiße Tafeln aus Toluol, F. 125—126°, korr., Ausbeute 79%. — 5,6-Dimethoxy-2-(3',4'-dimethoxybenzyl)-benzoesäure (XII), aus 5,6-Dimethoxy-2-(3',4'-dimethoxyphenyl)-phthalid, Sirup, Ausbeute 71%. — 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-6'-methylbenzyl)-benzoesäure, C₁₇H₁₈O₅ (V), aus IV sowohl als auch aus VI, weiße Tafeln aus Toluol, F. 173—175°, korr., Ausbeute 62 bzw. 82%. — 5,6-Dimethoxy-2-(3'-methyl-4'-oxybenzyl)-benzoesäure (X), aus 5,6-Dimethoxy-2-(3'-methyl-4'-oxyphenyl)-phthalid, Sirup, Ausbeute 76%. — 5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-4'-methylbenzyl)-benzoesäure (II), aus I, Sirup, Ausbeute 83%. — 5,6-Dimethoxy-2-(3'-methoxy-4'-oxybenzyl)-benzoesäure, C₁₇H₁₈O₆·H₂O (XI), aus 5,6-Dimethoxy-2-(3'-methoxy-4'-oxyphenyl)-phthalid, weiße Tafeln aus W., F. 105—106°, korr., Ausbeute 79%. — Anthrone: Darst. aus den Benzyldenbenzoesäuren durch Suspendierung in (85—95%₀ig.) H₂SO₄ (1 g Substanz in 10 ccm Säure), Stehenlassen bis zur vollständigen Lsg. u. Ausgießen auf Eis, Entfernung der unveränderten Säure aus dem sich hierbei ausscheidenden Prod. mit 10%₀ig. Sodalsg.; die Rohprodd. wurden direkt zu Anthrachinonen oxydiert. Mit Acetanhydrid erfolgt Rk. in der Enolform. — 1,2,6,7-Tetramethoxy-9,10-dihydro-9-ketoanthracen, C₁₈H₁₈O₆, gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, Ausbeute an Rohprod. 80%. — 1,2,6-Trimethoxy-7-oxy-9,10-dihydro-9-ketoanthracen, Ausbeute 95%. — 1,2-Dimethoxy-6-methyl-7-oxy-9,10-dihydro-9-ketoanthracen, Ausbeute 52%. — 1,2-Dimethoxy-5-oxy-7-methyl-9,10-dihydro-9-ketoanthracen (III), Ausbeute 14%. — 1,2-Dimethoxy-5-oxy-8-methyl-9,10-dihydro-9-ketoanthracen, Ausbeute 95%; Acetylderiv., C₂₂H₂₀O₆, grünlichgelbe hexagonale Tafeln aus Essigsäure, F. 188,5—189°, korr. — Anthrachinone: Darst. aus den Anthronen durch Oxydation mit der berechneten Menge in wenig W. gel. CrO₃ in Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. (nur bei dem zuerst beschriebenen Deriv. bei 50°). — 1,2-Dimethoxy-5-oxy-8-methylanthrachinon, C₁₇H₁₄O₆, F. 168—169°, korr., aus Essigester, Ausbeute 42%. — Acetylderiv., C₁₈H₁₆O₆, F. 173—174°, korr., aus A. — 1,2-Dimethoxy-5-oxy-7-methylanthrachinon, C₁₇H₁₄O₆, F. 231,5—232,5°, korr., aus Essigester, Ausbeute 28%. — 1,2,6-Trimethoxy-7-oxyanthrachinon, C₁₇H₁₄O₆, F. 269—270°, korr., aus Essigsäure, Ausbeute 55%. — 1,2-Dimethoxy-6-methyl-7-oxyanthrachinon, C₁₇H₁₄O₆, F. ca. 310°, korr. (Verfärbung von 285° an), aus Essigsäure, Ausbeute 55%. — 1,2,6,7-Tetramethoxyanthrachinon, F. 244—245°, korr., aus Essigsäure, Ausbeute 85%. — Die Entmethylierung der Methoxyanthrachinone zu Oxyanthrachinonen wurde durch 12-std. Kochen mit Eg. u. konz. wss. HBr (D. 1,48) vorgenommen; wegen der geringen Löslichkeit können jedesmal nur kleine Mengen verarbeitet werden. — 1,2,5-Trioxo-8-methylanthrachinon, C₁₆H₁₀O₆, rote Nadeln aus Essigsäure, F. 301°, korr. (Zers. von 290° an), Ausbeute 85%. — Triacetylderiv., C₂₂H₁₈O₆, hellgelbe Nadeln aus A., F. 204—205°, korr. — 1,2,6,7-Tetraoxyanthrachinon, C₁₄H₈O₆, orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 330°, korr., Aus-

beute 69%. — *Tetraacetylderiv.*, $C_{22}H_{16}O_{10}$, hellgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 239 bis 241°, korr. — *1,2,7-Trioxo-6-methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_3$, orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 330°, korr., Ausbeute 70%. — *Triacetylderiv.*, $C_{21}H_{16}O_8$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 232–233°, korr. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2011 bis 2018.) ZANDER.

A. Pieroni und Dino Nocentini, Jodierte Pyrrolderivate und ihr Verhalten gegen Salpetersäure. Einige jodierte Pyrrolderiv. wurden nach folgender allgemeiner Methode dargestellt: Das Ausgangsmaterial (im allgemeinen die dem darzustellenden Jodderiv. entsprechende Dicarbonsäure) wurde unter Erwärmen in einem großen Überschuß einer konz. Sodalsg. gel.; nach dem Abkühlen wurde die berechnete Menge n. Jodlsg. (in KJ) allmählich zugesetzt. Die monojodierten Säuren blieben in Lsg., während die dijodierten Deriv. sich abschieden. Bei der Umkrystallisation verändern sich die Monojodcarbonsäuren leicht, indem sie CO_2 abspalten; die Reinigung erfolgt am besten durch Lösen in Alkali u. Füllen mit H_2SO_4 . Die im N substituierten Jodpyrrole sind stabiler, während sich wieder die Jodderiv. des Acetylpyrrols leichter zers. — Durch Einw. von HNO_3 erlitten die dargestellten Jodpyrrole folgende Veränderungen: Bei einigen wurde J eliminiert, wobei gleichzeitig die NO_2 -Gruppe an die Stelle von J trat; daneben erfolgte in einigen Fällen auch Ersatz der Carboxylgruppe durch NO_2 . So ergab die Nitrierung der N-Phenyl- α, α' -dimethyl- β -jodpyrrol- β' -carbonsäure eine Dinitroverb., das N-Phenyl- α, α' -dimethyl- β, β' -dinitropyrrrol; dieselbe Dinitroverb. wurde auch aus der N-Phenyl- α, α' -dimethylpyrrol- β, β' -dicarbonsäure erhalten. Unter anderen Versuchsbedingungen wurden Nitroderiv. von Pyrrolcarbonsäuren erhalten.

Versuchsteil. α, β' -Dimethyl- α', β -dijodpyrrol, $C_6H_7J_2N$, aus α, β' -Dimethylpyrrol- α', β -dicarbonsäure u. n. Jodlsg. (in alkal. Lsg.), zers. sich bei 65°, läßt sich aus Ä. umkrystallisieren, bei höherem Erhitzen erfolgt Zers. — α, β' -Dimethyl- α' -jodpyrrol- β -carbonsäureäthylester, $C_6H_{12}O_2NJ$, aus α, β' -Dimethylpyrrol- β -carbonsäureäthylester, rosa Nadeln aus Methylalkohol (durch Wasserzusatz gefällt), F. 148°. — α, α' -Dimethyl- β, β' -dijodpyrrol, $C_6H_7J_2N$, aus α, α' -Dimethylpyrrol- β, β' -dicarbonsäure, rote Krystalle, F. 134°; aus dem entsprechenden Diäthylester war die Ausbeute geringer, da der Ester weniger l. in Alkali ist; bei der Einw. von HNO_3 auf die in Essigsäure gel. Dijodverb. wurden keine definierten Verb. erhalten. — α, α' -Dimethyl- β -jodpyrrol- β' -carbonsäure, $C_7H_8O_2NJ_2$, aus α, α' -Dimethylpyrrol- β, β' -dicarbonsäure, F. 162° (Zers.), aus verd. Methylalkohol. Durch Einw. von HNO_3 wurde eine Verb. vom F. 125° erhalten, Nadeln aus A. — Die α, α' -Dimethylpyrrol- β, β' -dicarbonsäure u. ihr Diäthylester reagierten ebenfalls mit HNO_3 , wobei Verb. vom F. 115° bzw. 167–168° erhalten wurden. — N-Phenyl- α, α' -dimethyl- β, β' -dijodpyrrol, $C_{12}H_{11}NJ_2$, aus N-Phenyl- α, α' -dimethylpyrrol- β, β' -dicarbonsäure, F. 115° aus Methylalkohol, reagiert nicht mit Mg; bei Einw. von HNO_3 wurde ein rotes amorphes Pulver erhalten. — N-Phenyl- α, α' -dimethyl- β -jodpyrrol- β' -carbonsäure, $C_{13}H_{12}NO_3J$, aus N-Phenyl- α, α' -dimethylpyrrol- β, β' -dicarbonsäure, weiße Krystalle aus Methylalkohol, enthielt noch Beimengungen der Dijodverb., die durch Umfüllen aus Alkali durch Säure entfernt wurden, F. 190° (Zers.); beim Umkrystallisieren aus h. Bzl. oder A. verändert es sich vollständig. Ag-Salz, Zers. bei 192°. — N-Phenyl- α, α' -dimethyl- β, β' -dinitropyrrrol, $C_{12}H_{11}N_3O_4$, aus vorigem durch Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,48), gelbliche Nadeln aus A., F. 205°; dieselbe Verb. wurde auch aus N-Phenyl- α, α' -dimethylpyrrol- β, β' -dicarbonsäure durch Nitrierung erhalten. — Dijod- α -acetylpyrrol, $C_8H_8NOJ_2$, u. Trijod- α -acetylpyrrol, $C_8H_7ONJ_3$, aus α -Acetylpyrrol durch Jodierung, F. 168° bzw. F. 202°, das Trijodderiv. ist weniger l. in A.; beide verändern sich schnell an der Luft. Das Dijodderiv. geht mit überschüssigem Jod in die Trijodverb. über. Durch Einw. von HNO_3 wurde eine noch Jod enthaltende Verb. vom Zers.-Punkt 225° erhalten.

Durch Einw. von $\text{NH}_2\text{-OH}$ auf das Trijodderiv. wurde eine jodhaltige Verb. vom F. 172° (Zers.) erhalten, die in benzol. Lsg. beim Erhitzen J abgab. (Gazz. chim. ital. 55. 348—61. Florenz, Univ.) ZANDER.

A. Korczynski und L. Kierzek, *Über die Katalysatoren für die Indolsynthese nach Fischer*. Die Indolsynthese nach FISCHER läßt sich mit Hilfe verschiedener Katalysatoren (Metalle: Ni, Co, Cu; Chloride: NiCl_2 , CoCl_2 , CrCl_2 u. UCl_4) durchführen. Da sich Phenylhydrazin bei 150° in Ggw. von kleinen Mengen der angeführten Katalysatoren zers., wurden hauptsächlich die Phenylhydrazone untersucht. Die Ausbeute an α,β -Dimethylindol ist mit NiCl_2 als Katalysator etwas besser als mit ZnCl_2 oder CuCl . Die p-Halogenphenylhydrazone bilden keine Indole, sondern erleiden eine tiefgehende Zers. Alkyl- u. Alkyloxygruppen beeinträchtigen die Indolbildung nicht. Zur Isolierung der Indole wurden sie manchmal in die Pikrate übergeführt; jedoch bilden einige Indole instabile Pikrate, von diesen wurden die Pikrylderivv. (mit Pikrylchlorid) dargestellt.

Versuchsteil. *Phenylhydrazin* wurde mit wasserfreien Salzen, NiCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2 , oder pulverisierten Metallen, Cu, Fe, Ni, Co, Zn, Al, W, Ti, U, Mo (1% der angewandten Phenylhydrazinmenge) auf $150\text{--}170^\circ$ erhitzt, wobei Zers. unter B. von NH_3 , Bzl. u. Anilin eintrat. — Die Zers. der *Phenylhydrazone des Acetophenons*, des *Propionaldehyds* u. des *Methyläthylketons* (je 5 g) wurde in Ggw. von wasserfreiem NiCl_2 (0,1 g) vorgenommen (Temp. bis 230° ansteigend), wobei *2-Phenylindol*, *2-Methylindol* u. *2,3-Dimethylindol* erhalten wurden. Letzteres wurde in 65% Ausbeute erhalten; mit Metallen wurden folgende Ausbeuten an 2,3-Dimethylindol erhalten: Ni 60%, Co 55%, Cu 62%; die Ausbeuten an α -Methyl- u. α -Phenylindol betragen mit denselben Metallen ca. 60%. — *Pikryl-2-methylindol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_3$, aus α -Methylindol u. Pikrylchlorid (+ Na_2CO_3) (erhitzen, danach 12 Stdn. stehen lassen), rote Nadeln aus A., F. 110° . — *Isomere Pikrylverb.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_3$, aus den Mutterlaugen der vorigen Rk., rote Nadeln, F. 225° . — *Pikryl-2,3-dimethylindol*, rote Nadeln aus Aceton, F. $133\text{--}134^\circ$. — *Phenylhydrazon des p-Methoxyacetophenons*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, schwach gelbliche Blättchen aus A. oder Lg., F. 142° , leicht zersetzlich. — *2-p-Methoxyphenylindol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus vorigem (9 g) durch Erhitzen mit NiCl_2 (0,1 g) auf $230\text{--}240^\circ$ ($\frac{1}{2}$ Stde.), Nadeln aus Bzl., F. $228\text{--}229^\circ$, ll. in A. u. Ä. — *p-Bromphenylhydrazon des p-Methoxyacetophenons*, fast farblose Plättchen aus A., F. 154° ; zers. sich vollkommen beim Erhitzen mit NiCl_2 bei $154\text{--}160^\circ$. — *p-Methoxyphenylhydrazon des Acetophenons*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, goldgelbes Öl, $\text{Kp}_{16\text{--}20}$ 180 bis 190° , erstarrt beim Abkühlen, F. $63\text{--}64^\circ$, zers. sich unter der Einw. von Licht u. Luft. — *2-Phenyl-5-methoxyindol*, aus vorigem mit NiCl_2 . — *p-Methoxyphenylhydrazon des p-Methoxyacetophenons*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, leuchtende gelbe Plättchen aus A., F. $162\text{--}163^\circ$, sehr empfindlich gegen Licht u. Luft. — *2-p-Methoxyphenyl-5-methoxyindol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus vorigem (+ NiCl_2 , 40 Min. $170\text{--}220^\circ$), gelbliche Lamellen aus Bzl., F. $213\text{--}214^\circ$ (Braunfärbung von 204° an). — *2-p-Oxyphenylindol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus dem Phenylhydrazon des p-Oxyacetophenons (+ NiCl_2 , 240°), gelbliche Lamellen aus Ä., F. 70° . — *Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$* , aus vorigem u. Diphenylharnstoffchlorid (2 Stdn. in wasserfreiem Pyridin kochen), gelb, amorph, F. 65° . — *β -Pentylindol*, aus Önantholphenylhydrazon (+ NiCl_2 , 30 Min. auf $220\text{--}230^\circ$ erhitzen), war in der Fraktion Kp_{18} $185\text{--}250^\circ$ enthalten, daneben entstand Anilin. — *Pikrat*, rote Nadeln aus Bzl. u. Lg., F. $91\text{--}92^\circ$. — *p-Bromphenylhydrazon des p-Oxydibromacetophenons*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Br}_3$, aus dem p-Oxydibromacetophenon von NENCKI u. STÖBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1770 [1897]), gelbliche Plättchen, F. 180° , wird durch Licht u. Luft nicht sichtbar verändert; Erhitzen mit Ni verursacht vollständige Zers. (Gazz. chim. ital. 55. 361—69. Roczniki Chemji 5. 23 bis 32. Poznan, Univ.) ZANDER.

K. v. Auwers, L. v. Sass und W. Wittekindt, *Weitere Untersuchungen über Tetrahydroindazole*. Zur Prüfung der Frage, ob die von v. AUWERS, BUSCHMANN u. HEIDENREICH (LIEBIGS Ann. 435. 277; C. 1924. I. 2132) am Tetrahydroindazol u. seinem 7-Methylderiv. gemachten Beobachtungen allgemeine Gültigkeit besitzen, haben Vf., ausgehend vom 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclo-hexanon-(4) (I) u. 1,3-Dimethyl-4-oxymethylen-cyclo-hexanon-(5) (II), das 5-Methyl- (III) u. 4,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol (IV) untersucht. — I u. II liefern mit 1 Mol. Semicarbazid keine Semicarbazone, sondern wie die Stammsubstanz sofort die *Tetrahydroindazolcarbonamide*, woraus im Zusammenhang mit den l. c. gemachten Erfahrungen folgt, daß nur zum CO o-ständiges CH₃ den Ringschluß zu hemmen vermag. Die Carbonamide treten wieder in zwei Formen auf, von denen die tiefer schm. labile beim Erhitzen für sich, mit H₂SO₄ in A. oder mit Eg. in die höher schm. stabile übergeht u. daher die Erscheinung des doppelten F. zeigt. Mit überschüssigem Semicarbazid geben I u. II *Disemicarbazone* (auch mit doppelten FF.), aus denen gleichfalls die Carbonamide gewonnen werden können. Schließlich entstehen diese auch aus den *Semicarbazonen der Benzoate* von I u. II durch Abspaltung von Benzoesäure, folglich müssen zum mindesten die labilen Formen 2-Derivv. sein. Ob die beiden Formen nur räumlich oder strukturell verschieden sind, bleibt eine offene Frage. — Gegen Phenylhydrazin u. seine Salze verhält sich I im wesentlichen wie die Stammsubstanz, doch ist der Unterschied in der Wrkg. der freien Base u. des Chlorhydrats hier noch größer, indem mit ersterer nur das 2-Phenylderiv., mit letzterem nur das 1-Phenylderiv. von III entsteht. Bei II fällt das *Phenylhydrazon des Benzoats* insofern auf, als es, trocken ganz beständig, in Lsg., z. B. in Bzl., in ganz kurzer Zeit unter Abspaltung von Benzoesäure in das 2-Phenylderiv. von IV übergeht. Es liefert, ebenso wie II selbst, mit freiem Phenylhydrazin das *Diphenylhydrazon* von II, das bisher erste Beispiel dieser Art. Von Säuren wird dieses in ein Gemisch beider Phenylderivv. übergeführt; ein solches — nicht, wie sonst, reines 1-Deriv. — bildet sich auch aus II mit Phenylhydrazinchlorhydrat, u. zwar nimmt die Menge des 1-Deriv. bei steigender Temp. zu (bei 0° 1:1, bei 100° 9:1). Beide Phenylderivv. sind schwache Basen, sie geben keine Pikrate, wohl aber Perchlorate. — Bei der Benzylierung von III wurde nur 2-Deriv. erhalten, aus I u. Benzylhydrazinchlorhydrat ein Gemisch beider Derivv., doch konnte das 1-Deriv. nicht rein isoliert werden. Bei IV besteht mehr Neigung zur B. des 1-Deriv., denn dieses wird neben dem 2-Deriv. auch mit Benzylchlorid bei 200° erhalten, während dieses Verf. bisher nur 2-Benzylderivv. geliefert hat. Die Verteilung der Formeln auf die beiden Isomeren ist hier übrigens nicht gesichert. Beide sind schwache Basen. — III gibt mit C₂H₅Br im Rohr bei 100° wie gewöhnlich nur 2-Deriv., in Ggw. von C₂H₅ONa daneben auch 1-Deriv. (Verhältnis 4:1), IV dagegen ohne u. mit Alkali Gemische beider Isomeren. Um für die Zuweisung der Formeln einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde der *N-Carbonsäureäthylester* von IV dargestellt u. aus demselben CO₂ eliminiert. Es entstand das Äthylderiv. mit dem höher schm. Pikrat, u. da der analoge *N-Carbonsäuremethylester* zweifellos das 2-Methylderiv. (vgl. unten) liefert, so ist auch die Struktur des Äthylderiv. als gesichert anzusehen. Die Äthylderivv. sind stärker bas. als die Benzylderivv. — Von den Methylderivv. von III konnte nur das 2-Deriv. aus dem Benzoat von I rein erhalten werden, da die nach den anderen Verff. entstehenden Gemische nicht trennbar waren. Bei IV erhält man nach den üblichen Verff., u. zwar auch nach dem Benzoatverf., gleich ob man mit Methylhydrazinacetat in Eg. oder mit freiem Methylhydrazin in A.-Ä. arbeitet, Gemische beider Isomeren, u. zwar auffallenderweise — den FF. der Pikrate nach — überwiegend 1-Deriv. Der N-Carbonsäuremethylester gibt zwar hauptsächlich die Base mit dem höher schm. Pikrat, aber bei der Zers. dieser Ester entstehen erfahrungsgemäß nicht selten beide Isomeren,

wobei das 1-Deriv. sogar überwiegen kann. Daher wurde das Benzoat von II mit α -Methylsemicarbazid kondensiert, aber auch dabei bildet sich fast nur die Base mit dem tiefer schm. Pikrat. Erfolgreich war schließlich die Kondensation des Methyläthers von II mit α -Methylsemicarbazid, die über das nicht ganz rein erhaltene Methylsemicarbazon zu der Base mit dem höher schm. Pikrat führt. Diese ist also das 2-Methylderiv., u. die Regel von den FF. der Pikrate trifft auch hier zu. Das unerwartete Auftreten von 1-Methylderiv. bei den obigen Rkk. beruht wahrscheinlich auf einer Verschiebung des CH_3 ; daß diese nur bei den Kondensationen des Benzoats, nicht aber des Methyläthers eintritt, deutet auf ster. Einflüsse hin.

Aus den bisherigen Verss. mit dem Oxymethylen-cyclo-hexanon u. seinen Methylderiv. folgt, daß ein zum CO p-ständiges CH_3 keinen Einfluß auf die Umsetzungen der Stammsubstanz ausübt. Ein o-ständiges CH_3 läßt ausschließlich 2-Alkylhydroindazole entstehen (l. c.), während zwei m-ständige CH_3 die B. von 1-Deriv. begünstigen. Bei den Phenylderiv. sind die Unterschiede nicht so scharf. Wahrscheinlich spielen sowohl räumliche Verhältnisse wie ungleiche Valenzverteilung eine Rolle. Vf. sind der Ansicht, daß der Einfluß der Substituenten nicht darin besteht, daß bald die CO-, bald die CHO- bzw. $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe oder mehrere zugleich mit dem Hydrazin reagieren, sondern in der nachträglichen Verschiebung des am N haftenden Restes, falls das primär gebildete Indazol ein ungünstiges Gebilde darstellt. Doch kann eine solche Wanderung nur während des Bildungsprozesses eintreten (vgl. v. AUWERS u. NIEMEYER, vorst. Ref.). Die Frage ist von besonderem Interesse für die Beurteilung der Isomerie der Carbonamide (vgl. v. AUWERS u. DANIEL, vorst. Ref.). — Über die spektrochem. Konstanten von III u. Deriv. vgl. v. AUWERS u. KOHLHAAS (LIEBIGS Ann. 437. 56; C. 1924. II. 2257).

Versuche. 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclo-hexanon-(4) (I), Kp._{75} 108—109°. Verwandelt sich unter Luftabschluß langsam in eine dickfl. schwarze M. — Benzoat, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Nadeln aus Schwebzbn., F. 96—97°, ll. in Ä., zl. in A., wl. in Bzn. — 1,3-Dimethyl-4-oxymethylen-cyclo-hexanon-(5) (II), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$, gelbliches Öl, Kp._{10} 92°, $D_4^{16.5}$ 1,0221, $n_D^{16.5} = 1,49208$, $n_D^{16.5} = 1,52658$, E_Σ für $\alpha = +0,87$, für $\gamma - \alpha = +113^\circ/10$, sehr haltbar. — Benzoat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Prismen oder rhomb. Tafeln aus mäßig w. A. oder Lg., F. 87—88°. — 5-Methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol-2-carbonamid, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Mit Semicarbazidacetat in verd. A. bei 0° entstehen beide Formen (labil: stabil = 3:1), mit Semicarbazidchlorhydrat nur die labile Form. FF. 158° u. ca. 170°, beide fast unl. in W., wl. in Ä., zl. in A., CH_3OH , ll. in Bzl. — Semicarbazon des 1-Methyl-3-benzoyloxymethylen-cyclo-hexanons-(4), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 188—193° (nach Art des Erhitzens), wl. in A., Ä., Aceton, zl. in Bzl. Gibt mit h. Eg. das stabile, mit A. + konz. HCl das labile Carbonamid. — Disemicarbazon des 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclo-hexanons-(4), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_6$, F. 206°, nach Wiedererstarren 230—235° (Zers.). — Anilid des 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclo-hexanons-(4), $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$. Mit Anilin in CH_3OH + Essigsäure. Tafeln aus A., F. 150,5—151,5°, ll. in Bzl., zl. in A., wl. in Ä. Oxim, F. 130—131°. — 4,6-Dimethyltetrahydroindazol-2-carbonamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Mit Semicarbazidacetat bei Zimmertemp. entsteht nur die labile Form, F. 133—134°, nach Wiedererstarren 148—149°, unl. in W., wl. in A., Bzl., ll. in Ä., Aceton, Chlf. Mit Semicarbazidchlorhydrat erhält man daneben auch die stabile Form, F. 151—152°. — Semicarbazon des 1,3-Dimethyl-4-benzoyloxymethylen-cyclo-hexanons-(5), $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$, aus CH_3OH + W., F. 190°, unl. in W., Ä., Bzn., wl. in A., Bzl., ll. in Eg. Gibt mit 2-n. NaOH in k. A. das stabile Carbonamid, mit alkoh. HCl oder Eg. IV. — Disemicarbazon des 1,3-Dimethyl-4-oxymethylen-cyclo-hexanons-(5), $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6$, F. 188—191°, nach Wiedererstarren 228—232° (Zers.). Umlagerung in die wl. oder unl. stabile Form schon durch Um-

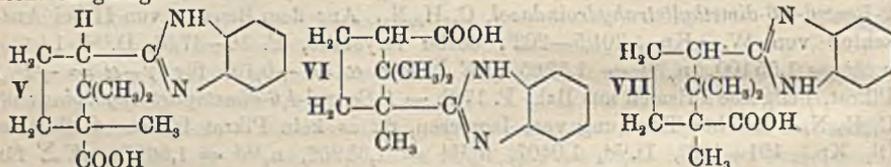
krystallisieren aus W. Mit sd. verd. H_2SO_4 bildet sich erst das stabile Carbonamid, dann IV. — *Anilid des 1,3-Dimethyl-4-oxymethylen-cyclo-hexanons-(5)*, $C_{15}H_{19}ON$, gelbliches Öl, Kp_{23} 218—220°. Gibt mit Semicarbazidacetat obiges Disemicarbazon. — *5-Methyltetrahydroindazol*, $C_8H_{13}N_2$ (II). Aus den verschiedenen Carbonamiden oder Semicarbazonen mit sd. 30%ig. H_2SO_4 . Kp_{20} 168°, Kryställchen aus verd. A. oder Aceton, F. 74—75,5°, ll. in A., Ä., „tanzt“ auf verd. HCl wie Campher. Pikrat, gelbliche Kryställchen aus Ä., F. 156—157°. — *4,6-Dimethyltetrahydroindazol*, $C_9H_{14}N_2$ (IV), zunächst zähes Öl, Kp_{10} 151—152°, bei starkem Verreiben Krystalle, F. 76—77°, sll. Pikrat, dunkelgelbe Nadelchen aus verd. A., F. 167—168°.

2-Phenyl-5-methyltetrahydroindazol, $C_{14}H_{18}N_2$. Auch synthet. aus dem Benzoat von I ohne Isolierung des Phenylhydrazons, das sofort mit verd. H_2SO_4 erhitzt wird. Kp_{13} 193°, Prismen aus Leichtbzn., F. 68—69°, ll. Perchlorat, aus Eg., F. 158—160°. — *1-Phenyl-5-methyltetrahydroindazol*, $C_{14}H_{16}N_2$, Kp_{15} 193°, Krystalle aus Leichtbzn., F. 62,5—63,5°. Perchlorat, aus Chlf. + Ä., F. 109—111°. — *Phenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-4-benzoyloxy-methylen-cyclo-hexanons-(5)*, $C_{22}H_{24}O_2N_2$, F. 103 bis 106°, zers. sich an der Luft. — *2-Phenyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, $C_{15}H_{19}N_2$. Aus dem vorigen mit h. 30%ig. H_2SO_4 . Hellgelbes Öl, Kp_{13} 194°, $D_{16,6}^{16,6}$ 1,0625, $n_a^{16,6} = 1,57793$, $n_\beta^{16,6} = 1,60117$, $E \sum$ für $\alpha = +0,95$, für $\beta - \alpha = +43\%$. Perchlorat, aus Chlf. + Ä., F. 199—200° nach Erweichen bei 192°. — *Diphenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-4-oxymethylen-cyclo-hexanons-(5)*, $C_{21}H_{26}N_4$, F. 171—172°, zersetzlich. — *1-Phenyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, $C_{15}H_{18}N_2$. Man erhitzt das vorige in A. mit wenig H_2SO_4 , nimmt das Öl in Ä. auf, dest. im Vakuum u. führt in die Perchlorate über, die man aus Chlf. + Ä. fraktioniert krystallisiert. Kp_{13} 187°, aus PAe., F. 71—72°, $D_{20,5}^{20,5}$ 1,0660, $n_a^{20,5} = 1,56990$, $n_\beta^{20,5} = 1,58967$, $E \sum$ für $\alpha = +0,50$, für $\beta - \alpha = +22\%$. Perchlorat, F. 177—178°. — *2-Benzyl-5-methyltetrahydroindazol*, $C_{16}H_{18}N_2$. Auch aus dem Benzoat von I ohne Zwischenprod. Gelbes, dickes Öl, Kp_{21} 203°. Pikrat, gelbe Kryställchen, F. 132—133°. — *2-Benzyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, $C_{16}H_{20}N_2$. Aus dem Benzoat von II bei Ausschluß von W. Kp_{12} 201,5—202°, derbe Krystalle, F. 36—37,5°, $D_{16,4}^{16,4}$ 1,0423, $n_a^{16,4} = 1,55100$, $n_\gamma^{16,4} = 1,57659$, $E \sum$ für $\alpha = +0,19$, für $\gamma - \alpha = +2\%$. Pikrat, hellgelbe Prismen aus Bzl., F. 172°. — *1-Benzyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, $C_{16}H_{20}N_2$. Leichte Trennung vom Isomeren, da es kein Pikrat bildet. Gelbliches Öl, Kp_{13} 191—192°, $D_{17,4}^{17,4}$ 1,0407, $n_a^{17,4} = 1,53963$, $n_\gamma^{17,4} = 1,56371$, $E \sum$ für $\alpha = -0,29$, für $\gamma - \alpha = -3\%$. — *2-Äthyl-5-methyltetrahydroindazol*, $C_{10}H_{16}N_2$, Öl, Kp_{16} 121°. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 152—153°. — *1-Äthyl-5-methyltetrahydroindazol*, $C_{10}H_{16}N_2$, Kp_{22} 124°. Pikrat, tiefgelbe Nadeln, F. 113—114°. — *2-Äthyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, $C_{11}H_{18}N_2$, Kp_{13} 118—118,5°, $D_{16,5}^{16,5}$ 0,9716, $n_a^{16,5} = 1,49584$, $n_\gamma^{16,5} = 1,51393$, $E \sum$ für $\alpha = -0,12$, für $\gamma - \alpha = -8\%$. Pikrat, grünstichig gelbe Kryställchen aus A., F. 139—141°, wl. in A., ll. in Bzl. — *1-Äthyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, $C_{11}H_{18}N_2$, Kp_{15} 121—123°, $D_{15,4}^{15,4}$ 0,9753, $n_a^{15,4} = 1,49892$, $n_\gamma^{15,4} = 1,51787$, $E \sum$ für $\alpha = -0,08$, für $\gamma - \alpha = -5\%$. Pikrat, gelbe Prismen aus A., F. 114—115°, leichter l. — *4,6-Dimethyltetrahydroindazol-2-carbonsäure-äthylester*, $C_{12}H_{18}O_2N_2$. Aus IV mit 1,5 Moll. $ClCO_2C_2H_5$ + 1 Mol. Pyridin in eisk. Ä. Kp_{20} 182—182,5°, Nadeln aus PAe., F. 63°, ll., beständig gegen h. W. u. k. NaOH. CO_2 -Abspaltung durch 2-std. Frhitzen auf 230—235°. — *2,5-Dimethyltetrahydroindazol*, $C_9H_{14}N_2$, Kp_{14} 114°. Pikrat, gelbe Kryställchen aus A., F. 170—171°. — *1,4,6-Trimethyltetrahydroindazol*, $C_{10}H_{16}N_2$, Kp_{13} 118—119°, ziemlich stark bas., $D_{19,8}^{19,8}$ 0,9886, $n_a^{19,8} = 1,49758$, $n_\gamma^{19,8} = 1,51691$, $E \sum$ für $\alpha = -0,32$, für $\gamma - \alpha = -6\%$. Pikrat, hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 146—147°. — *1,3-Dimethyl-4-methoxymethylen-cyclo-hexanon-(5)*, $C_{10}H_{16}O_2$, Öl, Kp_{13} 117°. — *Methylsemicarbazon*, $C_{12}H_{21}O_3N_3$. Nur als gelbes, zähes Öl erhalten. — *2,4,6-Trimethyltetrahydroindazol*, $C_{10}H_{16}N_2$. Aus dem vorigen mit sd. 30%ig. H_2SO_4 . Kp_{13} 124°, $D_{25,4}^{25,4}$ 0,9823,

$n_D^{25,4} = 1,49398$, $n_D^{25,4} = 1,50528$, $E \Sigma$ für $\alpha = -0,32$, für $\beta - \alpha = -9\%$. Pikrat, hellgelbe Prismen, F. 174—175°. — 4,6-Dimethyltetrahydroindazol-2-carbonsäuremethylester, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Kp.₁₅ 167—168°, Nadelchen aus PAe., F. 74—75°, sll. CO_2 -Abspaltung durch 2-std. Erhitzen auf 180—190°. (LIEBIGS Ann. 444. 195—220. Marburg, Univ.)

LINDENBAUM.

Gopál Chandra Chakravarti und Indubhusan Sen Gupta, *Die Farbe von komplexen Diazolen*. II. (I. vgl. CHAKRAVARTI, Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 1. 19; C. 1925. I. 518.) Fortsetzung der Unterss. über die Beziehungen zwischen Konst. u. Farbe von komplexen Imidazolen. Zu diesem Zwecke wurde Camphersäureanhydrid (I) mit *o*-Phenylendiamin (II), 1,3,4-*o*-Tolylendiamin (III) u. 1,2-Naphthylendiamin (IV) kondensiert. Entgegen den Erwartungen waren die Kondensationsprodd. farblos. Die kondensierten Imidazole spielen in den gefärbten komplexen Diazolen nicht die Rolle des Chromophors; vielleicht wird die Farbe durch ungesätt. Bindungen hervorgerufen. Bestimmte Regeln lassen sich vorläufig nicht aufstellen. — Die Rk. zwischen I u. II ergab ein Gemisch von drei Phenylenamidintrimethyl-cyclo-pentancarbonsäuren vom F. 203° (V), F. 233° (VI) u. F. 242 bis 243° (VII). V wird beim Erhitzen über den F. wieder fest u. schm. dann bei 242°; die Isomerie wischen V u. VII ist wahrscheinlich ähnlich der zwischen Campher- u. *i*-Camphersäure, während VI strukturisomer zu diesen beiden ist. Die Trennung der drei Isomeren ist sehr schwierig, da sie in ihren physikalischen Eigenschaften einander sehr ähneln. — Beim Erhitzen mit Acetanhydrid spalten V, VI u. VII je ein Mol. W. ab (aus der Carboxylgruppe u. der NH-Gruppe des Imidazols) unter Übergang in die entsprechenden komplexen (farblosen) Diazole. — Die Kondensation von I mit III ergab ebenfalls ein Gemisch von drei Säuren, welche bei Behandlung mit Acetanhydrid wieder farblose komplexe Diazole ergaben. Analog reagierte I mit IV. — Die Konst. der isomeren Säuren u. Diazole ist noch nicht endgültig.



Versuchsteil. Kondensation des Camphersäureanhydrids (I) mit *o*-Phenylendiamin (II): 3,8 g I wurden mit 2,6 g II in 120 ccm absol. A. 4—5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt u. der A. abdest. Durch Auswaschen mit h. Toluol wurden die nicht in Rk. getretenen Anteile von I u. II, sowie ein geringer Teil der Reaktionsprodd. (a) entfernt. Der Rückstand wurde in wenig absol. A. gel. u. in viel W. eingegossen, wobei ein körniger Nd. ausfiel, der beim Waschen mit wasserfreiem Ä. an diesen einen Teil (b) abgab; der Rückstand war Phenylenamidintrimethyl-cyclo-pentancarbonsäure vom F. 233°, $C_{16}H_{20}O_2N_2$ (VI), vollständig l. in Alkalicarbonaten u. -bicarbonaten, fällt beim Ansäuern als helles Pulver wieder aus, ll. in Chlf., Methylalkohol, A., unl. in Bzl., Ä. u. Toluol. Die äth. Lsg. (b) wurde verdampft u. der Rückstand, die isomere Säure vom F. 203° (V), aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Rückstand aus der methylalkoh. Mutterlauge wurde mit Sodalsg. behandelt, in welcher sich ein Teil (c) löste; aus dem in Sodalsg. unl. Rückstand u. dem in Toluol l. Teil (a) wurde eine Verb. vom F. 132° (aus verd. A.) erhalten, die mit einem der weiter unten beschriebenen Diazole ident. ist. Beim Ansäuern der Sodalsg. (c) mit verd. Essigsäure wurde die isomere Säure vom F. 238 bis 242° (VII) erhalten, die sich auch aus V beim Erhitzen über den F. bildet. — Beim Zusammenschmelzen von I u. II bei 150—160° ($\frac{1}{2}$ Stde.) wurde hauptsächlich VII neben größeren Mengen Diazol erhalten, während bei der Kondensation in

alkoh. Lsg. VI das Hauptreaktionsprod. bildete. Bei beiden Rkk. entstehen geringe Mengen o-Phenylendiamincamphorein, das in saurer Lsg. intensive Rottfärbung gibt, die auf Zusatz von Alkali gelb wird. Nähere Unters. dieser Verb. erfolgte nicht. — *Diazol aus der Säure VII*, $C_{16}H_{18}ON_2 \cdot 1\frac{1}{2}C_2H_5OH$, aus der Säure durch Erhitzen in Acetanhydrid (2 Stdn. Rückfluß), Eingießen in viel W. u. Versetzen mit Soda, F. 132°, aus A. mit W. gefällt. — Das aus der Säure V erhaltene Diazol, F. 138°, erwies sich als ident. mit dem Diazol aus Säure VII. — *Diazol aus der Säure VI*, $C_{16}H_{18}N_2O$, F. 95° aus PAe. — Kondensation von I mit 1,3,4-o-Tolyldiamin (III): 6 g I u. 4 g III wurden 5 Stdn. in 150 ccm absol. A. gekocht, der A. abdest. u. der Rückstand mit h. Toluol (d) extrahiert. Der in Toluol unl. Anteil wurde in wenig A. gel. u. mit viel W. gefällt; der Nd. wurde getrocknet, in Aceton gel. u. mit viel Ä. behandelt, worauf die *Tolylenamidintrimethyl-cyclo-pentancarbonsäure vom F. 239—240°*, $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot 3(CH_3)_2CO$ (vgl. VI), ausfiel; die Mutterlauge lieferte beim Verdampfen u. Behandeln mit Aceton u. Ä. die *isomere Säure vom F. 228 bis 229°*, $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot 1\frac{1}{2}CHCl_3$, aus Chlf. + Ä. Der in Toluol l. Teil (d) wurde abdest. u. der Rückstand mit verd. Sodalsg. behandelt; der in Soda unl. Anteil wurde mit PAe extrahiert (Rückstand: Tolyldiamincamphorein, Farbenrkk. mit Säure u. Alkali), verdampft, in A. gel. u. in viel W. gegossen, worauf das Diazol vom F. 97° (s. weiter unten) ausfiel. Der in Soda gel. Teil des Extrates (d) ergab beim Ausüern die *isomere Säure vom F. 250—252°*, $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot 3C_2H_5OH$, aus 50—60% ig. A. — Die *Diazole*, $C_{17}H_{20}ON_2 \cdot 3C_2H_5OH$, aus den Säuren vom F. 239—240° u. F. 250—252° wurden wieder mit Acetanhydrid dargestellt; sie waren farblos, hatten F. 93° bzw. F. 97° u. enthielten Krystallalkohol. — Kondensation von I mit 1,2-Naphthylendiamin (IV): äquimol. Mengen von I u. IV wurden 5 Stdn. in absol. A. gekocht, der A. abdest., der Rückstand mit h. Toluol gewaschen, in A. gel. u. mit W. gefällt, der Nd. mit W. gewaschen u. in verd. Sodalsg. gel., durch fraktionierte Fällung mit Säuren wurden zwei *Naphthylenamidintrimethyl-cyclo-pentancarbonsäuren* erhalten, $C_{20}H_{28}O_2N_2$, F. 180—182° (vgl. VI) u. $C_{20}H_{28}O_2N_2 \cdot 1\frac{1}{2}C_2H_5OH$, F. 235° (Zers.). — Die Säure vom F. 180—182° ergab ein *Diazol*, $C_{20}H_{22}ON_2 \cdot C_2H_5OH$, vom F. 80—82°. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 1. 329—38, Calcutta, Univ. Coll. of Science.)

ZANDER.

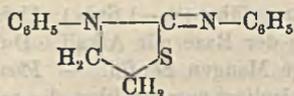
F. B. Dains, R. Q. Brewster, I. L. Malm, A. W. Miller, R. V. Maneval und J. A. Sultzaberger, *Substituierte Thioharnstoffe. V. Die Synthese von Thioharnstoffen aus Aminoäthanolen und die Synthese von Thiazolidinderivaten*. (III. vgl. DAINS, BREWSTER, BLAIR u. THOMPSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2637; C. 1923. I. 1393.) Fortsetzung der Unterss. über die Einw. von Alkylenbromiden auf disubstituierte Thioharnstoffe, $RHN \cdot CS \cdot NHR'$, in denen R u. R' verschieden sind, zum Zwecke der Feststellung, welchen Einfluß verschiedene Gruppen auf die Konst. der erhaltenen Thiazolidine ausüben. Die einfachste Methode zur Identifizierung der so erhaltenen Basen war der Vergleich mit Thiazolidinen bekannter Konst.; zu diesem Zwecke wurden eine Reihe von Thiazolen aus Äthanolthioharnstoffen synthet. dargestellt. — *p-Xylylaminoäthanol*, $C_{10}H_{16}ON = 2,4 \cdot (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, aus 1 Mol. Äthylenchlorhydrin u. 2 Moll. p-Xylidin (12 Stdn. auf 135° erhitzen), Versetzen mit NaOH u. Dest. mit Wasserdampf, Kp. 206°, wurde beim Abkühlen fest, F. 57° aus Gasolin. — *p-Bromphenylaminoäthanol*, $C_8H_9ONBr = BrC_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, aus Äthylenoxyd u. Bromanilin (erhitzen auf 75° bei 90 cm Hg-Druck), F. 93° aus W., zers. sich bei der Dest. — *Methylaminoäthanol*, *Äthylaminoäthanol*, *Benzylaminoäthanol*, aus Äthylenoxyd u. den entsprechenden Aminen. — *p-Xylyl-i-thiocyanat*, C_8H_9NCS , aus Di-p-xylylthioharnstoff durch Erwärmen mit einem Überschuß von Acetylchlorid u. Wasserdampfdest., Kp. 249 bis 251°; durch Kochen mit konz. HCl wurde der Harnstoff nicht zers. — *Äthyl-i-thiocyanat*, C_2H_5NCS , aus 33% ig. Äthylaminlg. u. CS_2 (+ NaOH in wss. Lsg.)

(Eiskühlung, Umrühren), die ganze M. wurde zu einer wss. Lsg. von PbNO_3 zugesetzt u. mit Dampf dest. — *Methyl- u. Benzylsenfö*l wurden analog dargestellt. — *Disubstituierte Thioharnstoffe*, $\text{RHN}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHR}'$, aus den Komponenten in alkoh. Lsg. (bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen) u. Umkrystallisation aus A.: α -*p*-*Bromphenyl- β -p-tolylthioharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SBr}$, aus *p*-Bromanilin u. *p*-Tolyl-*i*-thiocyanat, F. 184°. — α -*p*-*Bromphenyl- β -(α -naphthyl)-thioharnstoff*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SBr}$, aus *p*-Bromphenyl-*i*-thiocyanat u. α -Naphthylamin, F. 188°. — α, β -*Di-p-xyllylthioharnstoff*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$, aus *p*-Xylidin u. CS_2 , F. 155°. — α -*Phenyl- β -p-xyllylthioharnstoff*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, aus Phenyl-*i*-thiocyanat u. *p*-Xylidin u. aus Anilin u. *p*-Xylil-*i*-thiocyanat, F. 133°. — α -*p*-*Tolyl- β -p-xyllylthioharnstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$, aus *p*-Tolyl-*i*-thiocyanat u. *p*-Xylidin, F. 140°. — α -*o*-*Tolyl- β -p-xyllylthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$, aus *o*-Tolyl-*i*-thiocyanat u. *p*-Xylidin, F. 139°. — *Mono-p-xyllylthioharnstoff*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$, aus *p*-Xylil-*i*-thiocyanat u. NH_3 , F. 141°.

Die *Diaryl-(arylalkyl)-äthanolthioharnstoffe*, $\text{RN}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})\text{CSNHR}'$, wurden durch Einw. von Alkyl-(Aryl)-aminoäthanolen (allein oder in alkoh. Lsg.) auf Aryl-(Alkyl)-*i*-thiocyanate dargestellt; ölige u. viscose Prodd. wurden nicht analysiert, sondern direkt in die gewünschten Thiazolidine übergeführt. *Diphenyläthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus äquimol. Mengen Anilinoäthanol u. Phenyl-*i*-thiocyanat, weiße Flocken aus A., F. 108°. — α -*Phenyl- β -p-tolyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$ (I), aus Phenylaminoäthanol u. *p*-Tolyl-*i*-thiocyanat, F. 101°. — α -*p*-*Tolyl- β -phenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$ (II), aus *p*-Tolylaminoäthanol u. Phenyl-*i*-thiocyanat, F. 120°. — α, β -*Di-p-tolyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{S}$ (III), aus *p*-Tolylaminoäthanol u. *p*-Tolyl-*i*-thiocyanat, F. 130°. — α -*Phenyl- β -o-tolyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$ (IV), aus Phenylaminoäthanol *o*-Tolyl-*i*-thiocyanat, F. 94°. — α -*p*-*Tolyl- β -o-tolyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{S}$ (V), aus *p*-Tolylaminoäthanol u. *o*-Tolyl-*i*-thiocyanat, Öl. — α -*Phenyl- β -o-methoxyphenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (VI), aus Phenylaminoäthanol u. *o*-Methoxyphenyl-*i*-thiocyanat, Öl. — α -*o*-*Methoxyphenyl- β -phenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (VII), aus *o*-Methoxyphenylaminoäthanol u. Phenyl-*i*-thiocyanat, F. 143°. — α -*Phenyl- β -(α -naphthyl)- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$ (VIII), aus Phenylaminoäthanol u. α -Naphthyl-*i*-thiocyanat, nicht rein isoliert. — α -*p*-*Bromphenyl- β -phenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{SBr}$ (IX), aus *p*-Bromphenylaminoäthanol u. Phenyl-*i*-thiocyanat, F. 98°. — α -*Phenyl- β -p-bromphenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{SBr}$ (X), aus Phenylaminoäthanol u. *p*-Bromphenyl-*i*-thiocyanat, F. 131°. — α -*p*-*Tolyl- β -p-bromphenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{SBr}$ (XI), aus *p*-Tolylaminoäthanol u. *p*-Bromphenyl-*i*-thiocyanat, F. 137°. — α -*p*-*Bromphenyl- β -p-tolyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{SBr}$ (XII), aus *p*-Bromphenylaminoäthanol u. *p*-Tolyl-*i*-thiocyanat, Öl. — α -*p*-*Bromphenyl- β -(α -naphthyl)- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{BrS}$ (XIII), aus *p*-Bromphenylaminoäthanol u. α -Naphthyl-*i*-thiocyanat, F. 60°. — α -(α -*Naphthyl- β -p-bromphenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{SBr}$ (XIV), aus α -Naphthylaminoäthanol u. *p*-Bromphenyl-*i*-thiocyanat, Öl. — α -*p*-*Bromphenyl- β -allyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{SBr}$ (XV), aus *p*-Bromphenylaminoäthanol u. Allyl-*i*-thiocyanat, F. 96°. — α -*p*-*Xylil- β -p-tolyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{S}$ (XVI), aus *p*-Xylilaminoäthanol u. *p*-Tolyl-*i*-thiocyanat, F. 107°. — α -*p*-*Xylil- β -o-tolyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{S}$ (XVII), aus *p*-Xylilaminoäthanol u. *o*-Tolyl-*i*-thiocyanat, Öl. — α, β -*Di-p-xylil- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{S}$ (XVIII), aus *p*-Xylilaminoäthanol u. *p*-Xylil-*i*-thiocyanat, Öl. — α -*Phenyl- β -methyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ (XIX), aus Phenylaminoäthanol u. Methyl-*i*-thiocyanat, F. 69°. — α -*Methyl- β -phenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ (XX), aus Methylaminoäthanol u. Phenyl-*i*-thiocyanat, F. 95°. — α -*Äthyl- β -phenyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$ (XXI), aus Äthylaminoäthanol u. Phenyl-*i*-thiocyanat, F. 152°. — α -*Phenyl- β -äthyl- α -äthanolthioharnstoff*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$ (XXII), aus Phenylaminoäthanol u. Äthyl-*i*-thiocyanat,

F. 97°. — α -Benzyl- β -phenyl- α -äthanolthioharnstoff, $C_{16}H_{18}ON_2S$ (XXIII), aus Benzylaminoäthanol u. Phenyl-i-thiocyanat, F. 110°. — α -Phenyl- β -benzyl- α -äthanolthioharnstoff, $C_{16}H_{18}ON_2S$ (XXIV), aus Phenylaminoäthanol u. Benzyl-i-thiocyanat, Öl.

Die Rkk. des Diphenyläthanolthioharnstoffs sind typ. für alle entsprechenden Thioharnstoffe. Durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäure findet Ringschluß zwischen dem Hydroxyl des Äthanolis u. dem H der SH-Gruppe des Thioharnstoffs



(Enolform) statt unter B. des 2-Phenylimino-3-phenylthiazolidins von nebensteh. Konst. Phosgen u. andere Säurechloride verursachen den gleichen Ringschluß. Hitze allein bewirkte keinen glatten Ringschluß; wurde z. B. ein Gemisch von äquimol. Mengen p-Tolyl-i-thiocyanat u. p-Tolylaminoäthanol 7 Stdn. auf 110° erhitzt, so wurden an Reaktionsprodd. 2-p-Tolylimino-3-p-tolylthiazolidin, Di-p-tolylthioharnstoff u. Di-p-tolylharnstoff erhalten. Entschwefelung des Diphenylderiv. mit

HgO führte zum 2-Phenylimino-3-phenyloxazolidin, $O=C:(N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2$. Dasselbe Oxazolidin wurde durch Erhitzen mit Pb-Hydroxyd in alkoh. Lsg. mit NH_3 oder Anilin erhalten, aber keine Spur des erwarteten Guanidins. Äthylenchlorhydrin wirkte in alkal. Lsg. entschwefelnd, wobei das entsprechende Oxazolidin erhalten wurde. — Die Diaryl-(alkyl)-thiazolidine wurden durch Erhitzen der entsprechenden Äthanolthioharnstoffe mit HCl (bis zur Lsg.) dargestellt u. mit Alkali gefällt. Die meisten Thiazolidine waren fest u. wurden durch Umkrystallisation aus A. gereinigt. Die ölig erhaltenen Thiazolidine wurden als Pikrate oder Perchlorate charakterisiert. (Die im folgenden mit „T. + D.“ bezeichneten Derivv. wurden auch durch Einw. von α, β -Dibromäthan auf den entsprechenden Thioharnstoff, HRN·CS·NR'H, gewonnen.) — 2-p-Tolylimino-3-phenylthiazolidin, $C_{16}H_{16}N_2S$, aus I, F. 113°. — 2-Phenylimino-3-p-tolylthiazolidin, $C_{16}H_{16}N_2S$ (XXV), aus II, F. 127°. — 2-p-Tolylimino-3-p-tolylthiazolidin, $C_{17}H_{18}N_2S$, aus III oder aus T. + D., F. 110°. — 2-o-Tolylimino-3-p-tolylthiazolidin, $C_{17}H_{18}N_2S$, aus V, F. 110°. — 2-Phenylimino-3-o-methoxyphenylthiazolidin, $C_{16}H_{16}ON_2S$ (XXVI), aus VII, F. 144°. — 2-o-Methoxyphenylimino-3-phenylthiazolidin, $C_{16}H_{16}ON_2S$, aus VI, F. 103°. — 2- α -Naphthylimino-3-phenylthiazolidin, $C_{19}H_{16}N_2S$ (XXVII), aus VIII oder aus T. + D., F. 130°. — 2-Phenylimino-3-p-bromphenylthiazolidin, $C_{15}H_{13}N_2SBr$ (XXVIII), aus IX, F. 113°. — 2-p-Bromphenylimino-3-phenylthiazolidin, $C_{16}H_{13}N_2SBr$, aus X, F. 112°. — 2-p-Bromphenylimino-3-p-tolylthiazolidin, $C_{16}H_{15}N_2SBr$, aus XI, F. 97°. — 2-p-Tolylimino-3-p-bromphenylthiazolidin, $C_{16}H_{15}N_2SBr$ (XXIX), aus XII oder aus T. + D., F. 145°. — 2- α -Naphthylimino-3-p-bromphenylthiazolidin, $C_{16}H_{15}N_2SBr$, aus XIII, F. 127°. — 2-p-Bromphenylimino-3- α -naphthylthiazolidin, $C_{19}H_{13}N_2SBr$ (XXX), aus XIV oder aus T. + D., F. 165°. — 2-Phenylimino-3-p-xylylthiazolidin-pikrat, $C_{23}H_{21}O_7N_5S$, aus Phenyl-p-xylylthioharnstoff + D., F. 159°. — 2-p-Tolylimino-3-xylylthiazolidin, $C_{18}H_{20}N_2S$, aus XVI, F. 112°. — 2-p-Xylylimino-3-p-tolylthiazolidin, $C_{18}H_{20}N_2S$ (XXXI), aus p-Tolyl-p-xylylthioharnstoff + D., F. 90°. — 2-o-Tolylimino-3-p-xylylthiazolidin-pikrat, $C_{24}H_{25}O_7N_5S$, aus XVII, F. 179°. — 2-p-Xylylimino-3-o-tolylthiazolidin-pikrat, $C_{24}H_{25}O_7N_5S$ (XXXII), aus o-Tolyl-p-xylylthioharnstoff + D., F. 147°. — 2-p-Xylylimino-3-p-xylylthiazolidin, $C_{19}H_{22}N_2S$, aus XVIII oder Dixylthioharnstoff + D., F. 86°. — 2-p-Xylylimino-3-p-xylyl-5-methylthiazolidin-pikrat, $C_{26}H_{27}O_7N_5S$, aus Dixylthioharnstoff u. Propylenbromid, F. 151°. — 2-Methylimino-3-phenylthiazolidin, $C_{10}H_{12}N_2S$, aus XIX oder aus T. + D., F. 45°. — 2-Phenylimino-3-methylthiazolidin, $C_{10}H_{12}N_2S$, aus XX, F. 89°. — 2-Phenylimino-3-äthylthiazolidin, $C_{11}H_{14}N_2S$, aus XXI, Öl; Perchlorat, F. 90°. — 2-Äthylimino-3-phenylthiazolidin, $C_{11}H_{14}N_2S$, (aus XXII oder aus T. + D.); Perchlorat, F. 68°. — 2-Phenylimino-3-benzylthiazolidin, $C_{16}H_{16}N_2S$, aus XXIII, F. 100°. — 2-Benzylimino-3-phe-

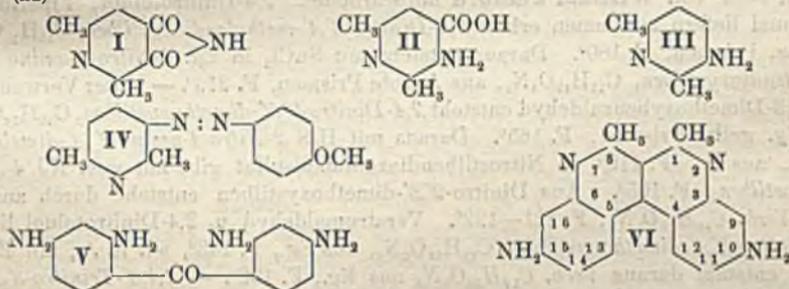
nylthiazolidin, $C_{16}H_{16}N_2S$ (XXXIII), aus XXIV, Öl; Perchlorat, F. 85°. — 2-Phenyliminothiazolidin, $C_9H_{10}N_2S$, aus α -Phenyl- β -äthanolthioharnstoff.

Einw. von α, β -Dibromäthan auf α, β -disubstituierte Thioharnstoffe mit verschiedenen Substituenten: Bei dieser Rk. können zwei verschiedene Isomere gebildet werden: $RHN \cdot CS \cdot NHR' + C_2H_4Br_2 = S \cdot C:(NR) \cdot N(\cdot R') \cdot CH_2 \cdot CH_2$ oder $S \cdot C:(NR) \cdot N(\cdot R) \cdot CH_2 \cdot CH_2$. Die Rkk. wurden durch Erhitzen des Thioharnstoffs mit überschüssigem Äthylendibromid auf 110–130° ausgeführt ($\frac{1}{2}$ –1 Stde.), Abdest. des nicht verbrauchten Äthylendibromids u. Fällen der Base mit Alkali. Durch Nebenrk. entstanden in den meisten Fällen geringe Mengen Senföl. — Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff ergab ein Gemisch, aus dem XXV isoliert wurde; Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff ergab ein Gemisch von Basen; Phenyl-*o*-methoxyphenylthioharnstoff ergab XXVI; Phenyl- α -naphthylthioharnstoff ergab XXVII; Phenyl-*p*-bromphenylthioharnstoff ergab XXVIII; *p*-Tolyl-*p*-bromphenylthioharnstoff ergab XXIX; α -Naphthyl-*p*-bromphenylthioharnstoff ergab XXX; Allyl-*p*-bromphenylthioharnstoff ergab kein Thiazolidin, sondern nur Zersetzungsprodkt; *p*-Xylol-*p*-tolylthioharnstoff ergab XXXI; *p*-Xylol-*o*-tolylthioharnstoff ergab XXXII; Benzylphenylthioharnstoff ergab XXXIII; Methylphenylthioharnstoff ergab einen Dithioäthylenäther u. bei höheren Temp. 2-Methylimino-3-phenylthiazolidin; Äthylphenylthioharnstoff ergab einen Dithioäthylenäther u. bei höheren Temp. 2-Äthylimino-3-phenylthiazolidin. — Von den beiden möglichen Enolformen der Thioharnstoffe, $RHN \cdot C(\cdot SH):NR'$ oder $RN:C(\cdot SH) \cdot NHR'$, entstehen nach den vorliegenden Ergebnissen bei den Harnstoffen, in denen R u. R' nahezu gleich sind, beide Formen nebeneinander; dagegen entsteht bei den Harnstoffen, in denen R' positiver als R ist, hauptsächlich die erste Enolform, so daß bei der Rk. mit Äthylendibromid die positive Gruppe R' in den Iminsubstituenten (Stellung 2 des Thiazolidins) eintritt. — Monophenylthioharnstoff u. die α -Alkyl- β -phenylthioharnstoffe reagieren mit Äthylendibromid bei 110° nur unter B. der entsprechenden Dithioäther. Der Äthylenäther des Monophenylthioharnstoffs, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C:(NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C:(NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$, ergab beim Erhitzen mit Anilin Diphenylthiazolidin (F. 136°). — Äthylenäther des Phenylmethylthioharnstoffs, $C_{18}H_{22}N_2S_2$, aus Phenylmethylthioharnstoff u. Äthylendibromid (2 Stdn. 110°), F. 139°, Hydrobromid, F. 213°. — Äthylenäther des Phenyläthylthioharnstoffs, $C_{20}H_{26}N_2S_2$, aus Phenyläthylthioharnstoff, F. 130°; Hydrobromid, F. 196°; Perchlorat, F. 160°. — Äthylenäther des Phenyl-*n*-butylthioharnstoffs, $C_{24}H_{34}N_2S_2$, aus Phenyl-*n*-butylthioharnstoff, F. 92°. — Propylenäther des Phenylmethylthioharnstoffs, $C_{19}H_{24}N_2S_2$, aus Propylendibromid u. Phenylmethylthioharnstoff, F. 120°, Hydrobromid, F. 195°. — Folgende Oxazolidine (vgl. weiter oben) wurden aus Äthanolthioharnstoffen (in Ggw. von gelbem HgO) dargestellt: 2-Phenylimino-3-phenyloxazolidin, $C_{15}H_{14}ON_2$, aus Diphenyläthanolthioharnstoff mit HgO oder Äthylenchlorhydrin, F. 124°. — 2-*p*-Tolylimino-3-*p*-tolylloxazolidin, $C_{17}H_{18}ON_2$, aus III u. HgO, F. 136°. — 2-Phenylimino-3-*p*-bromphenyloxazolidin, $C_{16}H_{15}ON_2Br$, aus IX u. HgO, F. 149°. — 2-*p*-Bromphenylimino-3-phenyloxazolidin, $C_{15}H_{13}ON_2Br$, aus X u. HgO, F. 138°. — 2-*p*-Bromphenylimino-3-*p*-tolylloxazolidin, $C_{16}H_{15}ON_2Br$, aus XI u. HgO, F. 108°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1981–89. Lawrence, Univ. of Kansas.) ZANDER.

Reynold C. Fuson, Chinolin und die zentrische Struktur. Die früheren Untersuchungsmethoden über die zentr. Struktur des Naphthalins (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2779; C. 1925. I. 955) werden auf Chinolin ausgedehnt. Auch für letzteres wird die zentr. Struktur von HUGGINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1607; C. 1923. I. 182) abgelehnt u. damit für alle anderen aromat. KW-stoffsysteme verworfen. Auch beim Chinolin findet Brückenbildung zwischen den Stellungen 4 u. 5 (charakterist. Argument gegen die zentr. Struktur von HUGGINS) statt. Das einzige bisher bekannte Chinolinderiv. mit peri-Brücke ist das Lactam der 5-Amino-

cinchoninsäure (vgl. KOENIGS u. LOSSOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 717 [1899]); Vf. erbringt den Beweis dafür, daß diesem tatsächlich die zugeschriebene Konst. zukommt. — Die Möglichkeit der Brückenbildung zwischen den Stellungen 4 u. 8 des Chinolins, welche die zentr. Struktur bestätigen würde, wurde an der 8-Oxycinchoninsäure untersucht; jedoch waren die Verss. zur Dehydratation (4,8-Brücke) ohne Erfolg. Die 8-Oxycinchoninsäure wurde nach dem etwas abgeänderten Verf. von WEIDEL u. COBENZL (Monatshefte f. Chemie 1. 844 [1880]) dargestellt: trockene Cinchoninsäure wurde mit rauchender H_2SO_4 (14% SO_3) in Ggw. von P_2O_5 (2 Stdn 200°) sulfuriert u. mit W. versetzt, worauf die Cinchoninsäure-8-sulfonsäure (Zers. über 100°) in 70% Ausbeute ausfiel; letztere wurde in das K-Salz übergeführt u. dieses (im trockenem Zustande) im Ölbad erhitzt, bis der Rückstand dunkelgelb wurde (280—290°); durch Lösen in W. u. Versetzen mit Säure wurde die 8-Oxycinchoninsäure in guter Ausbeute erhalten, F. 258—259° aus W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2018—21. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) ZANDER.

John Masson Gulland und Robert Robinson, *Synthetische Versuche in der Naphthridinreihe*. Die schwer zugänglichen β -Aminopyridine lassen sich aus der 2,6-Dimethylcinchomeronsäure über das Imid (I) u. die 3-Amino-2,6-dimethyl-i-nicotinsäure (II) herstellen.



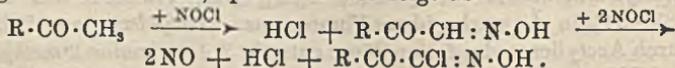
Die nach MUMM u. HÜNECKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1568; C. 1918. I. 101) hergestellte 2,6-Dimethylcinchomeronsäure wird mit Carbamid bei 225—230° in 2,6-Dimethylcinchomerimid (I) aus A. gelbe Nadeln, F. 230°, übergeführt. Das Imid liefert mit KBr u. KOH 3-Amino-2,6-dimethyl-i-nicotinsäure, $C_8H_{10}O_2N_2$, aus W. Prismen, F. 295° (285° Bräunung), ll. in A., l. in W., Hydrochlorid aus A. gelbe Nadeln, F. 253—255°, Cu u. Pb-Salze. Das Hydrochlorid gibt mit Natronkalk 3-Amino-2,6-lutidin, $C_7H_{10}N_2$ (III) aus Bzl. Nadeln, F. 122°, aus W. mit Krystallw. F. 70—75°, ll. in organ. Lösungsm., Hydrochlorid, aus A. Nadeln, F. 235°. 3-Aminolutidin liefert diazotiert u. mit Phenol gekuppelt 3-p-Oxyazobenzol-2,6-lutidin, $C_{13}H_{15}ON_3$, aus Toluol gelbrote Nadeln, F. 240° (Zers.), wl. in Ä., Bzl. u. Chlf., l. in A. u. Aceton, Hydrochlorid, aus verd. HCl, F. 239—240° (Zers.). Durch Methylierung mit Na-Methylsulfat u. Na-i-Amylat entsteht das entsprechende Lutidinazobenzol, $C_{14}H_{15}ON_3$ (IV), aus PAe. rote Platten, F. 81—82°, Hydrochlorid, F. 183—185° (Zers.). Verss., eine Semidinumlagerung zu erzielen, schlugen fehl. Durch Veresterung mit H_2SO_4 u. Methylalkohol wird aus der entsprechenden Säure der 3-Amino-2-methylcinchoninsäuremethylester, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, erhalten, aus PAe. gelbe Nadeln, F. 83—84°, in Ä. starke blaue Fluorescenz. Acetylderiv. aus Bzl. + PAe., F. 169°. Durch Acetylieren der freien Säure entsteht 3-Acetylamino-2-methylcinchoninsäure, $C_{13}H_{12}O_5N_2$, aus W., F. 286°, wl. in organ. Lösungsm., Na-Salz. Mit Methylalkohol u. H_2SO_4 entsteht aus der acetylierten Säure kein Ester, sondern eine Säure $C_4H_{22}N_4O_5$, aus W., F. 217° (Zers.) u. beim Kochen der Acetylaminosäure mit konz. HCl eine Säure aus A., F. 234—235°. Bei der Acetylierung der Aminomethylcinchoninsäure (s. o.) entsteht als Nebenprod. Anhydro-3-acetylamino-2-methylcincho-

ninsäure, $C_{13}H_{10}O_2N_2$, aus A. oder Bzl., F. 199—200°. Mit verd. NaOH wird 3-Acetylamino-4-methylcinchoninsäure, F. 286° (s. o.) zurückgebildet. Die Anhydroacetylamino-säure liefert mit Anilin 1-Keto-2-phenyl-3,5-dimethyl-1,2-dihydro-2,4,6-naphtho-i-triazin, $C_{19}H_{15}ON_3 = C_9H_4CH_3 \cdot N \begin{matrix} \text{CO} \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \text{N} = \text{C} \cdot CH_3 \end{matrix}$, aus A. gelbe Nadeln,

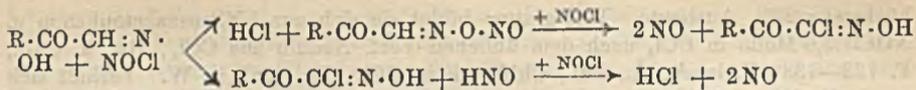
F. 235°. Diphenylmethan wird mit KNO_3 u. H_2SO_4 nitriert, das entstehende Tetranitrodiphenylmethan mit Chromsäure zu Tetranitrobenzophenon oxydiert u. mit Sn u. HCl zu 2,4,2',4'-Tetraminobenzophenon, $C_{13}H_{14}ON_4$ (V), reduziert, aus A. F. 202°, ll. in Aceton u. Methylalkohol, wl. in Bzl. u. Chlf., swl. in Ä. Tetraminobenzophenon kondensiert sich mit Acetylaceton zu 10,15-Diamino-1,8-dimethylidibenzopyrin, $C_{18}H_{16}N_4$ (VI). Würfel aus A. Zers. bei 305° ohne F., wl. in den üblichen Lösungsmm., Hydrochlorid, $C_{18}H_{16}N_4 \cdot 3HCl$, aus verd. HCl, Zers. 310°. Veratrum-säureäthylester u. Acetophenon kondensieren sich zu Benzoylveratroylmetan, $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot (OCH_3)_2$, aus Methylalkohol, Platten, F. 67°, Cu-Salz aus Bzl., F. 250°. Aus Na-Alkoholat, Veratroylchlorid u. Benzoyläthylacetat entsteht Benzoylveratroyläthylacetat, $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5)CO \cdot C_6H_5$, aus Bzl. + PAe. F. 125—126°. Färbung mit $FeCl_3$. Die folgenden Stilben-deriv. sind von William Stafford mitbearbeitet. 2,4-Dinitrotoluol, Piperidin, Piperonal liefern zusammen erhitzt 2,4-Dinitro-3',4'-methylendioxystilben, $C_{15}H_{10}O_6N_2$, aus Eg. Prismen, F. 180°. Daraus entsteht mit $SnCl_2$ in Eg. 4-Nitro-2-amino-3',4'-methylendioxystilben, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, aus A. rote Prismen, F. 213°. — Unter Verwendung von 2,3-Dimethoxybenzaldehyd entsteht 2,4-Dinitro-2',3'-dimethoxystilben, $C_{16}H_{14}O_6N_2$, aus Eg. gelbe Prismen, F. 165°. Daraus mit H_2S 2-Nitro-4-amino-2',3'-dimethoxystilben, aus A., F. 110°. — Nitrostilbendiazoniumdisulfat gibt mit wss. KJ 4-Jodo-2-nitrostilben, F. 105°. Aus Dinitro-2',3'-dimethoxystilben entsteht durch analoge Red. Verb. $C_{16}H_{16}O_4N_2$, F. 121—122°. Veratrumaldehyd u. 2,4-Dinitrotoluol liefern 2,4-Dinitro-3',4'-dimethoxystilben, $C_{18}H_{14}O_6N_2$, aus Eg., F. 143°, wl. in A., mit Eg. u. HNO_3 entsteht daraus Verb. $C_{16}H_{13}O_8N_3$ aus Eg., F. 192°. — 2,4,6-Trinitro-3',4'-dimethoxystilben ist ll. in Aceton, wl. in den üblichen organ. Lösungsmm. 2,4-Dinitrotoluol liefert mit Salicylaldehyd u. Piperidin 2,4-Dinitro-2'-oxystilben, $C_{14}H_{10}O_6N_2$, aus A., F. 179—181°. — Verwendung von Vanillin liefert 2,4-Dinitro-3'-methoxy-4'-oxystilben, $C_{15}H_{12}O_8N_2$, aus Eg. scharlachrote Prismen, F. 193°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1493—1503. Manchester, Univ.)

TAUBE.

Heinrich Rheinboldt und Otto Schmitz-Dumont, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. I. „Nitrosochlorierung“ durch Nitrosylchlorid. Nitrosylchlorid kann mit organ. Verb. theoret. nach drei Richtungen reagieren: 1. unter Anlagerung, z. B. an eine Äthylenlücke; 2. indem das Cl mit H oder Metall reagiert u. NO als Substituent eintritt (B. von Nitroso- u. i-Nitrosoverb.); 3. indem das NO reagiert u. Cl eingeführt wird (bisher nicht verwirklicht). Vf. haben gefunden, daß freies NOCl mit Methylketonen, $R \cdot CO \cdot CH_3$, unter B. von Chlor-i-nitrosoketonen, $R \cdot CO \cdot CCl : N \cdot OH$, d. h. unter Ersatz von H sowohl durch NO wie durch Cl, reagiert, während mit nascierendem NOCl nur i-Nitrosoketone entstehen (vgl. CLAISEN u. MANASSE, LIEBIGS Ann. 274. 95 [1893]). Die Rk., die als „Nitrosochlorierung“ bezeichnet wird, spielt sich wie folgt ab:

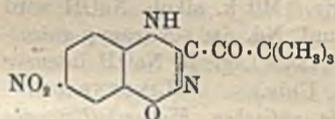


Denn in einem Fall konnte neben dem Chlor-i-nitrosoketon auch das i-Nitrosoketon isoliert werden, in einem anderen Fall entstand dieses ausschließlich. Ferner werden fertig gebildete i-Nitrosoketone von NOCl in Chlor-i-nitrosoketone übergeführt u. dabei 2 Moll. NO entwickelt. Für diese 2. Phase der Rk. sind zwei Erklärungen denkbar:



Der Verlauf im Sinne der oberen Reihe wird für wahrscheinlicher gehalten.

Versuche. Die Chlor-i-nitrosoketone werden meist dargestellt, indem man eine Lsg. von NOCl (wechselnde Mengen) in CCl₄ unter Eiskühlung mit dem Keton versetzt u. später längere Zeit (bis zu mehreren Tagen) bei Zimmertemp. stehen läßt, bis das NOCl verbraucht ist. Das Prod. scheidet sich entweder krystallisiert oder teilweise ölig aus, eventuell wird die CCl₄-Lsg. verdunstet. — *Chlor-i-nitrosoacetone*, CH₃·CO·CCl·N·OH. Mit 2,2 Moll. NOCl. Ausbeute 45%. Glatter u. schneller aus i-Nitrosoacetone mit überschüssigem NOCl. Federförmige Krystallbüschel aus CCl₄, Chlf. oder Bzl., F. 105,5–106°, ll. außer in CCl₄, CS₂, Lg., von beißendem Geschmack, die Schleimhäute reizend. Die wss. Lsg. gibt erst nach längerem Stehen, die gelbe Lsg. in NaOH sofort nach Neutralisieren die Hydroxamsäureerk. mit FeCl₃. — *Oxim*, F. 182,5° (Zers.), dagegen F. 171° aus nicht ganz reinem Keton, wie in der Literatur angegeben. — *Benzoylverb.*, C₁₀H₉O₃NCl. Mit 2 Moll. C₆H₅COCl (100°, 12 Std.). Nadeln aus Lg., dann A., F. 113–114°, zl. in sd. W., A., Lg. — *Anilino-i-nitrosoacetone*, Nadeln aus CCl₄ (entgegen der Literaturangabe). — *Chlor-i-nitrosomethylpropylketone*. Mit 3 Moll. NOCl. Wurde nur in Form des *Oxims*, C₃H₇·C(:N·OH)·CCl·N·OH, erhalten. Nadelchen aus Toluol, F. 154° (Zers.), ll. in A., Ä., wl. in Bzl., Toluol, Lg. Verh. gegen NaOH wie oben. — *Chlor-i-nitrosomethyl-i-propylketone*, (CH₃)₂CH·CO·CCl·N·OH. Mit 4,6 Moll. NOCl. Nadelchen aus PAe., F. 87°, ll. außer in Lg., PAe., unl. in k. W. — *Chlor-i-nitrosopinakolin*, (CH₃)₂C·CO·CCl·N·OH. Mit 2,5 Moll. NOCl. Nach Waschen mit CCl₄ rein. Ausbeute 70%. Nadeln, F. 133–134°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in CCl₄, Lg., Toluol, unl. in k. W. Zerfließt im Gegensatz zu den vorhergehenden Verb. mit NaOH oder sd. W. zu einem Cl-freien Öl von zu Tränen reizendem Geruch (Nitriloxyd?), das bei der Isolierung in ein angenehm riechendes Öl (Polymeres?) übergeht. Erst bei längerem Stehen oder Erhitzen mit NaOH entsteht die gelbe Lsg. der Hydroxamsäure. — *Benzoylverb.*, C₁₃H₁₄O₃NCl. Mit der gleichen Menge C₆H₅COCl (110–120°, 10 Std.). Krystalle aus verd. A., F. 63–64°, ll. außer in W. — *Anilino-i-nitrosopinakolin*, C₁₂H₁₆O₃N₂. Mit Anilin in Ä. bei Zimmertemp. Prismen aus Lg. u. PAe., F. 103–104°, wl. in Lg., PAe., sonst ll., unl. in NaOH, bei längerer Einw. Zers. — *p-Toluidinoderiv.*, C₁₃H₁₆O₃N₂, Nadeln aus Lg. u. Bzn., F. 123–124° (Zers.). — *7-Nitro-3-trimethylacetyl-2,4-A²-benzazoxazin*, C₁₃H₁₃O₄N₃ (nebenst.). Aus dem Anilinoderiv. in Ä. + verd. H₂SO₄ durch Zutropfen von 2 Moll. konz. NaNO₂-Lsg. (Kühlung), dann 2 Tage stehen lassen, Ä. verdunsten, Schmierchen mit A. entfernen. Orange gelbe Nadeln



aus Lg., F. 154–155° (Zers.). — *Chlor-i-nitrosolävulinsäure*, CO₂H·CH₂·CH₂·CO·CCl·N·OH. Mit 3,5 Moll. NOCl. Nadelchen aus Ä. + Lg., F. 145–146°, ll. in W., A., Ä., Acetone, Essigester, unl. in Chlf., CCl₄, Lg., Bzl., Toluol. Übliches Verh. gegen NaOH. — *Äthylester*, C₈H₁₀O₄NCl. Ebenso aus Lävulinsäureäthylester. Täfelchen aus Ä. + Lg., F. unscharf 145° (Zers.), sonst wie die Säure.

Chlor-i-nitrosoacetophenone, C₆H₅·CO·CCl·N·OH. Wird nach dem üblichen Verf. nicht erhalten, da die Komponenten auch in sd. CCl₄ nicht miteinander reagieren. Bei über 140° (in hochsd. Lösungsm.) wirkt NOCl oxydierend unter B. von Benzoesäure u. NH₄Cl. Mit der Verb. SnCl₄, 2NOCl in sd. CCl₄ entsteht i-Nitrosoacetophenone. Bringt man aber Dämpfe von Acetophenone mit NOCl-Gas in einem geeigneten App. zur Rk., so erhält man die gesuchte Verb., allerdings mit

höchstens 25% Ausbeute. Viel glatter bildet sie sich aus *i*-Nitrosoacetophenon u. NOCl (2,6 Moll.) in CCl₄ nach dem üblichen Verf. Nadeln aus CCl₄, Bzl. u. Chlf., F. 132—133°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in CCl₄, Lg., unl. in W. Verhält sich gegen NaOH wie Chlor-*i*-nitrosopinakolin (vgl. oben), bei längerem Kochen damit entsteht Benzoesäure. Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb, beim Erhitzen HCl-Abspaltung, ebenso beim Erhitzen über den F. — *Oxim*, C₈H₇O₂N₂Cl, Nadelchen aus Ä., F. 193 bis 194° (Zers.), unl. in Chlf., CCl₄, Lg., wl. in W., zl. in A., Ä. Geht mit NaOH (gelbe Lsg.) u. sd. W. in die Hydroxamsäure über. — *Benzoylverb.*, C₁₅H₁₀O₃NCl. Mit C₆H₅COCl bei 100°. Nadeln aus 75% ig. A., F. 91°, ll. in Bzl., Toluol, zl. in A., Lg., unl. in W. — *Anilino-*i*-nitrosoacetophenon*, C₁₄H₁₀O₂N₂, Blättchen aus Toluol, F. 147°, ll. außer in Lg., Toluol, unl. in W. — *Chlor-*i*-nitrosomethyl-*p*-tolylketon*, C₉H₈O₂NCl, Nadeln aus CCl₄, F. 128—129°, sonst wie das Acetophenonderiv. Mit sd. NaOH wird *p*-Toluylsäure abgespalten. — Bei der Umsetzung von dampfförmigem *p*-Chloracetophenon mit NOCl entsteht keine Chlor-*i*-nitrosoverb., sondern ein Gemisch von *p*-Chlorbenzoesäure u. *i*-Nitroso-*p*-chloracetophenon, C₈H₆O₂NCl, Nadelchen aus CCl₄, F. 127°, reagiert nicht mit NOCl. — Aus dampfförmigem Phenylacetone u. NOCl wurde das bekannte α -*i*-Nitrosophenylacetone, C₈H₇·C(:N·OH)·CO·CH₃, Nadelchen aus Bzl., F. 164—165°, erhalten. Liefert bei der Oximierung *Methylphenylglyoxim*, C₈H₇·C(:N·OH)·C(:N·OH)·CH₃, Nadelchen aus A., F. 237—238°.

*Chlor-*i*-nitrosobenzalacetone*, C₈H₅·CH:CH·CO·CCl:N·OH. Nach dem üblichen Verf. mit 2,2 Moll. NOCl, erst bei -12°, dann über Nacht in Kältemischung. Ausbeute an reinem Prod. 21%. Nadeln aus CCl₄, dann Chlf., F. 121—122° (Zers.) nach Schwärzung bei 110—115°, unl. in W., wl. in Lg., Bzl., CCl₄, zl. in Chlf., ll. in A., Ä. Lsg. in überschüssigem Alkali zwar gelb, aber unter Zers. der Hydroxamsäure. Macht man aber die alkoh. Lsg. nur annähernd alkal., so ist nach Ansäuern die Hydroxamsäurerk. positiv. Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb. Mit SnCl₄ in Bzl. entsteht eine dunkelrote Molekülverb. KMnO₄ wird entfärbt. Mit sd. NaOH wird Zimtsäure abgespalten. — *Dibromid*, C₁₀H₈O₂NClBr₂. Blättchen aus CCl₄, F. 156 bis 157° (Zers.) nach Schwärzung bei 140°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in CCl₄. Lsg. in NaOH gelb unter Zers. — *Anilino-*i*-nitrosobenzalacetone*, C₁₆H₁₄O₂N₂. Gelbe Blättchen aus A., F. 176—177° nach Bräunung, unl. in W., Lg., wl. in A., Bzl., ll. in Ä., Chlf., unl. in NaOH, bei längerer Einw. Zers. — *Chlor-*i*-nitroso-*p*-anisalacetone*, C₁₁H₁₀O₃NCl. Mit 4 Moll. NOCl in Ä. bei -15°, dann 16 Stdn. in Kältemischung. Ein Nd. (vgl. unten) wird abfiltriert u. das Filtrat verdunstet. Nadelchen aus Chlf., F. 143—144° (Zers.), sonst wie das Benzalacetonderiv. Mit k. alkoh. NaOH wird *p*-Methoxyzimtsäure abgespalten. — Obiger in Ä. unl. Nd. ist *i*-Nitroso-*p*-anisalacetone, C₁₁H₁₀O₃N, gelbe Nadelchen aus Chlf., F. 173°. Lsg. in NaOH intensiv gelb ohne Zers. (LIEBIGS Ann. 444. 113—35. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

Geo L. Keenan und Raymond M. Hann, *Die optischen Eigenschaften des Coniinhydrochlorids*. Coniinhydrochlorid gibt mit Alkalien ein Öl, welches mit H₂PtCl₆ u. Mercurichlorid Additionsverb. liefert. Letztere, C₉H₁₇N·2HgCl₂, wird in Fl. suspendiert, deren Refraktionsindices bekannt sind, bis die Grenzlinie zwischen Krystall u. Fl. im polarisierten Licht verschwindet. Es wurden so gefunden $\alpha = 1,535$ u. $\gamma = 1,540$. In konvergierendem, polarisiertem Licht entstehen zweiachsige Interferenzkurven, der Winkel der opt. Achsen beträgt 30—35°. Zur Identifizierung der Verb. wird Salicylsäuremethylester mit einem Index = 1,535 empfohlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2063—64. Washington.) TAUBE.

Cyril W. Maplethorpe und Norman Evers, *Die Pikrate der Opiumalkaloide*. Die Pikrate wurden dargestellt aus 1—2 g der Basen, die in geringem Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. HCl gelöst wurden, u. Zusatz von kaltgesätt. wss. Pikrinsäurelsg. im Überschuß. Der Nd. wurde auf Buchnertrichter gesammelt u. aus geeignetem

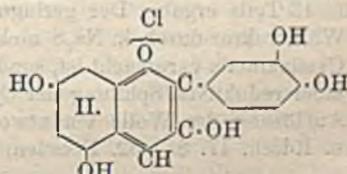
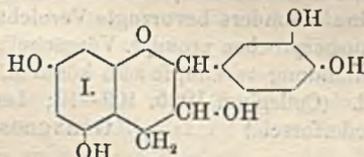
Lösungsm., meist 50% A., umkrystallisiert, bis F. konstant. — *Morphinpikrat*, F. 163—165° (korr.); *Kodeinpikrat*, F. 196—197° (korr.); *Thebainpikrat*, F. unter Zers. 217° (korr.), sintert bei 201° (korr.); *Narkotinpikrat* (aus 4 Vol. A. u. 1 Vol. W.), F. 174° (korr.); *Papaverinpikrat* (aus 50% A.), F. 181—183° (korr.); *Narceinpikrat* (absol. A.), F. 195° (korr.); *Cryptopinpikrat* (75%ig. A.), F. 161—163° (korr.); *Gnoscopinpikrat* (50%ig. A.), F. 185,5° (korr.); *Xanthalinpikrat* (90%ig. A.), F. 212,5° (korr.). (Pharmaceutical Journ. 115. 137—39.)

DIETZE.

D. B. Dott, *Notiz über Morphinhydrat*. Morphin verliert sein Krystallwasser im Wasserbade erst dann, wenn dieses mindestens 98,5° heiß ist; wenn ein solches nicht vorhanden ist, muß man im Luftbade bei 100—110° trocknen. Morphinhydrat in kleinen Krystallen zeigt beim Trocknen das Bestreben, über den Rand des Uhr-glases zu klettern, so daß es mit Papier oder einem größeren Glase bedeckt oder in einem Wägglase getrocknet werden muß. Kodein zeigt dieses Bestreben nicht. (Pharmaceutical Journ. 115. 137.)

DIETZE.

Karl Freudenberg, Hans Fikentscher, Max Harder und Otto Schmidt, *Die Umwandlung des Cyanidins in Catechin*. 20. Mitt. über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen. (19. vgl. FREUDENBERG, FIKENTSCHEER, u. WENNER, LIEBIGS Ann. 442. 309; C. 1925. I. 2557.) Nachdem in der 19. Mitt. die Konst. des *Catechins* u. *Epicatechins* im Sinne der Formel I. entschieden u. damit die nahe Beziehung zum *Cyanidin* (II.) festgestellt worden war, wurde dieser Zusammenhang auch auf synthet. Wege bewiesen. Erstens liefert der Pentamethyläther von II. bei der Hydrierung ein Prod., das verschieden vom *d,l-Catechinpentamethyläther*, aber ident. mit dem *d,l-Epicatechinpentamethyläther* ist. Letzterer wurde zum Vergleich aus den beiden Antipoden dargestellt. Auch die Bromderiv. beider Verb. sind ident. Zweitens liefert II. selbst bei der Hydrierung außer reichlich Gerbstoff u. Phlobaphenen ein mit *d,l-Epicatechin* ident. Prod., wie besonders der Vergleich der Acetylverb. zeigt. Da einerseits II. synthet. zugänglich ist, andererseits *d,l-Epicatechin* in *d,l-Catechin* umgelagert werden kann, so ist damit auch die Synthese des letzteren verwirklicht. Für das *Epicatechin* ist nun Formel I. gesichert. Hinsichtlich des *Catechins* sind Vff. nach wie vor der Ansicht, daß es mit *Epicatechin* diastereomer ist, denn wäre es strukturisomer (Cumaranderiv.), so müßten bei der Umlagerung des *d-Catechins* vor Eintritt völliger Inaktivierung 4 Racemate auftreten u. bei allen Verss. zwei übersehen worden sein. — Nachdem jetzt der Zusammenhang der Catechine mit den Flavonon u. Anthocyanidinen vollauf bestätigt ist, kann auch ihre Zusammengehörigkeit mit den kondensierten Gerbstoffen (vgl. FREUDENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1416; C. 1920. III. 714) als gesichert gelten. Das führt zu der weiteren Vermutung, daß die Grundkörper des Quebracho- u. Pistaziagerbstoffes analog I. gebaut sind; sie werden sich zum Fisetin u. Myricetin verhalten wie I. zum Quercetin.



l-Epicatechin. Die frühere Vorschrift (16. Mitt.) wurde verbessert. Ä. nach Extraktion von den Krusten abgießen, letztere mit W. anreiben, Krystalle absaugen, in h. W. lösen, vom Quercetin filtrieren, krystallisieren lassen. — *d-Epicatechin* (l. c.). Beste Umlagerungstemp. 112°. Nach Entfernung des inakt. Materials im Vakuum bei 80° trocknen, aus Aceton-Bzl. wiederholt fraktioniert fällen, um braune sirupöse Stoffe zu entfernen, vereinigte Abgüsse im Vakuum eindampfen, zuletzt unter Zu-

satz von W., bis Lsg. 25%ig., nach 12 Stdn. auf 60° erwärmen, Krystalle schnell abfiltrieren, aus W. umkrystallisieren. — *d,l-Catechin*. Durch Umlagerung eines hälftigen Gemisches der vorigen Verbb., wie l. c. für l-Epicatechin angegeben. — *l-Epicatechinpentamethyläther*. l-Epicatechin wird über die Pentaacetylverb. (vgl. FREUDENBERG, BÖHME u. BECKENDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1209; C. 1921. III. 417) in den Tetramethyläther (vgl. FREUDENBERG u. PURRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1191; C. 1923. III. 783) übergeführt u. dieser mehrfach mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. 50%ig. KOH behandelt, Prod. mit CCl_4 herausgel., Rückstand dieser Lsg. nach Ausziehen mit k. CH_3OH u. w. verd. A. (1 : 1) aus A.-W. (3 : 1), dann A. umkrystallisiert. Seidige Nadeln, F. 103—104°, $[\alpha]_{578}^{18} = -83^\circ \pm 1,5$ (in Acetylen-tetrachlorid), abweichend von den in der 16. Mitt. angegebenen Zahlen. — *d-Epicatechinpentamethyläther*, F. 103—104°, $[\alpha]_{578}^{18} = +84^\circ$ (in Acetylen-tetrachlorid). — *d,l-Epicatechinpentamethyläther*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6$, aus CH_3OH , F. 113—114°. — *Bromderiv.*, $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Br}$. In Eg. Aus CH_3OH , F. 138—139°. — *d-Catechinpentamethyläther*, F. 93—95°. — *Cyanidinchloridpentamethyläther* (nach II.). Darst. nach PRATT u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 127. 166; C. 1925. I. 2310), Rk.-Gemisch 12 Stdn. über KOH stehen lassen, Prod. mit Ä., dann Chlf. waschen. Nadeln aus CH_3OH , Zers.-Punkt 160°. — Bei der Hydrierung von 1 g desselben in 75 ccm A. + 0,5 g Pt-Mohr wird 1 H_2 schnell, der Rest langsam aufgenommen; Filtrat mit W. bis zur Trübung verd., Nd. aus verd. A. umkrystallisieren. Ident. mit *d,l-Epicatechinpentamethyläther*, F.-Depression mit *d,l-Catechinpentamethyläther*. — Zur Hydrierung von II. wird eine Lsg. von 0,357 g in 5 ccm CH_3OH + 0,02 ccm konz. HCl schnell zu 1 g Pt-Mohr + 2 ccm CH_3OH gesetzt u. sofort unter Eiskühlung mit H geschüttelt. 1 H_2 wird in wenigen Min. aufgenommen, der Rest soll in $\frac{1}{2}$ Stde. absorbiert sein. Dann abdekantieren, mit Aceton nachwaschen, Cl' mit Ti_2CO_3 -Lsg. genau ausfällen, zentrifugieren, auf 2—3 ccm im Vakuum einengen, 36 Stdn. mit Ä. extrahieren, Ä.-Rückstand in Eiswasser aufnehmen, Filtrat im Exsiccator eintrocknen, Rückstand in Aceton lösen, farbige Anteile mit Bzl. fällen, Lsg. im Vakuum verdampfen, Rückstand in W. lösen, zum Sirup einengen u. mit *d,l-Epicatechin* impfen. Schwach rötliche Nadeldrusen mit $2\frac{1}{2}$ H_2O , die entwässert bei 130—140° erweichen, wieder fest werden u. sich bei 224° zers., ident. mit *d,l-Epicatechin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$. — *Pentaacetylverb.*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$, Blättchen aus CH_3OH , dann A., F. 168° (korr.). F.-Depression mit Pentaacetyl-*d,l-catechin*. (LIEBIGS Ann. 444. 135—45. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) LINDENB.

M. Bergmann und F. Stather, *Über die Veränderung von Keratin durch Alkalien*. (Vorl. Mitteilung.) Es wurde rohe Schafwolle (250 g) bei 15° in wss. Na_2S gelöst, der entstandene H_2S bei schwach saurer Rk. durch Verdampfen vertrieben, der Gesamtrückstand mit HCl hydrolysiert u. im Hydrolysat wurden mit einer indirekten Methode 9,7 Teile *Cystin* festgestellt, während nicht mit Na_2S vorbehandelte Wolle 13 Teile ergab. Der geringe Unterschied läßt vermuten, daß die Zerstörung der Wollstruktur durch k. Na_2S nicht durch eine besonders bevorzugte Vernichtung des *Cystin*anteils verursacht ist, sondern das „ausgesprochen protolyt. Vorgänge“, die mit einer reduktiven Spaltung der *Cystin*disulfidbindung verknüpft sein könnten, für die Auflösung der Wolle verantwortlich sind. (Collegium 1925. 109—10; Leder-techn. Rdsch. 17. 81—82. Dresden, Inst. f. Lederforsch.) GERNGROSS.

E. Biochemie.

Felix G. Gustafson, *Tägliche Aciditätsänderungen bei Bryophyllum calycinum*. Vf. fand, daß die Acidität des Zellsaftes von *Bryophyllum calycinum* während der Nacht bis vormittags gegen 10 Uhr zunimmt auf ca. pH 3,75 u. im Laufe des Tages wieder auf pH 5,25 abnimmt. Licht ist der Hauptfaktor, der die Abnahme der $[\text{H}^+]$

bewirkt. Der äußere Sauerstoffdruck beeinflusst die Acidität der Pflanze nicht, noch die Zers. des extrahierten Saftes. (Journ. Gen. Physiol. 7. 719—28.) HAASE.

Jules Amar, *Wassergehalt der Zellen und Vitalität*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 465; C. 1925. I. 1880.) Energet. Gewebe (Hirn, Herz, Muskeln) zeigten allgemein hohen Gehalt an W. gegenüber vegetativen Geweben (Leber, Darm, Knochen). Jene zeigen ferner intensivere Atmung. Lipide begünstigen zwar den Eintritt des W. in die Zelle, ersetzen aber nicht die Eigenenergie des cytoplasm. Kolloids. Vf. schließt: Die Vitalität der Zellen drückt sich in der Intensität des Atmungsstoffwechsels im gegebenen Moment aus. Die Atmung ist im allgemeinen intensiver in den energet. Geweben, hier begünstigt durch hohen Wassergehalt u. größere Oxydaskonz. Nur das gebundene W. des Protoplasmas unterhält die Arbeit der osmot. Kräfte u. das Ernährungsphänomen, dessen Wesen diastat. bleibt. Aber die biochem. Ursachen dieses Anteils an gebundenem W., wie ihr Einfluß auf die Oberflächenspannung des Mediums, sind noch ungeklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1608—11.) SPIEGEL.

E₁. Enzymchemie.

Hans v. Euler und Karl Myrbäck, *Neue Ergebnisse über den enzymatischen Abbau und Aufbau der Kohlehydrate*. (Vgl. S. 932 u. Svensk Kem. Tidskr. 36. 295; C. 1925. I. 698.) Aus noch unveröffentlichten Verss. von **Sjöberg** sowie eigenen Verss. ziehen Vf. folgenden Schluß über die Glykogensynthese in vitro; „Wo — vom Lebergewebe zunächst abgesehen — überhaupt eine *Glykogensynthese* stattfindet, ist dieselbe nicht die Reversion einer enzymat. Hydrolyse im Sinne der Gleichungen $\text{Glucose} \rightarrow \text{Maltose} \rightarrow \text{Dextrine (oder Polyamylosen)} \rightarrow \text{Glykogen}$.“ Dies ist auch als ein Schluß aus der neueren Meinung anzusehen, daß der Blutzucker (das Spaltungsprod. des Glykogens) nicht die Struktur u. Konfiguration besitzt, welche der α - bzw. β -1,4-Glucose zugeschrieben wird. Diese Glucose im Blut wird daher vorläufig hypothesenfrei als „*Bio-Glucose*“ bezeichnet. Die bei den negativ verlaufenen Verss. zur Synthese von Glykogen anwesenden Glucosidasen besitzen anscheinend keine Affinität zur α - u. β -Glucose. Die bisher verwendeten Enzymssysteme dürften auch außer den jetzt genauer als 1,4- α - bzw. 1,4- β -Glucosidasen keine Enzyme enthalten, welche imstande sind, 1,4-Glucose in „*Bioglucose*“ umzuwandeln. Als primäre Enzyme der *Stärke-* bzw. *Glykogenhydrolyse* nehmen Vf. *Bioglucosidasen* an, welche nach **KUHN** (S. 403) als α - u. β -Bioglucosidasen zu trennen sind u. später nach der Stellung der O-Brücke näher zu bezeichnen sind. Die *Amylobiase* von **PRINGSHEIM** ist mit β -Bioglucosidase identisch. Vf. nehmen an, daß Glykogen u. Stärke nicht durch 1,4- α -Glucosidasen (Maltase) oder die entsprechenden β -Glucosidasen angegriffen werden. Die Einw. des *Emulsins* auf Stärke (**KUHN**, Ztschr. f. physiol. Ch. 135. 12; C. 1924. II. 345) beruht also auf Ggw. einer Bioglucosidase. In einem System, das nur β -Bioglucosidase (den typ. Bestandteil des Malzes) enthält, löst dieses Enzym die Bindungen des Glykogens unter B. von Biodiglucose (γ -Diglucose). Die möglicherweise in der Biodiglucose erfolgende Umlagerung von Bioglucose in 1,4-Glucose (wobei Maltose entsteht) erfolgt ohne Trennung der Bindung. Während diese Umlagerung nicht unbedingt die Mitwirkung eines Enzyms erfordert, muß die B. der Di- u. Triamylosen enzymatisch erfolgen. — Aus den Arbeiten von **MEYERHOF** (Biochem. Ztschr. 150. 233; C. 1924. II. 2488) ziehen Vf. den Schluß, daß auch beim Kohlenhydrat-aufbau Zymophosphat u. Milchsäure eine wesentliche Rolle spielen. Jedoch zeigen Verss., daß der oxydative Abbau (Veratmung) von Nicht-Zymohexosen nicht an die Mitwirkung der *Cozymase* gebunden ist. — An einem Vers. wird gezeigt, daß Brenztraubensäure durch an sich sehr gärowirksames Carcinom nicht vergoren wird. Dies zeigt ein Fehlen der *Carboxylase*. Vf. glauben, daß die B. von CH_3CHO im Tier-

u. Pflanzenkörper nicht an die Carboxylase gebunden ist. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 173—84. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

A. Bach, W. Engelhardt und A. Samysslów, *Über die Rolle der Begleitstoffe bei der Immunisierung mit Invertasepräparaten*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 148. 456; C. 1924. II. 1212.) Injektionen von Saccharasepräparaten führen bei Kaninchen zur B. eines Immunerums, welches die Wrkg. von Saccharase zu 10—15% hemmt. Die Verss. der Vff. zeigen, daß die Begleitstoffe des Fermentes als Antigen wirken, daß man nicht von einem „Antiferment“ sondern nur von einer antifermentativen Wrkg. sprechen kann (vgl. ABDERHALDEN u. WERTHEIMER, Fermentforschung. 6. 286; C. 1923. I. 797). Adsorbiert man die Eiweißstoffe des Immunerums an Kaolin oder phosphormolybdänsaures NH₄, u. adsorbiert darauf die Saccharase an diese Adsorbentien, so wird die Wrkg. der Saccharase nicht gehemmt. Dabei zeigt sich, daß die Immunsera eine fermentbindende Wrkg. haben, da Saccharase an phosphormolybdänsaures NH₄ erst nach der Behandlung des Adsorbendums mit Immunerum adsorbiert wird. Gereinigte Saccharasepräparate erzeugen schwächere Immunsera als ungereinigte Präparate (Autolysesaft) gleicher Aktivität. Auch durch Erhitzen inaktiviertes Ferment vermag Immunsera zu erzeugen. — Die antifermentative Wrkg. des Immunerums wird durch halbstündiges Erhitzen auf 80° fast völlig vernichtet. (Biochem. Ztschr. 160. 261—68. Moskau, Biochem. Inst.) HESSE.

P. Rona, A. Fiegel und Y. Nakahara, *Untersuchungen über Leber- und Blutkatalase*. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 134. 20; C. 1923. I. 974.) Die mit KCN vergiftete Katalase (aus Leber oder Blut) erholt sich nach einer bestimmten von der Konz. des Giftes abhängigen Zeit. Diese Erholung erfolgt nach allmählicher Zerstörung des KCN durch das H₂O₂. Die aus dieser Rk. entstandenen Oxydationsprodd. haben auch nach völliger Zerstörung des KCN eine schwach hemmende Wrkg. auf Katalase. — Die Hemmung der Katalase durch SO₄²⁻, Cl⁻ oder NO₃⁻ hängt stark von der [H⁺] des Mediums ab. Bei saurer Rk. (pH 3—5) ist die Wrkg. sehr stark, während sie bei pH 7,3—8 schwach oder kaum nachweisbar ist. (Biochem. Ztschr. 160. 272—84. Berlin, Univ.) HESSE.

E₅. Tierphysiologie.

E. Herrmann, *Untersuchungen über den Einfluß von Chologen auf die Gallenabsonderung*. Durch Vers. an Kaninchen mit chron. u. akuten Gallenblasen fisteln wurde gefunden, daß Chologen Menge u. Trockenrückstand der Galle vermehrt. Zusammengabe von „Chologen 1 u. 2“ (ohne Angabe der Zusammensetzung!) wirkt stärker als getrennte Gaben. „Chologen 3“ bewirkt Steigen der Gesamtzellenmenge ohne Änderung von Refraktion u. Trockenrückstand. (Münch. med. Wchschr. 72. 1334—36. Freiburg i. Br.) MÜLLER.

G. Mansfeld und E. Geiger, *Untersuchungen über den Mechanismus der Insulinwirkung*. N. Katzenherzen mit Ringerlsg. durchströmt verbrauchen im Mittel etwa 1,6 g Traubenzucker pro g u. Stde. (Steril gearbeitet!). Dieser Verbrauch nimmt nach Insulinzusatz bei dem gleichen Herzen nicht zu (im Mittel 1,4 g Traubenzucker). Anders bei Herzen von Katzen, denen 2 Tage zuvor das Pankreas extirpiert war: Zuckerverbrauch nur 0,3 g, nach Insulinzusatz aber wie n. 1,3 g pro g u. Stde. — Die diabet. Störung wird also, ohne Eingreifen anderer Organe, durch Insulin vollkommen aufgehoben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 106. 276—86. Pécs.) MÜLLER.

A. Bickel und O. Kauffmann, *Über das Wesen und die Beeinflussung aglykourischer Stoffwechselstörungen der N-freien kohlenstoffhaltigen Substanz durch Insulin*. (Dysoxydative Karbonurie.) Vorl. Mitt. (Vgl. S. 1371.) Das Verhältnis C:U ist im Harn des n. Menschen von einer bestimmten Größe. Bei Stoffwechselstörungen (z. B. Avitaminose) ist der Kohlenstoffgehalt im Verhältnis zum Stickstoff erhöht.

Diese Erscheinung wird als eine Unfähigkeit des Organismus, den im Harn mehr erscheinenden Kohlenstoff zu CO_2 zu oxydieren, aufgefaßt. Durch *Insulin* kann die Mehrausscheidung aufgehoben werden. Diese Stoffwechselstörung wird als „dysoxydative Carbonurie“ bezeichnet. (Münch. med. Wchschr. 72. 1018 bis 1019.)

MEIER.

Léon Blum und M. Delaville, *Untersuchungen des Mechanismus der Acidose*. (C. r. soc. de biologie 93. 289—91. — C. 1925. II. 1371.)

MEIER.

V. Balthazard und M. Philippe, *Methämoglobin enthält mehr Sauerstoff als Oxyhämoglobin*. Im Gegensatz zu NICLOUX u. ROCHE (S. 1292) vertreten Vf. die Ansicht, daß es sich beim Methämoglobin um ein Peroxyd handelt u. belegen die Ansicht durch Reduktions- u. gasanalyt. Verss. (C. r. soc. de biologie 93. 398 bis 400.)

OPPENHEIMER.

Katsuzo Hayashi, *Über den Einfluß des Alkohols auf die Viscosität von Blutserum*. Vf. konnte die Beob. von FÜRTH u. BLÜH (Kolloid-Ztschr. 34. 129; C. 1924. II. 355), daß bei Zusatz von A. zu Blutserum die Viscosität durch ein Minimum geht, nicht bestätigen; die bei 20° gemessene Viscosität der Mischungen steigt stetig u. nahezu linear mit dem A. Gehalt. (Kolloid-Ztschr. 36. 227. Nagoya, Univ.) KRÜ.

J. S. Mc Hargue, *Die Vereinigung von Kupfer mit Stoffen, die das fettlösliche A-Vitamin enthalten*. (Vgl. Journ. Agricult. Research 24. 781; C. 1925. I. 756.) Cu findet sich weit verbreitet vor allem in pflanzl. Prodd., so im Gewebe wachsender Pflanzen, in Pflanzensamen. ferner im tier. Fötus, in Milch u. im Gelbei. Das in der n. Leber vorkommende Cu hat nach Ansicht des Vf. Bedeutung als Katalysator. — Da die gleichen Stoffe auch A-Vitamin enthalten, vermutet Vf., daß dieses eine kolloidale Cu-Verbindung ist. Sie kommt besonders reichlich im Lebertran, der nicht allzu sehr rektifiziert wird, in Butter u. Sahne vor. Embryonale u. jugendliche Organe sind stark Cu-bedürftig u. relativ Cu-reich. (Albinot. Ratten.) (Amer. Journ. Physiol. 72. 583—94. Kentucky Agric. Exp. Station.)

MÜLLER.

G. Lorenzini, *Verschiedenheiten zwischen den Vitaminen der Nahrungsmittel und den isolierten Vitaminen*. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 192; 193—201. Mailand. — C. 1925. I. 1756.)

GRIMME.

Domenico Liotta, *Untersuchung über den Skorbut und über die antiskorbutische Wirkung von Orangen- und Citronensaft*. Weder durch Cl-Zusatz konservierter noch im Vakuum bei niedriger Temp. konz. Citronen- oder Orangensaft vermochte skorbutkranke Ratten zu heilen. Die angewandten Konservierungsmethoden zerstören das antiskorbut. Vitamin der frischen Säfte. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 202—24. Rom.)

GRIMME.

Enrico Sereni, *Über einige Eigentümlichkeiten der Wirkung von Kochsalz auf den Froschmuskel*. Verss. ergaben, daß der Oberschenkelquermuskel des Frosches in isoton. NaCl-Lsg. weniger stark arbeitet als in Ringerlsg. Es macht sich dagegen ein Ansteigen der Allgemtemp. des Muskels bemerkbar. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] I. 458—61.)

GRIMME.

E. Brill und R. Thiel, *Ein Beitrag zur Methode der pharmakodynamischen Prüfung des vegetativen Nervensystems*. Mittels intravenöser Injektionen von 0,01 mg Adrenalin, 7,5 mg Atropin u. 7,5 mg Pilocarpin wurden bei 60 Patienten unter Einhaltung konstanter Beobachtungsbedingungen u. besonderer Berücksichtigung starker psych. Labilität nur für Atropin u. Pilocarpin sicher positive Ausfälle dann festgestellt, wenn der systol. Blutdruck abfiel u. die Pulszahl so anstieg, daß die Kurven sich näherten. Die Pulszahl wird größer als die Blutdruckhöhe. — Für Adrenalin konnten nicht regelmäßig Blutdruckwerte über 150 mm Hg erreicht werden. Nur eine schnell einsetzende, deutliche Pupillenerweiterung kann als sichere Rk. angesehen werden. Die Pupille reagiert feiner als Blutdruck u. Puls. — Die Prüfung

des autonomen Nervensystems durch Arzneimittel ist beim Menschen vielen Fehlerquellen ausgesetzt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 106. 327—40. Jena.) MÜ.

L. E. Walbum, *Metallsalztherapie*. (Vgl. S. 1294.) Die Ergebnisse der bisher vom Vf. u. seinen Mitarbeitern veröffentlichten Unterss. über Einw. von Metallsalzen auf B. von Agglutinin u. Amboceptor sowie auf die Wrkg. baktericider Stoffe u. auf das lipolyt. Enzym im Blute sind in einer Tabelle zusammengestellt, aus der eine gewisse Übereinstimmung zwischen den Atomzahlen der Metalle u. ihrer Wrkg. erhellt. Von besonderer Bedeutung hat sich dabei die Konz. des Metallsalzes erwiesen. Es war auch früher schon gefunden worden, daß intravenöse Injektion von $MnCl_2$ in passender Menge bei einer Ziege die baktericide Fähigkeit des Blutes in ganz bedeutendem Grade steigerte. In Verss. mit Siggaard Andersen konnte dann das Leben von mit für sie hochvirulenten *Streptokokken* infizierten Kaninchen in ca. 40% der Fälle gerettet werden. Vf. fand dann ferner bei Anwendung von *Streptokokken*- u. *Staphylokokken*kulturen, die Kaninchen nicht zu infizieren vermochten, die aber bei Anwendung größerer Mengen doch, offenbar also durch Toxinwrkg., töteten, ausnahmslos Rettung durch geringe Mengen $MnCl_2$. Es wurden dann Verss. mit Salzen (meist Chloriden) fast sämtlicher Metalle angestellt, vorher mit dem *Ratinbacillus* infizierte Mäuse zu heilen. Sie hatten außer Cs u. Ir keine besondere Wrkg., diese vermochten bei einer gewissen Konz. die Tiere gegen die Infektion völlig zu schützen, so daß sich zum ersten Male die Möglichkeit ergab, durch Injektion von ganz kleinen Mengen eines Stoffes von bekannter chem. Zus. den tier. Organismus gegenüber einer tödlich verlaufenden Infektion völlig immun zu machen. Doch zeigten spätere Verss., daß sich diese Beobachtung keineswegs zu jeder Zeit u. mit jedem Präparat wiederholen ließ. Auf mit *Streptokokken* infizierte Mäuse hatten Cs u. Ir keine Einw. — Entsprechende Verss. wurden mit Salzen fast sämtlicher Metallsalze an mit *Tuberkelbacillen* infizierten Mäusen u. Meerschweinchen angestellt. Die unbehandelten Mäuse starben allmählich, aber, wie Bagger u. Mørch zeigen konnten, nicht an tuberkulöser Infektion, sondern an tuberkulöser Intoxikation, so daß Heilung durch Metallsalze wie oben bei den avirulenten Strepto- u. Staphylokokken eine Reizwrkg. der Metalle auf die Zerstörung der Toxine anzeigen würde. Einige Salze scheinen derartige Wrkg. zu besitzen, doch sind die diesbezüglichen Verss. noch nicht abgeschlossen. Bei den tuberkulösen Meerschweinchen war die Einw. der Metalle sehr verschieden. Als Beispiele der wirksamsten werden Al u. Mn, der mittelguten Au u. der wenigst wirksamen Cs hervorgehoben. Auch hier zeigt sich wieder die große Bedeutung der Konz. Die therapeut. wirksamste Konz. ist niedriger als die, welche das Bakterienwachstum stimuliert, u. fällt zusammen mit der optimalen für Förderung der B. von Antikörpern. Bei Verwendung größerer Dosen wird dagegen das Wachstum des krankheitserregenden Mikroorganismus gefördert, das antikörperbildende Vermögen des Organismus herabgesetzt u. schließlich in vielen Fällen die Gefahr einer Metallvergiftung gegeben. — Da die Metallsalztherapie im Grundgedanken auf Förderung der Lebensfunktion in größtmöglichem Maße hinausläuft, kann sie vielleicht auch mit Vorteil gegenüber anderen Leiden (z. B. Störungen der inneren Sekretion) Verwendung finden; von Interesse wäre auch Erforschung des Einflusses der Metallsalze auf das Wachstum von n. u. patholog. Gewebe. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 43. 433—64.) SPIEGEL.

H. Foley und M. Brouard, *Beweis für die Wirksamkeit der täglichen Behandlung mit kleinen Chiningaben zur Verminderung des Virusvorrats beim Sumpffieber der Eingeborenen*. (Vgl. S. 480.) Durch Best. des Milchindex u. des plasmod. u. gamet. Parasitenindex im Laufe von > 1 Jahr hat Vf. in Algier den Beweis für die Wirksamkeit der bezeichneten Behandlungsart erbracht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1076—78.) SPIEGEL.

H. A. L. Banham, J. S. Haldane und Thomas Savage, *Die Gegenwart des NO-Hämoglobins nach dem Tode, seine klinische und gerichtlich-medizinische Bedeutung.* Die rote Farbe des Blutes in der Leiche, die im allgemeinen auf CO-Hämoglobin bei CO-Vergiftung bezogen wird, wurde in einem Falle einer unter starker Cyanose zum Tode führenden Erkrankung eines Kohlenarbeiters als durch NO-Hämoglobin bedingt festgestellt. Die Ursache ist wahrscheinlich die Ggw. von Nitrit, vielleicht von Mikroorganismen gebildet. Bei dem Befunde roten Blutes in der Leiche muß neben CO auch an diese Möglichkeit gedacht werden. CO-Hämoglobin u. NO-Hämoglobin unterscheiden sich dadurch, daß beim Kochen nur das letztere ein rotes Koagulum liefert. (Brit. Medical Journal 1925. II. 187—89.) MEIER.

G. Analyse. Laboratorium.

Drees, *Die Entstehung und Entwicklung der württembergischen Präzisionswagenindustrie.* Vf. schildert die Entwicklung der vom Pfarrer PHILIPP MATTHÄUS HAIN (1764-1770 in Onstmettingen) begründeten württemberg. Präzisionswagenindustrie. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 65. 421—22. 429—30. Stuttgart.) JUNG.

Cecil O. Harvey, *Ein leicht herstellbarer mechanischer Rührer.* Der Rührer, der als Ersatz für elektr. betriebene Rührer dient, wird von einer kleinen den Wasserturbinen ähnlichen Dampfturbine getrieben. Er ist beschrieben u. abgebildet. Der Antrieb erfolgt unmittelbar durch den Kolben. Der Auspuff steht mit einer Wasserpumpe in Verb. (Chemistry and Ind. 44. 815.) ENSZLIN.

Alfons Klemenc, *Ein empfindliches Glasmanometer für Gase, die Quecksilber angreifen.* Das Manometer ist ähnlich konstruiert wie das von BAUME u. ROBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1199; C. 1920. II. 67). Als Sperrfl. dient ein leichtes Paraffinöl, das sich in einer Glascapillare befindet, die auf der einen Seite durch eine feine Glasmembran verschlossen u. auf der anderen Seite mit einem Hg-Manometer verbunden ist. Nachdem der App. im Thermostaten auf die Vers.-Temp. gebracht ist, wird im geschlossenen Glasgefäß, in das die Capillare mit der Membran eingeschmolzen ist, das Gefäßchen mit der Substanz, dessen Druck gemessen werden soll, zertrümmert u. der gegen die Membran ausgeübte Druck im Hg-Manometer gemessen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2173—75. Wien, Univ.) JOSEPHY.

Philip F. Weatherill, *Füllen von Quecksilbermanometern.* Hg wird im Hochvakuum in das Manometer dest. u. dann an einer zwischen Manometerschenkel u. Destillationsgefäß befindlichen Einschnürung zugeschmolzen; im Hg gel. Gase können während der Dest. durch ein Nebenrohr entweichen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1947. Michigan, Univ.) KRÜGER.

W. A. Noyes, *Ein einfaches Differentialluftthermometer für niedrige Temperaturen.* An eine 50 cm lange u. 0,8 mm weite Glascapillare wird eine Kugel von 2,5—5 cm angeblasen, in die Capillare ein etwa 5 mm langer Hg-Faden eingeführt, durch Abkühlen in eine Entfernung von ca. 100 mm vom Ende gebracht u. das Rohr zugeschmolzen; ist die Länge der Capillare oberhalb des Hg bei 0° 1, so ergibt sich die Länge bei der Temp. T nach der Formel $(1/T) 273$. Mit Hilfe der hiernach berechneten Werte u. experimentell bestimmter Fixpunkte bei 0°, — 78,5° u. — 191,62° kann die Skala für den Bereich von — 191° bis 0° durch graph. Interpolation mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3^\circ$ hergestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1942—44. Urbana, Univ. of Illinois.) KRÜGER.

Donald H. Andrews, Girard T. Kohman und John Johnston, *Löslichkeitsbeziehungen isomerer organischer Verbindungen. II. Die Bestimmung der Gefrierpunkte von binären Mischungen.* Vf. beschreiben einen App., welcher exakte Zeittemperaturkurven aufzunehmen gestattet (Zeichnung). Er besteht im wesentlichen

aus einem elektr. heizbaren Thermostaten, den ein halbdurchsichtiges Dewargefäß bildet, in welchem sich ein zweites Dewar befindet u. endlich in diesem ein dünnwandiges Gefäß, das die zu untersuchende Substanz enthält. Das zweite Dewar ist mit Luft gefüllt. Die Temp. aller Bäder werden mit Hilfe von Thermoelementen gemessen. Der Vorteil des App. ist die Möglichkeit, Messungen mit kleinen Mengen ausführen zu können. Vff. diskutieren die Abkühlungskurven binärer Gemische, deren Werte mit dem beschriebenen App. exakt zu bestimmen sind. (Journ. Physical Chem. 29. 914—25.) HAASE.

H. Dold, *Ein einfacher Trübungs- und Tönungsmesser (Turbido-colorimeter)*. Man bestimmt in einer kleinen Meßröhre die Höhe der Fl.-Säule, bei der ein schwarzes Strichnetz (auf einer Milchglasplatte) sichtbar wird. Der ganze App. ist sterilisierbar u. erfordert wenig Fl. — Man kann, da zwei kleine Meßröhren vorhanden sind, neben dem absoluten auch den relativen Trübungsgrad, verglichen mit einer Vergleichslsg., best. — Bei Durchsicht auf eine gewöhnliche durchsichtige Glasplatte kann man ferner den „Tönungsgrad“ feststellen. (Münc. med. Wehschr. 72. 1325—26. Marburg a. L.) MÜLLER.

S. Glasstone, *Ein abgeändertes elektrometrisches Verfahren zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. Analyst 50. 49; C. 1925. I. 2458 u. Journ. Chem. Soc. London 125. 2646; C. 1925. I. 2289.) Die Abänderung besteht in der Verwendung einer polarisierten Pt-Kathode. Das neue Verf. erfordert nicht Zufuhr von H_2 , das Gleichgewicht ist schnell hergestellt; es ist aber nur anwendbar für p_H weniger als 3 u. mehr als 11, es sei denn, daß die Lsgg. gut gepuffert sind. In alkal. Lsgg. ist das neue Verf. dem bisher üblichen sehr überlegen. (Analyst 50. 327—30. Exeter.) RÜHLE.

V. Kubelka, *Das Prinzip der elektrometrischen Methode zur Bestimmung von p_H* . Erörterung der Theorie der Wasserstoffgaskettenmethode. (Gerber 51. 73 bis 74.) GERNGROSS.

D. C. Cox, *Differentialerlektrotitration*. Die Differentialmethode zur Ausführung von Elektrotitrationen ist folgende: die zu titrierende Lsg. wird in einen 200 ccm Meßkolben gegeben, bis zur Marke mit dest. W. aufgefüllt, gut durchgemischt. Die Fl. wird genau geteilt u. die beiden Hälften werden in 2 Bechergläsern nebeneinander gleichzeitig titriert. In jeden Teil taucht ein Pt-Draht als Elektrode, die Drähte sind mit einem Potentiometer oder Millivoltmeter verbunden, so daß die Potentialdifferenz genau bestimmt werden kann. Ein Streifen Filtrierpapier dient als leitende Brücke zwischen den beiden Bechergläsern. Die Titrationen werden so ausgeführt, daß die rechte Bürette der linken immer 0,2 ccm voraus ist. Anfangs ist die Potentialdifferenz fast Null. Das Maximum der Potentialdifferenz kennzeichnet den Endpunkt der Titration. Aus der Summe der verbrauchten ccm ergibt sich der Titer der Lsg. Potentialdifferenzkurven für die Titration von Na_2CO_3 mit $1/10$ -n. HCl zeigen 2 scharfe Maxima. Die Methode ist einfacher als die übliche, denn sie erspart das Aufzeichnen von Kurven, u. die Kalomelhalbzelle wird vermieden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2138—43. Pittsfield [Mass.], General Electric Co.) JOSEPHY.

George Newbery, *Die Bestimmung von Arsen in organischen Verbindungen*. Die zu analysierende Substanz (0,2 g) wird in 20 ccm W. mit 4—5 g NH_4 -Persulfat bis zur vollständigen Entfärbung (10 Min.) gekocht, 40 ccm n-Oxalsäure hinzugefügt, weitere 2 Min. gekocht, 2-n. H_2SO_4 (20 ccm) u. 10% KJ (10 ccm) mit einem Siedesteinchen hinzugefügt u. das Jod durch Kochen vollständig verjagt (15 Min.). Die schwach gelbe Lsg. wird mit $1/20$ -n. Thiosulfat vorsichtig entfärbt, die Lsg. auf 100 ccm verd., 30 ccm 2-n. Na_2CO_3 hinzugesetzt u. die noch saure Lsg. mit $NaHCO_3$ versetzt, bis ca. 1 g davon im Überschuß vorhanden ist u. bei 35—40° mit $1/10$ -n.

J u. Stärke titriert. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1751—52. Wandsworth, Lab. MAY u. BAKER.) TAUBE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

W. S. Hendrixson, *Die Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf Sulfit*. II. (I. vgl. S. 585.) Während Sulfit mit Bromat, Dichromat u. Permanganat allein nicht vollständig zu Sulfat oxydiert wird, verläuft die Best. quantitativ, wenn die Oxydationsmittel bei Ggw. von Jod angewandt werden; bei Dichromat u. Permanganat ist $\frac{1}{2}$ ihres Äquivalentes, bei Bromat $\frac{1}{3}$ des Äquivalentes an Jod notwendig. Die Titration mit Jodat liefert ohne Ggw. von Jod quantitative Ergebnisse. Die Titrationen wurden, um Einw. von Luft oder Entweichen von SO_2 oder Halogen zu verhindern, in Vakuumkolben aus Pyrexglas ausgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2156—59. Grinnell [Iowa], Coll.) JOSEPHY.

H. Droop Richmond, *Darstellung der Neflerschen Lösung*. Zu der Bemerkung von FREDERICK (S. 841) über die Feststellungen des Vfs. (Analyst 50. 67; C. 1925. I. 2250) wird bemerkt, daß Vf. eine Steigerung der Empfindlichkeit beim Lagern bei den Lsgg. bemerkt hat, die bei der Herst. vermutlich etwas zu hoch erhitzt worden waren, während bei den vorschriftsmäßig hergestellten Lsgg. eine solche Zunahme beim Altern nicht eintrat, diese Lsgg. waren von vornherein sehr empfindlich. (Analyst 50. 336—37.) RÜHLE.

G. E. F. Lundell und **J. I. Hoffman**, *Die Analyse von Mineralphosphaten*. Angabe von Verf. zur Best. von W., P_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO u. MgO. Vergleichende Verss. nach verschiedenen Verf. Die Verwendung von $\text{B}(\text{OH})_3$ bei der Herst. der Analysenlsgg. vermindert den Angriff des HF auf Glas u. verhindert Störungen durch HF bei den P-Bestst. Die Ausfällung der Lsg. des mit NH_4 -Molybdat erhaltenen Nd. mit Magnesiamixtur enthält stets Mo u. hat eine nach Art der Ausführung schwankende Zus. Für genaue Bestst. empfiehlt sich nochmalige Lsg. des Nd. in HCl mit folgendem Zusatz von 2—3 cem Magnesiamixtur u. Fällung mit NH_3 . Bei der alkalimetr. P-Best. darf nach Zusatz des Molybdatreagens nicht erhitzt werden; das Verhältnis 23 : 1 darf nur bei peinlich genauer Befolgung der Analysenvorschrift eingesetzt werden. Für das l. Fe sind leicht übereinstimmende Zahlen zu erhalten, während die Best. des l. Al große Aufmerksamkeit erfordert. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 184—206. Washington, Bureau of Standards.) GROSZFELD.

N. Tananajew, *Verwendung der Essigsäure und des Wasserstoffsperoxydes bei der Analyse der Metalle und Legierungen*. Viele Metalle (Sn u. Sb ausgenommen), sowie deren Legierungen, lösen sich glatt in 50%ig. Eg. + 30%ig. H_2O_2 . Man bekommt dabei eine für weitere Rkk. gut geeignete Lsg., weil die schwache Essigsäure die meisten Fällungen nicht hindert. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 100. Kiew, Polytechn.) BIKERMAN.

Leon A. Congdon und **Geo. Vanderhook**, *Kritische Studien über Analysenmethoden*. XV. *Magnesium*. (XIV. vgl. Chem. News. 129. 302; C. 1925. I. 1229.) 11 Methoden bzw. Modifikationen zur quantitativen Best. von Mg wurden nachgeprüft (in Klammern die durchschnittlichen Abweichungen vom theoret. Wert in %): Gravimetr. Pyrophosphatmethoden: a) Fällung mit NaH_2PO_4 durch unmittelbares Zugießen des Reagens u. Filtrieren nach 12 Stdn. (— 0,21); b) NaH_2PO_4 wird allmählich unter Umrühren zugesetzt, nach 1 Stde. filtriert (— 0,08); c) Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ wie bei a) (— 0,08); d) Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ wie bei b) (+ 0,23); e) Fällung mit $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ wie bei a) (— 0,22). Gravimetr. Pyroarsenatmethoden: a) NaH_2AsO_4 wird auf einmal zugesetzt, nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert (— 0,05); b) Na_2AsO_4 wird allmählich unter Rühren zugesetzt, nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert (— 0,11). Fällung

nach CLASSEN (Ztschr. f. anal. Ch. 18. 373 [1875]) als Oxalat, Wägung als MgO (+ 0,11). Überführung von $MgCl_2$ in MgO durch Glühen in Abwesenheit anderer Metalle (—0,01). Volumetr. Methoden: HANDYS (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 31 [1900]) indirekte Neutralisationsmethode, bei der man das Mg als $Mg(NH_4)PO_4$ fällt u. nach der Gleichung $MgNH_4PO_4 + H_2SO_4 = MgSO_4 + (NH_4)H_2PO_4$, die überschüssige H_2SO_4 zurücktitriert (— 0,21). MEADS (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 746 [1901]) Methode, nach der der Nd. von $Mg(NH_4)AsO_4$ in H_2SO_4 gel. u. das aus zugesetztem KJ freigemachte J mit $Na_2S_2O_3$ bestimmt wird (— 0,21). Wege zur Erlangung gut krystalliner Ndd., Anweisungen zum Auswaschen u. Glühen des Nd. werden angegeben. (Chem. News. 130. 241—43. 258—61. 273—76. Syracuse, Univ.)

HERTER.

Alice Whitson Epperson, *Abscheidung von Mangan bei der Analyse von Kalkstein und ähnlichen Materialien.* Zum k. Filtrat der SiO_2 -Best. (150—200 cem mit 10—15 cem HCl) gibt man 5 cem NH_3 (D. 0,90), 5 Tropfen Rosolsäurelsg. (0,5 g in 50 cem W. + 50 cem A.) u. 1 g Ammoniumpersulfat. Mit NH_3 bis zur Rotfärbung neutralisieren, aufkochen u. 1 Min. im Sieden halten, sofort filtrieren, auswaschen mit h. 2%ig. NH_4Cl -Lsg., Nd. gel. in h. verd. HCl, abkühlen, erneut füllen, filtrieren u. Filtrat mit dem der ersten Fällung vereinigen. CaO bestimmen durch doppelte Fällung als Oxalat, MgO als Phosphat. (Ind. and Engin. Chem. 17. 744—45. Washington [D. C.]

GRIMME.

Wilfred W. Scott, *Eine billige Methode zur Bleibestimmung.* Die Probe wird in üblicher Weise über $PbSO_4$ in Bleichromat übergeführt u. letzteres in 50—100 cem NaCl-HCl-Lsg. (1000 cem gesätt. NaCl-Lsg. + 120 cem W. + 100 cem konz. HCl) gel., verd. auf 150 cem, zugeben von 10 cem Phosphorschwefelsäure (1:1) u. 4 bis 6 Tropfen Diphenylaminindicator (1 g Salz in 100 cem H_2SO_4). Zugeben von $\frac{1}{10}$ -n. $FeSO_4$ -Lsg. im Überschuß u. titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. $K_2Cr_2O_7$ - bzw. $KMnO_4$ -Lsg. bis zur Blaufärbung. 1 cem = 0,0069 g Pb. (Ind. and Engin. Chem. 17. 678. Los Angeles [Cal.]

GRIMME.

Arthur E. Stoppel, Charles F. Sidener und Paul H. M. P. Brinton. *Eine kritische Untersuchung der Trennung des Molybdäns vom Vanadium als Sulfid.* Zur Trennung von Mo u. V sind zwei Verff. gebräuchlich: a) Man sättigt die saure Lsg. mit H_2S u. vervollständigt die Fällung des Mo durch Erhitzen der Fl. im Druckgefäß; b) man versetzt die Lsg. mit $(NH_4)_2S$ u. fällt aus dem Gemisch der Thiosalze das Mo durch Ansäuern mit HCl nach Zusatz von Weinsäure, die gleichzeitige Abscheidung von V verhindern soll. Genaue Nachprüfung ergab die Überlegenheit von a). Die geringen nicht gefällten Mengen Mo werden durch etwas mitgerissenes V sehr gut kompensiert. Bei b) enthielt der Nd. stets V, dagegen war die Fällung von Mo quantitativ, so daß der Fehler nicht kompensiert wurde. Es erwies sich als vorteilhaft, nicht $(NH_4)_2S$ direkt zuzusetzen, sondern in die ammoniakal. Lsg. H_2S einzuleiten. Durch Auflösen des Nd. u. nochmalige Fällung dürfte man zu guten Resultaten kommen. Unter gewöhnlichen Umständen soll die Weinsäuremenge 2—3 g betragen. Bei a) hatte Zusatz von Weinsäure keinen Einfluß auf die Best. (Chem. News. 130. 353—55. Minncapolis [Minnesota], Univ.)

HERTER.

Dorothy Hall Brophy, *Bestimmung kleiner Mengen von Bor in Wolfram.* Die Copaux- u. Boiteausche Methode der titrimetr. B-Best. bei Ggw. von Glycerin (vgl. Bull. Soc. Chim. de France. [4] 5. 217; C. 1909. I. 1352) bedarf bei Anwendung auf B-W-Legierungen, die in W. u. HCl unl. sind, verschiedener Modifikationen. Vf. verfährt folgendermaßen: 0,3—0,5 g der Legierung in Form von Pulver oder Draht wird mit einem kleinen Überschuß von $NaNO_3$ u. der 2—3fachen Menge NaCl in einem Pt-Tiegel bis zum Beginn der Rk. erhitzt, die Flamme

abgestellt u. nach beendigter Rk. bei Rotglut 10 Min. geschmolzen. Der Tiegelinhalt wird in einer Pt- oder Porzellauschale in 30 cem W. gel., 2 g festes Ba(OH)_2 zugefügt, zum Sieden erhitzt u. in einen Erlenmeyer filtriert (BaCO_3 u. Ba-Wolframat stören bei der Titration); ein Mitreißen von B tritt nicht ein. Dem Filtrat werden zur Zers. von Nitriten 1 Tropfen Methylorange u. einige KJ-Krystalle zugesetzt, mit HCl (1:1) angesäuert, nach einigen Min. das freie J_2 mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reduziert u. 10 Min. ein CO_2 -freier Luftstrom hindurchgeleitet. Dann wird mit 0,05-n. Ba(OH)_2 genau neutralisiert, 20 cem Glycerin u. Phenolphthalein zugesetzt u. mit 0,05-n. Ba(OH)_2 auf schwach Rosa titriert. — Der Aufschluß der Legierungen kann auch durch Schmelzen mit NaOH u. Na_2O_2 bewirkt werden. In diesem Falle werden ca. 0,3 g mit 1 g NaOH u. 2 g Na_2O_2 im Ni- oder Fe-Tiegel sehr langsam auf Rotglut erhitzt u. die Operation bis zur vollständigen Auflösung wiederholt, die Schmelze in W. gelöst, mit HCl schwach angesäuert u. 4 g festes Ba(OH)_2 zugefügt; die Titration erfolgt in derselben Weise. Bei dieser Methode wird zwar die Ggw. u. Entfernung von Nitriten vermieden, das Verf. ist aber sonst unbequemer u. weniger zuverlässig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1856—61. Schenectady [New York.]) KRÜGER.

B. S. Evans, *Ein neues Verfahren für die Abscheidung und Bestimmung von Zinn in Legierungen*. Es beruht auf der Tatsache, daß sich die meisten Metalle u. Legierungen in einer Lsg. von Br in A. lösen, u. daß aus der Lsg. im Luftstrome die flüchtigen Bromide abdestilliert werden können; so lassen sich Sn, As u. Sb völlig von Cu, Fe, Pb, Zn, Mn, Ni, Cd trennen, Bi teilt sich zwischen Destillat u. Rückstand, ebenso wie anscheinend Al. Man gibt zu einer geeigneten Menge (bis 4 g) Legierung in einer Wurtzschenschen Flasche von 100 cem die erforderliche Menge A. (für 4 g genügen 30 cem) u. nach Instandsetzung des App. durch einen Scheidetrichter nach u. nach $\frac{1}{3}$ der Raummengung des verwendeten A. an Br. Die Rk. soll nicht zu heftig werden u. die bald einsetzende Dest. soll gemäßigt bleiben. Nach Zugabe des Br wartet man, bis die Rk. beendet ist u. destilliert im Luftstrome aus dem Wachsbad (bis 300°) die fl. Bromide ab; die Vorlage faßt 250 cem W.; enthält die Legierung über 1% Sn oder Sb, so muß man zu dem W. in der Vorlage 20 cem konz. HCl setzen, um Verstopfung durch hydrolysierte Bromide zu verhindern. Zur Best. des Sn im Destillate kocht man es in einer 800 cem-Flasche bis die braune organ. Verb., die sich am Boden abgesetzt hat, abgetrieben ist. (Dämpfe sehr reizend.) Zu dem klaren u. farblosen Destillate gibt man 50 cem HCl u. oxydiert mit KClO_3 , das in kleinen Mengen zugegeben wird, bis sämtliches Br abgetrieben ist. Nachdem auch überschüssiges Cl entfernt worden ist, reduziert man das Sn u. titriert es mit Jod wie üblich. Ist Sb in beträchtlicher Menge zugegen, so entfernt man es, am besten nach JÄRVINEN (Ztschr. f. anal. Ch. 62. 184; C. 1923. II. 946). Das Verf. hat sich für die Unters. von Sn-Zn-Legierungen als sehr brauchbar erwiesen. (Analyst 50. 330—34. Woolwich.) RÜHLE.

Walter F. Muehlberg, *Explosionsmethode für Peroxydschmelzen*. Peroxydaufschlüsse von Ferrosilicium, Chromerz usw. durch Schmelzen über dem Brenner haben den Nachteil, daß das Tiegelmateriale leicht angegriffen wird u. Metall mit in die Schmelze geht. Man führt deshalb den Aufschluß besser nach der Explosionsmethode aus. 0,5 g der fein gepulverten Probe werden mit 0,5—0,7 g Zuckerkohle, dann mit 15 g Na_2O_2 innig gemischt u. die Mischung mit einem Glasstabe festgedrückt. Einsetzen des Tiegels in eine geeignete Kühlpfanne, verschließen mit Deckel u. Tiegelinhalt mit Lunte zur Explosion bringen. Nach dem Abkühlen Schmelze in trockenes 600 cem Becherglas geben, Tiegel mit W. füllen u. Lsg. in das Becherglas geben. Sofort bedecken! Nach Beendigung der stürm. Rk. Tiegel auswaschen u. Lsg. auf 300 cem verd., Neutralisieren mit HCl u. wie üblich weiterarbeiten. (Ind. and Engin. Chem. 17. 690—91. Cleveland [Ohio.]) GRIMME.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

E. B. Millard und **T. E. Mattson**, *Oberflächenspannung als Faktor des „Spuckens“ von Dampfkesseln*. Herabsetzung der Oberflächenspannung von Kesselspeisewasser durch Zusatz von Seife verringert die Gefahr des „Spuckens“. Gesetzmäßigkeiten ließen sich jedoch bis jetzt nicht feststellen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 685—86. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

M. v. Schwarz und **Wilh. Bergmann**, *Ein Beitrag zum Studium der Dampfkesselbaustoffe*. Es werden die neueren Untersuchungsmethoden für Kesselbaustoffe (Fry Ätzung) beschrieben, die daraus gewonnenen Erkenntnisse in zahlreichen Gefügebildern dargestellt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen. 48. 11—16. 21—26. 32—34. 37—42.) NEIDHARDT.

Gruhl, *Über elektrische Gasreinigung*. Ausführliche Besprechung der Bauarten, Eigenschaften u. Verwendbarkeit der elektr. Gasreinigung, insbesondere zur Abscheidung von festen, flüssigen u. dampf- oder nebelförmigen Bestandteilen aus Luft u. anderen Gasen. Erwähnt werden u. a. folgende Industriezweige: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Aluminium, Zement, Magnesit, Carbid, Kali, Braunkohlenbriketts, ferner: die Reinigung von Generator- u. Hochofengasen. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 565—68. Staatl. Hüttenwerke Halsbrücke Sa.) WOLFFRAM.

E. V. Murphree, *Berechnung von Rektifizierkolonnen*. Mit besonderer Berücksichtigung von stickstoffhaltigen Mischungen. Mitteilung von Formeln zur Berechnung der Wirksamkeit von Rektifizierkolonnen für Gemische aus 2 u. mehr Komponenten. (Ind. and Eng. Chem. 17. 747—50. Syracuse [N. Y.]) GRIMME.

Niels Bendixen, England, *Extraktion, Lösung oder Mischung löslicher und unlöslicher Stoffe*. Man verwendet hierbei einen App., der einen rohrförmigen Behälter mit durchlochtem Boden u. durchlochtem, sowie in der Längsrichtung gewellten oder gezähnten Wänden. Dieser Behälter ist in einem äußeren, einen Zwischenraum zwischen beiden ermöglichenden Gefäß untergebracht. Ferner weist der App. Vorrichtungen auf, die eine Lösefl. gegen die Öffnungen des Rohres führen u. sie in das Rohr zurückführen. (F. P. 591405 vom 6/1. 1925, ausg. 3/7. 1925. E. Priorr. 27/8. u. 11/11. 1924.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Niederrhein G. m. b. H., Neuß, und **Karl Ullmann**, Budweis, Tschechoslowakische Republik, *Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen*, bei dem die Gase der Fl. in einer rotierenden Pumpe zugesetzt werden, 1. dad. gek., daß das innige Gemisch von Gas u. Fl. gezwungen wird, auf einem beliebig langen Weg gemeinsam zu strömen, wobei die Strömungsgeschwindigkeit von Gas u. Fl. verschieden groß ist. — 2. Verf. bei welchem das Gas mit einem Druck der Fl. zugeführt wird, der geringer sein kann als der Druck der auf dem Gase lastenden Flüssigkeitssäule, dad. gek., daß das Gas durch eine rotierende Pumpe angesaugt u. durch die Fl. hindurchgedrückt wird, wobei die Fl. der rotierenden Pumpe zuläuft. (D. R. P. 417507 Kl. 12c vom 13/11. 1923, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges., **Gottfried Vervuert** und **Karl Wenke**, Gelsenkirchen, *Um eine stark geneigte Achse unlaufende Misch-, Wasch- oder Lösetrommel*, dad. gek., daß die Trommel in au sich bekannter Weise an ihrer gesamten oberen Stirnseite offen gehalten ist, so daß sowohl die Beschickung der Trommel als auch die Beobachtung des Arbeitsvorganges ungehindert erfolgen kann. (D. R. P. 417666 Kl. 12c vom 5/8. 1922, ausg. 19/8. 1925.) KAUSCH.

Asphalt Cold Mix Ltd., England, *Bituminöse Emulsionen*. Man setzt derartigen

Emulsionen, um sie haltbarer u. für Transport u. Lagerung geeignet zu machen, während oder nach ihrer Fabrikation eine kleine Menge eines zur Klasse der Alkohole gehörenden Stabilisierungsmittels (z. B. Glycerin, Dextrin, Glucose, Mannit etc.) zu. (F. P. 591040 vom 27/12. 1924, ausg. 26/6. 1925. E. Prior. 16/12. 1924.) OELKER.

Sharples Specialty Company, Philadelphia, V. St. A., *Aufhebung von Wasser- in Ölemulsionen.* (D. R. P. 417365 Kl. 12 d vom 4/5. 1922, ausg. 10/8. 1925. — C. 1925. I. 2329.) KAUSCH.

Naamlooze Vennootschaap Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Filtrieren und Sterilisieren von Flüssigkeiten.* Fil., besonders W. werden durch eine mit einer unschädlichen Säure (HCl) behandelte aktive Kohle geleitet. (E. P. 234149 vom 20/12. 1923, ausg. 18/6. 1925.) KAUSCH.

Koppers Co., Pittsburgh, V. St. A., übert. von: F. W. Sperr, Pittsburgh, *Gasreinigung.* Die Gase werden dadurch von ihren Verunreinigungen (wie H₂S) gereinigt, daß man diese einem Luftstrom zuführt, der dann mit einer durch Luft regenerierbaren Fl. gewaschen wird. Die letzten Spuren der Verunreinigungen werden mit Hilfe einer zweiten Waschung mit frisch regenerierter Waschl. entfernt. (E. P. 235126 vom 10/6. 1924, Ausz. veröff. 29/7. 1925. Prior. 6/6. 1924.) KA.

Koppers Co., Pittsburgh, V. St. A., übert. von: F. W. Sperr, Pittsburgh, *Gasreinigung.* Der die Verunreinigungen der Gase aufnehmende Luftstrom, der mit einer Waschl. behandelt wird, die durch Luft regeneriert wird, wird nach seiner Reinigung wieder in dem Verf. verwendet. (E. P. 235127 vom 10/6. 1924, Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 6/6. 1924.) KAUSCH.

Gas Research Company, Dayton, Ohio, übert. von: Henry F. Smith, Dayton, *Gasreinigung.* Das Gas läßt man durch ein Venturirohr mit darin angeordnetem porösem Diaphragma strömen. (A. P. 1544950 vom 5/7. 1921, ausg. 7/7. 1925.) KA.

Société du Carburateur Zénith und Henry Hoegler, Frankreich, *Reinigung von staubhaltigen Gasen.* Ein vibrierender Schirm aus Geweben, der von Fl. überrieselt wird, ist in den Weg des zu reinigenden Gases eingeschaltet. (F. P. 591027 vom 4/3. 1924, ausg. 26/6. 1925.) KAUSCH.

E. Budil, Berlin-Tempelhof, übert. von: A. Budil, Berlin-Tempelhof, *Abscheidung von Staub aus Luft und Gasen.* Der verwendete App. besteht aus über einander horizontal angeordneten Platten, die herausgeschlagene Lappen aufweisen, die die Platten voneinander entfernt halten u. dem durch die Öffnungen der Lappen hindurchgehenden Luftstrom Widerstände bieten. (E. P. 234516 vom 22/5. 1925, Ausz. veröff. 22/7. 1925. Prior. 26/5. 1924.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Elektrische Staubabscheider.* Die Niederschlags Elektrode besteht aus Asbestschiefer, Asbestzement, MgCl₂, Asbestmischung oder einem halbleitenden Bindemittel (Zement, Gips), sowie einem Faserstoff (Asbest, Schlackenwolle, Haare, Holzfasern). Alsdann fügt man noch Graphit, Kohlepulver, Metalloxydpulver o. dgl. hinzu. (E. P. 235582 vom 11/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 12/6. 1924.) KAUSCH.

René Moritz, Frankreich, *Filterkammer zur Entstaubung von Röstgasen usw.* bestehend aus einer Reihe von durchlochtem Blechen u. Metallgeweben, von denen der aufgenommene Staub abgeklopft werden kann. (F. P. 590569 vom 18/12. 1924, ausg. 19/6. 1925. Belg. Prior. 22/12. 1923.) KAUSCH.

Douglas Dow, Ann Arbor, Michigan, Elijah P. Lovejoy, Princeton, Illinois und Theodore J. Case, Ann Arbor, *Trennen von Gasgemischen.* Man verwendet ein magnet. Feld von verschiedener Intensität. (A. P. 1546632 vom 11/9. 1922, ausg. 21/7. 1925.) KAUSCH.

Edouard Urbain, Paris, *Trennung von Gasgemischen.* Man läßt die zu trennenden Gasgemische zuerst durch einen Absorptionsapp., der mit mäßig aktivierter

Kohle beschickt ist, hindurchströmen, wodurch vorhandene hochsd. KW-stoffe daraus entfernt werden. Dann leitet man die restlichen Gase durch einen mit hochaktiver Kohle in Rohren versehenen u. gekühlten Absorptionsapp. hindurch, entfernt dadurch die niedriger sd. KW-stoffe. (E. P. 218974 vom 20/3. 1924, Ausz. veröff. 3/9. 1924. F. P. 13/7. 1923.) KAUSCH.

E. Urbain, Paris, Trennung von Gasgemischen. Der hierbei verwendete App. enthält ein gewundenes Rohr zum Erhitzen u. Kühlen, sowie gegebenenfalls ein außerhalb dieses Rohres angeordnetes Dampfzuführungsrohr. Um das erstgenannte Rohr herum wird das Adsorptionsmaterial auf einer pörosen Platte angehängt. (E. P. 227405 vom 22/3. 1924, Ausz. veröff. 4/3. 1925. Prior. 9/1. 1924. Zus. zu E. P. 218974; vorst. Ref.) KAUSCH.

E. Urbain, Paris, Trennung von Gasgemischen. Man erhitzt das Adsorptionsmaterial durch indirekte Erhitzung innerhalb des App. u. führt gleichzeitig einen Gasstrom durch das Material. (E. P. 229236 vom 24/3. 1924, Ausz. veröff. 16/4. 1925. Prior. 13/2. 1924. Zus. zu E. P. 218974; vorvorst. Ref.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung. Bei der Erzeugung von H_2 durch teilweise Verflüssigung von Koksofen- oder Leuchtgas wird die letzte Waschung des komprimierten H_2 zwecks Entfernung des CO vor der Expansion bewirkt durch verflüssigten N_2 , der zum Schmieren der H_2 -Expansionsmaschine dient. (E. P. 234041 vom 31/10. 1924, Auszug veröff. 8/7. 1925. Prior. 15/5. 1924.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung. Um H_2 aus Gasgemischen (Koksofen-, Leuchtgas) zu isolieren, wird das Gasgemisch zum Teil verflüssigt u. die erhaltene N-haltige Fl. in einer Hilfskolonne einer progressiven Rektifikation oder Verdampfung unter Druck der Verflüssigung unterworfen. Das erhaltene N-reiche Gas wird zum Orte der Verflüssigung zurückgeleitet u. die restliche fast an N freie Fl. zwecks Hervorrufung der teilweisen Verflüssigung verdampft. (E. P. 235129 vom 4/11. 1924, Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 3/6. 1924.) KAUSCH.

Georges Patart, Frankreich, Trennung von Bestandteilen eines Gasgemisches durch Rektifikation und Verflüssigung. Man verwendet unter Umständen einen einzigen Kondensationsapp., in dem man eine so beträchtliche Menge einer Fraktion verflüssigt, als nötig ist, um die Gase, die die Rektifikationssäule verlassen, im fl. Zustande auf die obersten Platten der Kolonne zurückzusenden. (F. P. 591096 vom 31/10. 1924, ausg. 27/6. 1925.) KAUSCH.

Thomas Benton Slate, New York, V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zum Verwandeln flüssigen Kohlenstoffdioxids in eine feste Masse. (D. R. P. 416542 Kl. 12i vom 5/6. 1924, ausg. 20/7. 1925. — C. 1925. I. 2640.) KAUSCH.

Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo, Tokio, übert. von: Kikunae Ikeda, Hajime Isobe, Tokio, und Tsuruji Okazawa, Kitastoshima-Gori, Japan, Trocknen von Luft. Man bringt die Luft abwechselnd mit zwei MM. von saurem Ton in Berührung, bis der letztere alle Feuchtigkeit aus der Luft absorbiert hat. Dann wird der Ton durch erhitzte Luft von dem W. befreit. (A. P. 1541147 vom 2/6. 1922, ausg. 9/6. 1925.) KAUSCH.

J. T. Millar, London, Krystallisieren von Salzen. Man spritzt eine Salzlg. in ein erhitztes, einige der zu bildenden Krystalle enthaltendes Gefäß, das einen Rührer enthält, der sich über die Krystalle wie eine Pflugschar hinweg bewegt. (E. P. 234197 vom 29/2. 1924, ausg. 18/6. 1925.) KAUSCH.

General Electric Co., Ltd., London, und Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen, Berlin, Krystalle. Man erhält breite Krystalle eines Metalles,

Metalloxyds oder eines Salzes, indem man das Material in ein Gefäß von der Gestalt des gewünschten Krystalles einbringt. Das Gefäß ist an einem Ende zu einem dünnen Rohr verjüngt, von welchem Ende an das Gefäß allmählich über den F. des Materiales erhitzt wird. (E. P. 234449 vom 2/3. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 26/5. 1924.)

KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verdampfen von Flüssigkeiten*. Man läßt die Fl. durch ein erhitztes Rohr unter der Wrkg. des entwickelten Dampfes aufwärts strömen. Das Rohr besitzt Sammelräume für den Dampf, um hierdurch ein gleichmäßiges Sieden der Fl. zu gewährleisten. (E. P. 235192 vom 2/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 3/6. 1924.)

KAUSCH.

Max Buchholz, Cassel, *Überwachen oder selbsttätiges Beenden von Koch-, Gär- oder ähnlichen chemischen Prozessen*, bei denen Dämpfe, Gase o. dgl. entstehen, dad. gek., daß eine elektr. oder mechan. Kontaktvorr. entweder direkt durch unmittelbare Einw. der Gasblasen usw. oder indirekt, z. B. durch Flüssigkeitsverdrängung bezw. -bewegung infolge der Blasenbildung betätigt wird. (D. R. P. 417123 Kl. 12a vom 21/7. 1923, ausg. 8/8. 1925.)

KAUSCH.

Georges Patart, Frankreich, *Rasche und fortgesetzte Entfernung von festen Niederschlägen in Temperaturausgleichern*. Man bspült die Wände der Temperaturexchangers mit Fl., wie A., CH₃OH, Ä., Methyläther, Aceton oder leichten Petroleumdestillaten oder andere Fl., deren Dampftension bei gewöhnlicher Temp. als Grenze des Atmosphärendruck u. deren Gefriertemp. möglichst niedrig ist. (F. P. 591095 vom 31. 10. 1924, ausg. 27/6. 1925.)

KAUSCH.

Carolyn Scofield Smith, V. St. A., *Überführung von in Wasser o. dgl. suspendierten Stoffen in kolloidalen Zustand*. Man läßt die Fl. in kontinuierlichem Strome durch eine oder mehrere Lagen elektronegativer Stoffe, die fein zerteilt sind, strömen. (F. P. 591099 vom 5/11. 1924, ausg. 27/6. 1925.)

KAUSCH.

Westinghouse Electric and Manufacturing Company, V. St. A., *Masse zum Desoxydieren eines Gases*, bestehend aus einem Metall (z. B. Cu) u. einem Elektrolyten (Alkalisalz, z. B. NH₄Cl) u. gegebenenfalls einer inerten Substanz (fein zerteilte Kieselgur). (F. P. 590306 vom 11/12. 1924, ausg. 15/6. 1925. A. Prior. 21/12. 1923.)

KAUSCH.

Westinghouse Electric and Manufacturing Company, V. St. A., *Herstellung inerten Atmosphären*. Man läßt O₂-haltiges Gas durch verhältnismäßig nicht sehr hoch erhitze, keine Asche ergebende Kohle strömen. (F. P. 590307 vom 11/12. 1924, ausg. 15/6. 1925. A. Prior. 29/12. 1923.)

KAUSCH.

IV. Wasser; Abwasser.

Carmelo Bellini, *Trinkwasser aus der Gegend von Basso Reggiano*. Die W. W. aus der Oberfläche zeigen stets ein hohen Gehalt an NH₃, erst mit zunehmender Tiefe werden sie davon frei u. genußfähig. (Staz. sperim. agrar. ital. 58. 5—13. Guastalla.)

GRIMME.

A. Splittgerber, *Chemische Überwachung von Kesselwasserenthärtungsanlagen*. Der Vortrag behandelt die in vielen Fällen notwendige Aufbereitung des Kessel Speisewassers durch Enthärtung nach dem Kalksoda-, dem Soda- oder dem Permutitverf., die Berechnung der Enthärtungszusätze u. die Anforderungen, die an die chem. Zus. des gereinigten W. u. des Kesselinhaltes, insbesondere des Gehalts an Ätznatron, Soda u. gel. Salzen zu stellen sind. Im Kessel soll der Alkaligehalt 0,4 g/l NaOH bezw. 1,85 g/l Soda nicht unterschreiten, 6 g/l NaOH bezw. 10 g/l Soda auch in Ausnahmefällen nicht überschreiten; als Mittelwert kann etwa 1 g/l NaOH gelten. Die oberste Grenze des Abdampfdruckstandes liegt bei 20 g/l entspr. rd. 2° Bé. Die oberste Grenze der Resthärte soll 2 deutsche ° nicht erreichen. Das nach dem Kalksodaverf. gereinigte Speisew. soll keinen freien Ätzkalk, sämt-

liche Speisewässer sollen etwa 0,1 g/l Soda im Überschuß enthalten. Bei der Neckarreinigung mit Rückführung soll soviel Ätznatron zurückgeführt werden, daß nach der Zers. der Magnesia noch ein Ätznatronüberschuß erkennbar ist. Das Maß der Abschlämzung richtet sich nach den Grenzzahlen für die Zus. des Kesselinhaltes. Es folgen eingehende Ausführungen über die Bedeutung der gel. Gase im Kesselw. u. über ihre Entfernung sowie über das Mitreißen von Salzen durch den Dampf. Der Abschnitt Probeentnahme u. Untersuchungsmethoden behandelt die Probeentnahme von Ätzkalk, Soda, Wasser, Sauerstoff u. Kohlensäure sowie die Untersuchungsmethoden für die Best. von Ätzkalk, Soda, Carbonathärte, Gesamthärte, Kalkhärte, Magnesiahärte, Chloriden, Sulfaten, Nitraten, gel. Bestandteilen, Sauerstoff, CO₂ u. Öl. (Wasser u. Gas. 15. 1073—1106. Wolfen, Kreis Bitterfeld.) SPL.

Loren B. Vorce, *Bestimmung von Phenolspuren in verunreinigtem Wasser*. 2—3 Liter des W. werden mit 2—4 g NaOH geschüttelt, der Nd. von Basen u. Eiweißstoffen wird abfiltriert u. das Filtrat mit 25 ccm H₂O₂ durchgeschüttelt u. über Nacht stehen gelassen. Geeignete Porzellanschale mit 20 g NaOH beschieken u. W. auf dem Wasserbade abdampfen auf 200 ccm. Überfüllen in 750 ccm KJELDAHL-Kolben, nach dem Abkühlen versetzen mit 45 g kryst. Citronensäure (Lsg. muß noch sauer sein), verschließen mit Stopfen, der Dampfableitungsrohr u. Tropftrichter trägt. Vorlegen von 500 ccm Meßkolben, abdest. von 125 ccm, mehrmals nachfließen lassen von 100 ccm W. u. dest. bis ca. 500 ccm Dest. Auffüllen. Phenol bestimmen nach FOLIN u. DENIS. (Ind. and. Eng. Chem. 17. 751. Cleveland [Ohio]) GRIMME.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Wayne E. Barrett, *Laboratoriumsversuche über eine industrielle Trockenvorrichtung*. Es werden Resultate mitgeteilt, die mit einem kleinen Modelltrockenofen erhalten wurden, wie hoch die günstigste Luftgeschwindigkeit u. Feuchtigkeit im Ofen sein darf. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 239—42. Adel [J.] Adel Clay Prod. Co.) BAUER.

Oskar Lecher, *Moderne Glasgemengesätze*. Vf. bespricht die Gemengesätze für Rubingläser. (Metallbörse 15. 1662. 1885.) BEHRLE.

T. N. Leslie, *Dolomit als feuerbeständiges Material*. Dolomit wird pulverisiert, totgebrannt u. mit 10% eines Flußmittels, wie SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ oder MnO₂ als feuerfestes Material zur Auskleidung von Öfen verschiedenster Art, hauptsächlich in der Eisenindustrie verwandt u. hat sich gut bewährt. (Engin. Mining Journ.-Press. 120. 177.) ENSZIN.

Fr. Heinrich, *Die Herstellung künstlicher Magnesia aus Dolomit*. Vf. berichtet über eine Versuchsanlage zur Gew. von MgO aus Dolomit nach dem Verf. von HAMBLOCH-GELLERI: Der gebrannte Dolomit wird eingesumpft, mit alkalicarbonathaltigem W. gelöscht u. unter Druck mit CO₂ behandelt, wobei MgH₂(CO₃)₂ in Lsg. bleibt u. CaCO₃ ausfällt. Die Lsg. wird im Vakuum von der CO₂ befreit, wobei bas. Mg-Carbonat ausfällt u. getrocknet oder geglüht wird. Die Betriebsergebnisse dieses Verf. haben sich bisher recht günstig gestellt. (Stahl u. Eisen. 45. 1360—61. Gruitzen.) LÜDER.

Cyrus S. Wert, Kendallville, V. St. A., *Glasierer von Zementmörtelgegenständen*. Die Gegenstände werden bald nach dem Abbinden mit einer leicht gießbaren Mischung von Zement, feinem Sand, Marmorstaub, wenig Ca(OH)₂ u. gesätt. Kalkwasser überzogen u. nach dem Erstarren wiederholt mit Wasserglas enthaltendem gesätt. Kalkwasser befeuchtet. (A. P. 1541606 vom 31/8. 1921, ausg. 9/6. 1925.) KÜHLING.

Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke A.-G., Charlottenburg, *Schleifwerkzeug*, gek. durch die chem. Bindung zwischen Tonerdekorn u. Erdalkaliverbb. — Es werden Gemische von natürlichem oder elektr. gewonnenem Korund, Schmirgel o. dgl. mit Magnesiumsilicat, wie Speckstein, Talkum usw., Magnesiumcalcium-, Calciumsilicaten u. dgl. gebrannt. Die Erzeugnisse sind zäher, fester u. besitzen größere Schleifwrkg. als die bekannten Schleifmittel. (D. R. P. 415764 Kl. 80b vom 2/11. 1923, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Company, übert. von: **Mark N. Fredenburgh**, East Orange, V. St. A., *Zeichnen von Glas*. Die zu zeichnenden oder zu verzierenden Gläser werden, z. B. mittels eines Gummistempels mit einer Mischung von Ag₂O, Bleiborat, Dammarharz u. Leinöl oder besser Glycerin bedruckt u. auf etwa 500° erhitzt. Hierbei wird das Ag₂O zu Metall reduziert, letzteres verteilt sich gleichmäßig in dem schmelzenden Bleiborat u. die Mischung, welche nun fest am Glase haftet, gibt die aufgedruckte Handelsmarke, Zeichnung o. dgl. mit schönem Silberglanz wieder. (A. P. 1538890 vom 31/3. 1923, ausg. 26/5. 1925.) KÜHLING.

Carl Zeiss, übert. von: **Kurt Spangenberg**, Jena, *Optische Elemente*. Die Elemente werden aus krystallisiertem NaF oder LiF, gegebenenfalls in Verb. mit natürlichem CaF₂ hergestellt. Sie zeichnen sich durch niedrigen Brechungsindex u. geringe Farbenzerstreuung aus. (A. P. 1541407 vom 20/7. 1923, ausg. 9/6. 1925.) KÜHLING.

Soc. an. „Lap“, Paris, *Überziehen von tonigen (tonerdigen) oder anderen hydraulischen Zementflächen mit Metall*, 1. darin bestehend, daß man ein dünnes Metallblatt an der Wandung einer Form vorübergehend anbringt, hierauf den Zement in die Form gießt u. einem Druck, einer Schlag-, Stoß- oder Erschütterungswrkg. oder aber der Zentrifugierung aussetzt. — 2. dad. gek., daß das Metall pulverisiert u. in W. oder einem anderen flüchtigen Medium suspendiert oder mit einem als Träger dienenden Stoff, der an der Abbindung des Zements nicht teilnimmt, gemischt, wird. — Die Erzeugnisse sind durch großen Glanz u. Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet. (D. R. P. 415765 Kl. 80b vom 27/9. 1924, ausg. 30/6. 1925. F. Prior. 29/9. 1923 u. 31/5. 1924.) KÜHLING.

G. Polysius, Eisengießerei und Maschinenfabrik, Dessau, *Herstellung von Schmelzzement und schwefeliger Säure*, dad. gek., daß schwefelhaltige Rohstoffe allein oder mit entsprechenden bekannten Zuschlägen in solchem Verhältnis niedergeschmolzen werden, daß sie nach dem Brennen einen Zement ergeben, welcher in Zus. u. Eigenschaft den französ. Bauxitzementen entspricht. — Die erhältlichen Zemente besitzen größere Anfangsfestigkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einflüsse als Portlandzement. (D. R. P. 416592 Kl. 80b vom 13/9. 1924, ausg. 20/7. 1925.) KÜHLING.

G. Jakob Mettler, Berlin, *Herstellung gesetzmäßiger Zusammensetzung von keramischem Gut*, 1. dad. gek., daß die natürlichen Rohstoffe gemischt werden bis zu $\frac{2}{3}$ Vol. mit bestimmter (Normen-)Körnung von der Größe von Sieb 5000 bis 6000 Durchgang oder von 0,1—0,005 mm. — 2. dad. gek., daß man die fetten Rohstoffe durch Zuschlag in der genannten Körnung abmagert, entfuechtet, plast. verbessert, an l. SiO₂ anreichert u. die Schwindung normiert. — 3. dad. gek., daß man die Bindungsfähigkeit u. Zeiten des keram. Gutes vor dem Brande durch normierte Zusätze in der genannten Körnung normiert u. verlängert oder beschleunigt. — Das Verf. steigert die stat. Eigenschaften von keram. Gut für Baustoffe u. Bindemittel. (D. R. P. 404467 Kl. 80b vom 23/3. 1920, ausg. 18/7. 1925.) KÜHLING.

Richard C. Williams, Baltimore, V. St. A., *Feuerfeste Massen*. Diatomeenerde wird mit höchstens $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes an einem in der Hitze verkokenden Bindemittel, wie Gummi, Melasse, Teer o. dgl. u. etwa ebensoviel W. gemischt, die M. geformt u. allmählich zum Glühen erhitzt, wobei zunächst das W. verdampft, das

Bindemittel verkocht, der entstandene Koks verbrennt u. der Rückstand sintert. Das Erzeugnis zeichnet sich durch Leichtigkeit u. hohen Wärmeschutz aus. (A. P. 1540509 vom 2/7. 1923, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

Celite Company, Los Angeles, übert. von: **Harold T. Coss**, Lompoc, Kalifornien, *Feuerfeste Massen*. Mischungen von Diatamcenterde, Feldspat, Ton o. dgl., CaO u. W. werden zu Ziegeln, Platten o. dgl. geformt u. gebrannt. Die Erzeugnisse sind zur Herst. von Ofenwänden usw. geeignet u. zeichnen sich durch hohe Wärmeisolationsefähigkeit u. Leichtigkeit aus. (A. P. 1544433 vom 16/7. 1924, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

Everett B. Lambertson, **George P. Clements**, Eagle Rock City und **Julius Schneider**, Los Angeles, übert. von: **Henry G. Jäger**, Rose Hill, California, V. St. A., *Plastische Masse*. Man vermischt einen organ. Stoff, wie Sägemehl, mit einer Lsg. von MgCl₂, nach dem Entfernen der überschüssigen Fl. vermischt man die M. mit fein pulverisiertem calciniertem Magnesit, dann stellt man eine Mischung aus fein pulverisiertem Sand mit calciniertem Magnesit her u. vermischt sie mit der Sägemehlmischung u. fügt eine Lsg. von MgCl₂ zu, bis die M. plastisch geworden ist; die M. dient zur Herst. von Wänden. (A. P. 1535726 vom 4/10. 1922, ausg. 28/4. 1925.) FRANZ.

Urban Chandeysson und **Léon Allibert**, Frankreich, *Geformte oder gegossene Massen*. Vegetabil. Fasern, zerschnittene Olivenkerne, Holzabfälle, Holzkohle, Holzmehl werden mit einer Lsg. von Bitumen u. Asphalten miteinander zu einer formbaren M. verbunden. (F. P. 590379 vom 23/10. 1924, ausg. 16/6. 1925.) KAUSCH.

R. C. van Haagen, Vredhof, De Bilt, Holland, *Bituminöse Massen*, welche aus einer Lsg. von vulkanisiertem Kautschuk in Asphalt u. einem mit dieser Lsg. vermischten mineral. Füllstoff, wie Sand, pulverisiertem Basalt, Schlacke etc. bestehen. Die MM. sollen für den Straßenbau etc. verwendet werden. (E. P. 231503 vom 25/3. 1925, Ausz. veröff. 20/5. 1925. Prior. 27/3. 1924.) OELKER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Hans Fleißner, *Über Erzröstung*. Vf. behandelt die Gleichgewichtsverhältnisse beim Brennen von Kalkstein u. die therm. Zers. des Spateisensteines, Siderits, FeCO₃, im CO₂-, N-, Luft- u. W.-Dampfstrom. Der Zusammenhang zwischen Temp., Zeit u. Stückgröße beim Röstvorgang wird untersucht u. Anregung für die Praxis gegeben. (Stahl u. Eisen. 45. 1373—79; Montan. Rundsch. 17. 523—29. Leoben.) LÜ.

B. F. Buff, *Abrösten von Zinkerzen*. Die Zinkerze werden in einer besonderen Anlage vor dem Erschmelzen des Zn abgeröstet. Beschreibung der Anlage u. ihrer Arbeitsweise. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 211—15. Bartlesville, Okla. Nat. Zinc. Co.) ENSZLIN.

S. P. Kinney und **E. W. Guernsey**, *Das Vorkommen von Alkalicyaniden im Hochofen*. Eingehende Verss. ergaben, daß die Hochofengase merkliche Mengen von Alkalicyaniden enthalten, welche je nach der Ofenzone wechseln (0—4 g je cbm). Berechnungen ergaben, daß 1 Hochofen je Tag rund 680 kg Cyanide liefert. (Ind. and Engin. Chem. 17. 670—74. Washington [DC.]) GRIMME.

H. Strache, *Die Temperaturverteilung in Schachtöfen*. Vf. verfolgt mathemat. die Temp.-Verhältnisse im Schachtöfen. Es werden Wärmekapazität u. Wärmeverbrauch, Abhängigkeit der Temp. von der Zeit u. der Schichthöhe, Temp. des Gases u. des festen Stoffes in verschiedenen Höhen u. die Best. der Materialkonstanten behandelt. (Feuerungstechnik. 13. 253—55. Wien.) LÜDER.

Ernst Cotel und **Hugo Bansen**, *Abmessungen und Leistungen deutscher Siemens-Martin-Öfen*. Auf Grund des Berichtes Nr. 81 des Stahlwerksausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (Stahl u. Eisen. 45. 489 [1925]) versucht der erste Vf. Kurven aufzustellen über die Beziehungen von Ofenleistung zu Einsatzgewicht,

Einsatzgewicht zu Herdfläche u. von Einsatzgewicht zum Volumen beider Kammerpaare. Der zweite Vf. vertritt die Ansicht, daß die vorhandenen Zahlenwerte zu stark streuen, um daraus feste Beziehungen ableiten zu können. (Stahl u. Eisen. 45. 1357—60. Sopron (Ungarn) u. Rheinhausen.) LÜDER.

Ernst Blau, *Elektroöfen im Dienste der Metallurgie und Gießerei*. Vf. gibt einen Überblick über die verschiedenen Typen der Elektroöfen u. ihre Anwendungsgebiete in Hüttenwesen u. Gießerei. (Chem.-Ztg. 49. 673—74. 698—700. Cöthen.) LÜDER.

P. Oberhoffer, *Sauerstoff im Eisen*. Vf. beschreibt den Einfluß des O₂ auf die Eigenschaften des Fe, erörtert den jetzigen Stand unserer Kenntnisse der Desoxydation, behandelt die Rolle des O₂ bei den Stahlerzeugungsverf. u. gibt eigene Arbeiten auf dem Gebiete der O-Best. im Fe bekannt. Diese erstrecken sich auf das H-Verf., das HCl-Extraktionsverf. u. das Br-Verf. (Stahl u. Eisen. 45. 1341—48. 1379—84. Aachen.) LÜDER.

Pierre Chevenard und **Albert Portevin**, *Ergebnisse der dilatometrischen Untersuchung von Schmelzflüssen*. (Vgl. S. 1216.) Vff. verfolgen mittels eines selbstregistrierenden Differential-Dilatometers (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 916; C. 1917. II. 570) die physikal.-chem. Vorgänge, die sich in Schmelzflüssen von Gußeisen, das mit verschiedenen Zusätzen versetzt ist, abspielen. So läßt sich die Temp., die Größe u. Geschwindigkeit der B. von Graphit an der damit verknüpften erheblichen Volumenzunahme verfolgen, ebenso die spezif. Anomalie des Zementits, die mit einer Änderung der magnet. Eigenschaften desselben verknüpft ist. Auf diese Weise läßt sich ermitteln, in welcher Form der Kohlenstoff jeweils im Schmelzfluß vorhanden ist. Im einzelnen wird so der Einfluß des Si auf die Graphitbildung studiert: mit steigendem Gehalt an diesem wird die Temp. der Graphitbildung erniedrigt (durch 0,36—1,9 Teile Si von 875 auf 600°). Weiterhin ermöglicht es die spezif. dilatometr., von einer magnet. Eigenschaftsänderung begleitete Anomalie des Zementits, die Menge dieser Verb. in einem bestimmten Schmelzfluß zu ermitteln. Mn, Cr, V, W usw. bilden, ebenso wie Fe ebenfalls bestimmte Verb. mit C. Daneben läßt sich feststellen, daß Mn u. Cr den „Curie-Punkt“ (= Änderung im magnet. Verh.) des Zementits erniedrigen u. zwar proportional ihrer Konz.; z. B. läßt sich die Temp. T_c des Curie-Punktes für ein Gußeisen, in dem etwa 4,5% des C als Zementit enthalten sind, durch die Formeln $T_c = 210^\circ - 28 \text{ Mn}$ bzw. $T_c = 210^\circ - 35 \text{ Cr}$ ausdrücken. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Carbide des Mn u. Cr mit Fe₃C eine feste Lsg. bilden, wobei komplexe Zementite entstehen. Im Gegensatz zur metallograph. u. rein chem. Unters. erlaubt das physikal. Studium der Änderung der Volumverhältnisse u. magnet. Eigenschaften Rückschlüsse auf den Verteilungskoeffizienten des zugefügten Mn zwischen dem Carbid u. dem Ferrit, je nach der Temperungstemp., zu ziehen. Bei Zufügung verschiedener Elemente (Si, Mn, Ni, Cr) werden die beim Tempern auftretenden Erscheinungen komplizierter u. überlagern sich gegenseitig. Auch für die Gleichgewichtsverhältnisse der einzelnen Phasen u. Eutektika ergeben sich aus den Best. gewisse Aufschlüsse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1492—95.) FRKB.

Richard Thews, *Die Brenn- und Reduktionsstoffe des Bleischachtofens*. (Metallbörse 15. 1743.) BEHLE.

W. Stahl, *Über Gasabsorption, Spratzen und Dichtmachung des Silbers*. Das durch Entweichen von im geschmolzenen Ag gel. O₂ verursachte Spratzen wird am besten durch Polen verhindert. Zur Entfernung des O₂ empfiehlt Vf. ferner den Zusatz von Al. (Chem.-Ztg. 49. 675—76.) JUNG.

G. Masing, *Über die Ursachen der umgekehrten Blockseigerung*. Unter Mitarbeit von C. Haase. Vf. beschreibt den Zusammenhang der umgekehrten Blockseigerung mit der scheinbaren Volumenzunahme bei der Erstarrung unter Poren-

bildung u. gibt eine Erklärung der umgekehrten Blockseigerung. Bei schnell erstarrten Cu-Sn-Legierungen enthalten die an der Kokillenwand entstehenden α -Kristalle infolge eines ungewöhnlichen Krystallisationsverlaufes mehr Sn als dem Gleichgewichtsdiagramm entspricht, wodurch die umgekehrte Blockseigerung gleichfalls gefördert wird. Es wird dann durch Rechnung nachgewiesen, daß die umgekehrte Blockseigerung nicht auf die wahre Erstarrungskontraktion zurückgeführt werden kann. (Ztschr. f. Metallkunde. 17. 251—57; Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern. 4. 113—23. Berlin.) LÜDER.

W. Fraenkel, *Das Duraluminproblem*. Vf. gibt einen Bericht über den heutigen Stand der Kenntnis vom Wesen der vergütbaren Al-Legierungen (Dualumin, Skleron, Aludur, Lantal, Aeron) die bekanntlich durch Ausglühen, Abschrecken u. längeres Lagern bei gewöhnlicher oder höherer Temp. Festigkeitswerte besonderer Höhe erreichen, ohne ihre Dehnung einzubüßen. Es werden die Konst. u. sonstigen physikal. Eigenschaften dieser Legierungen besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 696—99. Frankfurt a. M.) LÜDER.

C. Benedicks, *Ausdehnungsanomalie des Invars*. Ein Draht aus Invar (36% Ni, 64% Fe) zeigt beim Erhitzen zunächst eine Ausdehnung, dann aber merkwürdigerweise trotz weiterer Wärmezuführung eine Kontraktion. Vf. führt dies auf eine Umwandlung der Fe-Ni-Mischkristalle aus der α - in die γ -Modifikation zurück. Es ist ihm gelungen, beide Strukturelemente im Schlibbild nachzuweisen. (Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik 19. B. Nr. 1. Stockholm; Ztschr. f. Metallkunde. 17. 270.) LÜDER.

Leon McCulloch, *Schnelle Korrosion von Metallen durch Säuren in Capillarräumen*. Vf. beobachtet, daß Fe an Stellen, wo es mit Kautschuk, Glas oder einem zweiten Fe-Stück bedeckt war, durch HCl schneller angegriffen wurde, als an der freien Oberfläche, wobei in den Capillarräumen zwischen den Berührungsflächen zahlreiche, in beständiger Bewegung befindliche Luftblasen entstehen. Die Erscheinung beruht wahrscheinlich vor allem darauf, daß die Luftblasen die B. von H_2 -Bläschen unterstützen, sodaß die Konz. an gel. H., der der Auflösung in nicht oxydierenden Säuren entgegenwirkt, geringer ist. Der Effekt tritt nur ein bei Säuren, die das Metall nicht zu leicht angreifen u. mit ihm keine unl. Reaktionsprod. bilden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1940—42. Westinghouse Elctr. and Man. Co., East Pittsburgh [Penn.].) KRÜGER.

René Girard, *Einwirkung von Säurelösungen schwacher Konzentration auf die Eisenlegierungen*. Es wird der Einfluß von Säuren wechselnder Konz. auf Stahl u. Gußeisen untersucht. Dazu wurden Würfel der letzteren 48 Stdn. in die betreffenden Lsgg. gebracht, herausgenommen, gewaschen u. in eine neue Lsg. gelegt u. so fort etwa 350 Stdn. Beide Metalle werden gleichmäßig angegriffen. Als Säuren wurden H_2SO_4 , HCl, H_2CO_3 u. C_6H_5OH verwandt. Die sich ergebenden Kurven der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Säurekonz. zerfallen in 3 Teile. Bei großen Verdünnungen ist im wesentlichen nur der O_2 -Gehalt des W. wirksam, die Kurven fallen hierbei für alle Säuren nahezu mit der des reinen W. zusammen. Nachher steigen die Kurven allmählich an u. werden für die starken Säuren fast senkrecht (ungefähr $\frac{1}{500}$ -n. Lsg.). Phenol greift am schwächsten an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 215—18.) ENSZLIN.

Wilhelm Herz, Bochum, *Trennung von Stoffen und Stoffgemischen, namentlich für die Aufbereitung von Mineralien* unter Benutzung elektrostat. Anziehung, 1. dad. gek., daß die durch einen Elektrolyten leitend gemachte Aufschwemmung des bis zur prakt. Freilegung der einzelnen Stoffe zerkleinerten Gemisches (Trübe) an mit mindestens schwer leitender Haut umhüllten Leitern oder Halbleitern vorbeigeführt wird, während Elektrolyt u. Leiter über Widerstände je mit einem Pol einer elektr.

Spannungsquelle verbunden sind. — 2. dad. gek., daß die die Übergangsschicht darstellende Haut fest auf den die Aufgabe- u. Trennfläche bildenden Leiter gebracht ist, z. B. als Oxydationsschicht auf einen metall. Leiter. — 3. dad. gek., daß jeweils die die Übergangsschicht bildende Haut während des Betriebes selbst erzeugt (u. auch immer wieder erneuert wird) u. zwar entweder durch elektrostat. Ventilwrg. oder durch Johnsen-Rabeck-Effekt, in welchem letzterem Falle der Halbleiter durch einen von W. nicht benutzbaren Überzug (Fett) gegen den Elektrolyten isoliert wird. — 4. dad. gek., daß die Pole an zerhackte Gleich- oder Wechselfspannung gelegt werden. — Sieben weitere Ansprüche kennzeichnen eine Vorr. zur Durchführung des Verf. — Es wird ermöglicht, die elektrostat. Anziehung auch für eine Naßaufbereitung nutzbar zu machen. (D. R. P. 406669 Kl. 1b vom 4/12. 1923, ausg. 23/5. 1925.) OELKER.

Hans Dengel, Berlin, *Einrichtung zur Schaumbildung bei Schwimmverfahren*, bei der der Auszug des Steigrohres, in welchem die Emulsion durch Einblasen von Luft hochsteigt, innerhalb einer in der Höhenrichtung einstellbaren, nach unten durch die Fl. abgeschlossenen Glocke liegt, gek. durch ein einstellbares Drosselorgan, durch welches der obere Raum der Glocke mit der Außenluft in Verb. gebracht werden kann. — Die Gefahr, daß der Schaum in der Glocke hochsteigt, wird beseitigt. (D. R. P. 416530 Kl. 1a vom 31/7. 1921, ausg. 24/7. 1925.) OELKER.

Friedr. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Magnetscheider mit mehreren Scheidestellen* mit an jedem der beiden Enden eines Magnetkernes angeschlossenen Polen u. mit zentraler Erregung aller Pole durch eine um den Magnetkern angebrachte Spule, 1. dad. gek., daß die Pole des einen Magnetkernendes mit denen des anderen Magnetkernendes Folgepole bilden, u. daß alle Pole auf die gleiche Fläche eines an sich bekannten gemeinschaftlichen Ankers wirken. — 2. dad. gek., daß über den Polen ein gemeinschaftlicher, gegebenenfalls in Zonen unterteilter u. als Austragkörper dienender Anker kreist. — Der Anker über den Polen kann auch fest angeordnet sein u. die Austragung durch eine gemeinschaftliche, über den Polen sich hinbewegende Fläche erfolgen. Die Erfindung läßt sich sowohl auf Naßscheider als auf Trockenscheider anwenden. (D. R. P. 413017 Kl. 1b vom 12/1. 1924, ausg. 30/4. 1925.) OELKER.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Aufbereitung edelmetallhaltiger Kupfererze*. Konzentrate gold- u. silberführender sulfid. Kupfererze werden geröstet; ausgelaugt, die Lsgg. abwechselnd mit SO₂ behandelt u. elektrolysiert, bis die Hauptmenge des Cu abgeschieden ist u. die fast kupferfreie saure Lsg. zum weiteren Auslaugen des Konzentrats verwendet. Letzteres wird dann mit Brennstoff u. un- ausgelaugtem Konzentrat von ausreichendem Schwefelgehalt gemischt, die Mischung geschmolzen, die Matte von der Schlacke getrennt, gemahlen, u. mit Rohkonzentrat gemengt. Das Gemenge wird geröstet, in der oben beschriebenen Weise ausgelaugt, die ausgelaugte M. wieder mit Brennstoff u. schwefelhaltigem Konzentrat gemischt usf. Ist die Matte so genügend an Edelmetallen angereichert, so wird sie geröstet, durch Auslaugen vom Cu befreit u. aus dem Rückstand in üblicher Weise das Edelmetall gewonnen. (A. P. 1542934 vom 6/4. 1923, ausg. 23/6. 1925.) KÜ.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Aufbereitung sulfidischer Erze*. Sulfid. Erze, welche Cu, Pb, Edelmetalle u. gegebenenfalls Zn enthalten, werden durch geeignete Konzentrationsverff. zerlegt in Teile, welche bleireich u. kupferarm, bleiarm u. kupfer- u. eisenreich, gegebenenfalls bei mehr oder minder großem Gehalt an Cu u. Pb zinkreich sind u. sämtlich Edelmetall enthalten. Von diesen wird der kupferreiche u. gegebenenfalls der zinkreiche Teil geröstet, mit W. u. verd. Säure wiederholt ausgelaugt, der Rückstand mit dem bleireichen Teil gemischt u. die Mischung reduzierend geschmolzen, wobei die Edelmetalle mit dem Pb ausschmelzen

u. in bekannter Weise gewonnen werden. (A. P. 1542935 vom 31/1. 1924, ausg. 23/6. 1925.) KÜHLING.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, V. St. A., *Aufbereitung von Blei, Silber und gegebenenfalls Kupfer enthaltenden sulfidischen Erzen*. Die fein gepulverten Erze werden mit, zweckmäßig konz. h. Lsgg. l. Chloride, vorzugsweise NaCl oder CaCl₂, behandelt, welche etwas mehr als die dem vorhandenen PbS, Ag₂S u. gegebenenfalls Cu₂S äquivalente Menge HCl oder H₂SO₄ enthalten. Die Sulfide lösen sich unter Entw. von H₂S. Die h. Lsgg. werden zunächst mit metall. Cu behandelt, wobei das Ag fällt, u. dann mit Pb, welches das Cu ausscheidet. Kupferfreie Lsgg. werden nur mit Pb behandelt. Aus der Mutterlauge scheidet sich die Hauptmenge des Pb als PbCl₂ ab; das Filtrat von diesem dient zur Behandlung weiterer Erzmengen. (A. PP. 1539711 vom 30/9. 1919, 1539712 vom 8/10. 1919 u. 1539714 vom 9/4. 1920, ausg. 26/5. 1925.) KÜHLING.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, V. St. A., *Aufbereitung von Blei und gegebenenfalls Silber enthaltenden sulfidischen Zinkerzen*. Die zerkleinerten Erze werden mit konz. h. wss. Lsgg. von Chloriden behandelt, welche sehr wenig mehr als die zum Lösen des PbS u. gegebenenfalls Ag₂S erforderliche Menge HCl oder FeCl₃ enthalten. Es wird eine PbCl₂ u. gegebenenfalls AgCl enthaltende Lsg. erhalten, ZnS u. FeS werden wenig angegriffen. Aus der Lsg. wird Ag mittels metall. Pb gefällt, Pb durch Abkühlen als PbCl₂ oder elektrolytisch als Metall abgeschieden. Der Rückstand wird mit h. starker H₂SO₄ ausgezogen; bei passender Konz. der Säure geht alles Zn u. nur wenig Fe in Lsg. (A. P. 1539713 vom 13/10. 1919, ausg. 26/5. 1925.) KÜHLING.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, V. St. A., übert. von: Frank Edward Elmore, Boxmoore, England, *Aufbereitung silber- und bleihaltiger sulfidischer Zinkerze*. Die zerkleinerten Erze werden unter Luftabschluß bei heller Rotglut erhitzt u. dann mit einer konz. Lsg. von NaCl, CaCl₂ o. dgl. erhitzt, welche wenig mehr als die zur Lsg. des PbS erforderliche Menge HCl oder CuCl₂-Lsg. enthält. Unter diesen Bedingungen bleibt das ZnS im wesentlichen ungel., während PbS u. Ag₂S völlig in Lsg. gehen u. aus der erhaltenen Lsg. in bekannter Weise gewonnen werden. (A. P. 1539726 vom 5/2. 1920, ausg. 26/5. 1925.) KÜHLING.

Guggenheim Bros., Manhattan, New York, übert. von: C. L. Burdick, Manhattan, *Metallgewinnung*. Metalle, die mit S flüchtige Verbb. zu bilden vermögen, wie Sn, Mo u. Bi werden gewonnen, indem man solche enthaltende Erze mit einem S enthaltenden Gas (H₂S, CS₂) bei hoher Temp. (800—900°) behandelt. (E. P. 235157 vom 29/4. 1925, Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 7/6. 1924.) KAUSCH.

Alfred Stansfield, Montreal, Kanada, *Reduzieren oxydischer Erze*. Die fein gemahlene Erze werden gegebenenfalls geröstet, um sie von Schwefel u. CO₂ zu befreien, mit gleichfalls fein gemahlenem Koks oder Kohle gemischt u. die Mischungen in einem geneigt angeordneten Ofen allmählich von 400 bis 900 bzw. 1000° steigenden Temp. ausgesetzt. Die Red. der Erze zu Metall erfolgt unter diesen Bedingungen ohne Schmelzen. (A. P. 1544111 vom 22/3. 1920, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

George A. Chritton, Chicago, übert. von: George A. Drysdale, Indianapolis, V. St. A., *Eisenlegierungen*, enthaltend mehr als 1,5% C, mehr als 0,3% Schwefel u. eine geringere Menge, z. B. 0,1% Mn. Eine Legierung gemäß der Erfindung enthält z. B. neben Fe 0,5% Schwefel, 0,5% Si, 0,15% P, 0,05% Mn u. 2,0 bis 2,25% C. Die Erzeugnisse sind durch Gleichmäßigkeit des Baues, Dichtigkeit, Zähigkeit u. besonders hohe Zugfestigkeit ausgezeichnet. (A. P. 1542440 vom 16/11. 1921, ausg. 16/6. 1925.) KÜHLING.

American Rolling Mill Company, übert. von: Wesley J. Beck und James A. Aupperle, Middletown, V. St. A., *Stahllegierungen*. Die in üblicher Weise her-

gestellten Legierungen enthalten 2—4,5% Si u. die Menge des Si übertrifft die Menge jedes anderen mit dem Fe legierten Bestandteils. Der hohe Gehalt an Si verleiht der Legierung die Fähigkeit, beim abwechselnden Erhitzen auf hohe Temp. u. Abkühlen keine Schuppen zu bilden. Derartige Stähle enthalten z. B. neben Fe 2,4 bzw. 4% Si, 0,12 bzw. 0,08% C, 0,25 bzw. 0,2% Mn, 0,4 bzw. 0,035% Schwefel u. 0,025 bzw. 0,03% P. (A. P. 1539456 vom 26/7. 1919, ausg. 26/5. 1925.) KÜ.

Chemical Products Corporation, Detroit, Michigan, übert. von: **James D. Klinger** und **Clete L. Boyle**, Detroit, *Reinigung von Stahl unter gleichzeitiger Rostschutzverleihung*. Der Stahl wird mit einer ein l. Salz der H_2CrO_4 , H_2SO_4 u. einen Alkohol enthaltenden Lsg. behandelt. (A. P. 1545498 vom 16/5. 1924, ausg. 14/7. 1925.) KAUSCH.

A. Ramen, Upsala, *Behandeln fester Körper mit Flüssigkeiten*. Um z. B. Cu aus solches enthaltenden Lsgg. zu fällen, wird eine sich drehende oder schüttelnde geneigte, zylindr., kon. oder doppelkon. Vorr. benutzt, die eine Einlaßöffnung am oberen, eine Auslaßöffnung am unteren Ende hat. (E. P. 235902 vom 18/6. 1925. Auszug veröff. 12/8. 1925. Prior. 20/6. 1924.) KAUSCH.

Société d'Étude des Agglomérés, Frankreich, *Reinigung von Zirkonerzen*. Das Mineral wird pulverisiert bei 300° u. dann bei 70° mit H_2SO_4 von 66° B \acute{e} zwecks Umwandlung des vorhandenen Fe in in der Säure unl. wasserfreies $FeSO_4$ behandelt. (F. P. 590732 vom 13/2. 1924, ausg. 22/6. 1925.) KAUSCH.

Russel Born, Edgewood, Pennsylvanien, *Silber*. $Ag_2S_2O_3$ enthaltende Lsgg. werden mit einem l. Sulfid (Na_2S) in Ggw. von Alkali behandelt. (A. P. 1545032 vom 21/2. 1924, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

Frank S. Hodson, Philadelphia, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 77 bis 87 Teilen Zn, 10—20 Teilen Al, 2—8,5 Teilen Cu, etwa 1 Teil Mn u. 0,5 Teilen Ti. Zur Herst. der Legierungen bereitet man zunächst eine Legierung von 51 Teilen Al, 49 Teilen Cu, 1 Teil Mn u. 0,5 Teilen Ti, mischt diese mit geschmolzenem Al u. fügt die Mischung geschmolzenem Zn zu. Die Legierungen besitzen sehr hohe Zugfestigkeit u. eine Brinnellhärte von mehr als 90. (A. P. 1540006 vom 7/10. 1920, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

William H. Smith, übert. von: **Alvah W. Clement**, East Cleveland, *Legierungen*, bestehend aus Ni, Cr, Fe, Mo, Mn u. C, z. B. 65% Ni, 15% Cr, 8% Mo, 2% Mn, 1,5—2% C u. 8—8,5% Fe. Die Legierungen schm. bei etwa 2200°, sind hämmer- u. streckbar u. von großer Beständigkeit gegen h. u. k., konz. u. verd. Säuren. (A. P. 1540928 vom 17/12. 1917, ausg. 9/6. 1925.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Company, West-Virginia, übert. von: **Alexander L. Feild**, Jackson Heights, N. Y., *Siliciumzirkonlegierungen mit verringertem Siliciumgehalt*. Eine Zr Verb. wird in Ggw. von Silicat mit einer kohlehaltigen Substanz reduziert u. dabei soviel SiO_2 in Freiheit gesetzt, daß eine mehr SiO_2 als Zr enthaltende Legierung entsteht, aus der SiO_2 mittels Alkali herausgelöst wird. (A. P. 1544824 vom 21/4. 1924, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

Hugo Lohmann, Berlin-Johannisthal, *Werkzeugmetall*. (A. P. 1537839 vom 26/8. 1921, ausg. 12/5. 1925. — C. 1921. II. 899 [E. P. 157769.] KÜHLING.

Bernhard van der Laan, Troisdorf, *Erzeugung von haltbaren Metallüberzügen auf Waren aus Celluloid und ähnlichen in der Wärme gasabgebenden Stoffen*. Durch Elektrodenzerstäubung unter Kühlung nach Patent 407213, dad. gek., daß man eine durchsichtige Platte aus Celluloid, Cellon u. dgl. auf der einen Seite bedruckt, alsdann metallisiert u. gegebenenfalls mit einem Schutzlack versieht. — Die Erzeugnisse zeichnen sich durch große Haltbarkeit aus. (D. R. P. 415823 Kl. 48b 19/5. 1923, ausg. 1/7. 1925. Zus. zu D. R. P. 407213; C. 1925. I. 1129.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Company, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Lötstab für Chromstähle*. Der Lötstab dient zum Schweißen von Chromstahl im

Lichtbogen u. besteht aus Stahl, welcher 0,25—1,5% Cr, 0,1—0,75% Mo, 0,1—0,5% C, 0,25—1,25% Mn u. 0,1—0,75% Si enthält. (A. P. 1544422 vom 3/11. 1922, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

Frank C. Mathers, Bloomington, V. St. A., *Verzinnen von Metallen*. Das zu verzinnende Metall wird als Kathode bei der Elektrolyse einer mit Rohkresol u. tier. Leim versetzten Lsg. von saurem Zinnoxidulsulfat geschaltet, es wird mit etwa 16 Amp. je Quadratfuß u. etwa 1½ V. unter Bewegung der Kathode elektrolysiert. Die erhaltenen Überzüge sind dicht, gleichmäßig, von feinkristallin. Beschaffenheit u. können in wesentlich dickerer Schicht erhalten werden als ohne Mitverwendung von Kresol. (A. P. 1540354 vom 29/3. 1923, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

Elechrom Limited, übert. von: Richard Grah, Sheffield, England, *Chrom-überzüge auf Metallen*. Der Elektrolyt besteht aus einer wss. Lsg. von Cr(OH)₃ in überschüssiger, nicht oxydierender Säure, wie HCl oder CH₃-COOH, der noch Bor-, Wein-, Zitronensäure oder H₂SO₄ zugesetzt ist. Elektrolysiert wird mit 2 bis 3 Amp. je qdm, 2—3 V. u. Temp. von 18—20°. (A. P. 1542549 vom 2/4. 1924, ausg. 16/6. 1925.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Company, übert. von: Carl Hambuechen, New York, V. St. A., *Galvanische Herstellung von Chrombelägen*. Als Elektrolyt dient eine wss. Lsg. von CrO₃, welche keine weitere freie Säure oder Sulfat aber ein l. Fluorid enthält. Die Kathodenstromdichte soll 50—300 Amp. je Quadratfuß, die Temp. nicht mehr als 50° betragen. Man arbeitet zweckmäßig gleichzeitig mit Chrom- u. unl., z. B. aus Pb oder PbO₂ bestehenden Kathoden. (A. P. 1544451 vom 5/7. 1924, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

Friedrich Gloor, Zürich, *Herstellung galvanischer Überzüge auf Glas o. dgl.*, wobei die mit Metall zu überziehende Fläche vor dem Einbringen in das galvan. Bad mit einer in einem Klebstoff verrührten Metallbronzeschicht überzogen wird, dad. gek., daß als Klebstoff eine Lsg. von Mastix in Aceton verwendet wird. — Die Überzüge können geschliffen u. mit einer suspendierten Legierung oder Graphit überzogen werden. (D. R. P. 415742 Kl. 48a vom 1/1. 1924, ausg. 29/6. 1925.) KÜ.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

George F. A. Stutz, *Beobachtungen über spektrophotometrische Messungen an Farbstoffbindemitteln und Pigmentfarben im Ultraviolett*. Vf. untersucht den Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten von Farbstoffbindemitteln im Ultraviolett, dem Koeffizienten der diffusen Reflexion von Pigmentfarben u. der Lichtechtheit der Anstriche. Es wird der Absorptionskoeffizient von Ricinusöl, Chiaöl, verschiedenen Sikkativen, Leinöl, Lumbangnussöl, Perillaöl, Mohnöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumensamenöl, Tungöl u. Firniß zwischen 435,8 u. 253,6 μ u. der Absorptionskoeffizient einer großen Anzahl von Mineralfarben u. deren Gemischen, auch mit Zusätzen organ. Farbstoffe u. der Absorptionskoeffizient einer Reihe weißer Pigmente zwischen 546,1—253,6 μ gemessen; zur Best. der Licht- u. Wetterechtheit werden auf Holz- u. Metalltafeln Aufstriche aus dem betreffenden Farbkörper u. Leinöl mit 5% Sikkativ u. 5% Terpentin hergestellt, teils 7 Monate im Freien, teils kürzere Zeit künstlich beschleunigter Verwitterung ausgesetzt u. die beim Reiben der Oberfläche mit einem Tuch entfernten Mengen geschätzt. Es ergibt sich, daß Anstriche mit ultraviolettdurchlässigen Pigmente geringe, solche mit undurchlässigen gute Beständigkeit zeigen u. daß undurchlässige Pigmente schon in kleiner Menge die Widerstandsfähigkeit der Anstriche mit durchlässigen erheblich steigern. (Journ. Franklin Inst. 200. 87—102. New Jersey Zinc Comp.) KRÜ.

Henry Green und George S. Haslam, *Der Mikroplastometer*. Bericht über Arbeiten mit dem von GREEN konstruierten Mikroplastometer zur Best. der Deck-

kraft von Farben u. Viscosität von Farbenhelikeln. (Ind. and Engin. Chem. 17. 726—29. Palmerton [Pa.].) GRIMME.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Färben von Celluloseestern*. Man färbt Celluloseester mit den Glycinen nicht sulfonierter aromatischer Basen u. basischer Farbstoffe, die eine freie Aminogruppe enthalten, nötigenfalls wird die Verbindung auf der Faser diazotiert u. entwickelt. Beim Behandeln von Celluloseacetatseide mit dem Glycin des 1-Naphthylamins, Diazotieren u. Entwickeln mit 2,3-Oxynaphthoesäure erhält man violett-schwarze Färbungen; mit dem Glycin des Aminoazobenzols erhält man gelbe Färbungen, das Glycin des 1,4-Diaminoanthrachinons liefert violette, das des 1,4,5,6-Tetraaminoanthrachinons blaue, das des 1-Amino-4-oxyanthrachinons rötlichviolette Töne; den Färbebädern kann man Säuren, Salze oder Schutzkolloide zusetzen. (E. P. 232599 vom 15/4. 1925, Auszug veröff. 17/6. 1925; D. Prior. 15/4. 1924.) FRANZ.

René Clavel, Basel-Augst, Schweiz, *Färben von Celluloseacetat mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen*. (D. R. P. 415937 Kl. 8m vom 21/5. 1922, ausg. 3/7. 1925. F. Prior. 31/10. 1921. — C. 1923. II. 576.) FRANZ.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Karl Luck**, Wiesbaden, und **Rudolf Zahn**, Biebrich), *Färben von Leder*, dad. gek., daß man mit sauren und direkt ziehenden Farbstoffen bei Ggw. von Metallsalzen u. von Substanzen färbt, die das Entstehen eines Ndd. aus Metallsalz u. Farbstoff in der Farbflotte verhindern. — Als Metallsalze verwendet man Cu-, Zn-, Fe-, Al-, Cr-, Ti-Salze, Körper, die das Entstehen von Ndd. verhindern sind die OH- u. COOH-Gruppen enthaltenden Verbindungen, die mit Metallen Verbindungen komplexer Natur liefern können, wie Lactate, Tartrate oder Sulfitcelluloseablauge; das Färbeverf. eignet sich für alle Ledersorten. (D. R. P. 417209 Kl. 8m vom 28/5. 1924, ausg. 8/8. 1925.) FRANZ.

Meta Plönning, Berlin-Wilmersdorf, *Farbenbindemittel*, bestehend aus Wasserglas, Al₂O₃, Füllstoffen, dad. gek., daß dem Gemisch Natronlauge zugesetzt wird. (D. R. P. 417368 Kl. 22g vom 4/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Neelmeier**, Leverkusen, und **Theodor Nocken**, Wiesdorf), *Azofarbstoffe*. (D. R. P. 416617 Kl. 22a vom 14/2. 1924, ausg. 23/7. 1925. — C. 1925. I. 2662.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von für den Chromdruck auf Baumwolle besonders geeigneten Azofarbstoffen*. (D. R. P. 417177 Kl. 22a vom 13/4. 1924, ausg. 7/8. 1925. Schwz. Prior. 4/6. 1923. Zusatz zu D. R. P. 367716; C. 1923. II. 196. — C. 1925. I. 2661.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man vereinigt die Diazoverbindungen von 2-Amino-4-arylamino-1-alkoxy- oder -aryloxybenzolen, die keine freie Hydroxyl-, Sulfonsäure- oder Carboxylgruppe enthalten, in Substanz, in Ggw. von Substraten oder auf der Faser mit 2,3-Oxynaphthoesäurearylidinen, man vereinigt z. B. diazotiertes 2-Amino-4-benzoylamino-1-anisol mit 2,3-Oxynaphthoesäure-5-chlor-2-anisidid, gegebenenfalls in Ggw. von Bariumsulfat, die mit 2,3-Oxynaphthoesäure-4-chlor-2-toluidid oder -5-chlor-2-anisidid getränkte Baumwolle wird mit diazotiertem 2-Amino-4-benzoylamino-1-anisol behandelt, man erhält klare rote Färbungen, die sich durch Licht- u. Bäuhechtheit auszeichnen. Die 2-Amino-4-arylamino-1-alkoxy- oder -aryloxybenzole erhält man durch Einw. von Arylchloriden auf 2-Nitro-4-amino-1-alkoxy- oder -aryloxybenzolen u. darauffolgende Reduktion. (E. P. 231529 vom 30/3. 1925, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. vom 29/3. 1924.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Azofarbstoffe und deren Metallverbindungen*. Man vereinigt o-Oxydiazoverbindungen mit Oxy-

naphthalin-mono- oder -polysulfonamiden u. behandelt die so erhaltenen Azofarbstoffe gegebenenfalls mit Chrom- oder Kupferverb. Als Diazokomponente kann man verwenden 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, 4-Chlor- oder 4,6-Dichlor-2-aminophenol, 4-Nitro-6-chlor- oder 6-Nitro-4-chlor-2-aminophenol, 2-Amino-1-oxynaphthalin-8-sulfonamid-4-sulfosäure, als Kupplungskomponente verwendet man 1-Oxynaphthalin-4- oder -5-sulfonamid, 2-Oxynaphthalin-6-sulfonamid, 1-Oxynaphthalin-8-sulfonamid-3- oder 4-sulfonsäure, 1-Oxynaphthalin-3,8- oder 4,8-disulfonamid. Die Oxynaphthalinsulfonamide erhält man durch Acidylieren der Hydroxylgruppe, Umwandeln der Sulfogruppe in das Sulfochlorid u. hierauf in das Sulfonamid u. Abspalten der Acidylgruppe, die Azofarbstoffe färben Wolle in verschiedenen Farbtönen, die mit Chrom- oder Kupferverb. nachbehandelt werden können; die l. Metallverb. färben Wolle ebenfalls. (E. P. 232620 vom 16/4. 1925, Auszug veröff. 17/6. 1925. Prior. 20/4. 1924; Zus. zu E. P. 207162; C. 1924. I. 1597.)

FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *o-Oxy-mono-azofarbstoffe*. Man vereinigt sulfonierte o-Oxydiazoverb. mit unsulfonylierten 1-Naphthyl-3-methyl-5-pyrazolonen; die Farbstoffe liefern auf chromierte Wolle oder beim Nachchromieren echte orange, blaurote usw. Färbungen; man vereinigt z. B. 1-β-Naphthyl-3-methyl-5-pyrazolon mit den Diazoverb. 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure oder dem Bariumsalz der Naphthalin-1,2-diazooxyd-4,6-disulfonsäure, oder 1-α-Naphthyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Nitronaphthalin-1,2-diazooxyd-4-sulfonsäure. (E. P. 232629 vom 18/4. 1925, Auszug veröff. 17/6. 1925; Prior. 19/4. 1924.)

FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: Ludwig Hauck und Wilhelm Bergdolt), *Direktziehende Baumwollazofarbstoffe*. (D. R. P. 416822 Kl. 22a vom 19/7. 1923, ausg. 29/7. 1925. — C. 1924. II. 2424.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Benno Homolka †, Frankfurt a. M.), *Saure Disazofarbstoffe*. (D. R. P. 417032 Kl. 22a vom 11/11. 1922, ausg. 5/8. 1925. — C. 1924. I. 1180.)

FRANZ.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: Leon W. Geller, Hamburg, New York, V. St. A., *Disazofarbstoffe für Baumwolle*. Man vereinigt die Diazoverb. von 3-Amino-4-methylbenzol-1-sulfosäure mit einem Mol. eines 4-Alkoxy-3-amino-1-methylbenzol, wie 4-Methoxy- oder 4-Äthoxy-3-amino-1-methylbenzol, der so erhaltene Aminoazofarbstoff wird durch Behandeln mit Phosgen in Ggw. von säurebindenden Mitteln, wie Soda, in den Harnstoff übergeführt; der Farbstoff färbt Baumwolle aus neutralem Bade in wasch- u. lichtechten gelben Tönen, die sich mit Hydrosulfit weiß ätzen lassen. (A. P. 1538934 vom 28/4. 1924, ausg. 26/5. 1925.)

FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Disazofarbstoffe*. Man vereinigt die Diazoverb. der m-Aminobenzolazosalicylsäure oder ihre Homologen u. Derivv. mit 1-Acidylamino-8-naphtholsulfonsäuren, die Farbstoffe liefern mit Chromacetat auf Baumwolle rote Drucke. Die m-Aminobenzolazosalicylsäure erhält man durch Vereinigen der Diazoverb. des m-Nitranilins oder Acidyl-m-phenylendiamins mit Salicylsäure u. darauffolgende Reduktionen oder Verseifung; man vereinigt z. B. diazotierte m-Aminobenzolazosalicylsäure mit 1-Acetylamino-8-naphthol-4,6- oder -3,6-disulfonsäure, oder vereinigt diazotierte Oxalyl-2,4-toluyldiamin-5-sulfonsäure mit Salicylsäure, verseift, diazotiert u. kuppelt mit 1-Acetylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure. (E. P. 231885 vom 3/4. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925, Prior. 4/4. 1924.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Trisazofarbstoffe*. Man vereinigt die Tetrazoverb. von Diaminoazoverb. in Substanz oder auf der Faser mit 4-Oxynaphthalin-1-arylketonen; die in Substanz hergestellten

Farbstoffe können als Lackfarbstoffe verwendet werden, man vereinigt z. B. die Tetrazoverb. des 4,4'-Diaminoazobenzols mit 4-Oxynaphthalin-1-phenylketon, oder man tränkt Baumwolle mit 4-Oxynaphthalin-1-phenylketon u. entwickelt mit der Tetrazoverb. des 4,4'-Diamino-3'-methoxy-6'-methylazobenzols, man erhält rötlich blaue Färbungen; oder man bedruckt die mit 4-Oxynaphthalin-1-phenylketon getränkte Faser mit der Tetrazoverb. des reduzierten m-Nitrobenzolazo-1-naphthylamins, man erhält tief violette Drucke; an Stelle des 4-Oxynaphthalin-1-phenylketons kann man auch 4-Oxynaphthalin-1-(2-chlorphenyl)-keton, 4,4'-Dioxy-1,1'-dinaphthylketon verwenden. (E. P. 232251 vom 9/4. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925; Prior. 9/4. 1924; Zusatz zu E. P. 211223. C. 1924. II. 2423.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: Alfred Blömer, Bergisch-Neukirchen), *Darstellung von Polymethinfarbstoffen*. (D. R. P. 415534 Kl. 22e vom 24/8. 1923, ausg. 22/6. 1925; Zus. zu D. R. P. 410487. C. 1925. I. 2729. — C. 1925. I. 1454.) FRANZ.

Harold W. Stiegler, Lawrence, Massachusetts, *Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. Man erhitzt Aminoanthrachinone mit Nitrobenzol in Ggw. von Ätzalkalien. 2-Aminoanthrachinon gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol u. KOH auf 175—180° einen Baumwolle aus der Küpe schokoladenbraun färbenden Farbstoff; der in gleicher Weise aus 1,5- oder 1,8-Diaminoanthrachinon hergestellte Farbstoff färbt Baumwolle gelbbraun; 1-Aminoanthrachinon liefert einen blau färbenden Farbstoff. (A. P. 1537507 vom 6/11. 1920, ausg. 12/5. 1925.) FRANZ.

Kurt Lehmedt, Hannover, *Herstellung von Farbstoffen*, dad. gek., daß man die durch Nitrieren von Glykosin (Diimidazoly), C₈H₃N₄, erhältliche Nitroverb., C₈H₅O₁₀N₇ mit reduzierenden Mitteln behandelt. — Mit konz. Schwefelammoniumlsg. erhält man einen Farbstoff, C₈H₅O₇N₆·2NH₃, der Wolle u. Seide gelbbraun färbt, versetzt man eine warme Lsg. der Nitroverb. mit Natriumhydrosulfit, so erhält man einen Wolle grau bis schwarz färbenden Farbstoff. (D. R. P. 414962 Kl. 22e vom 3/8. 1922, ausg. 11/6. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: Wilhelm Herzberg, Berlin-Wilmersdorf, Gerhard Hoppe, Berlin-Treptow und Heinrich Ohlendorf, Berlin-Friedenau, *Farbstoffe*. (D. R. P. 412876 Kl. 22c vom 5/5. 1923, ausg. 7/7. 1925. — C. 1925. I. 2665.) FRANZ.

Chemische Werke vorm. Sandoz, Basel, übert. von: Melchior Boeniger, Basel, Schweiz, *Pyrazolonazofarbstoffe*. Man vereinigt Diazoverbb. in alkal. Lsg. mit 1-(2,5'-Dichlor-3'-sulfo)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, letzteres erhält man, wenn man p-Dichlorbenzol sulfoniert, nitriert u. reduziert, u. die p-Dichlorphenylhydrazin-m-sulfosäure mit Acetessigester kondensiert. Der Azofarbstoff aus dem genannten Pyrazolonderiv. u. diazotierter o-Anilinsulfosäure färbt Wolle aus saurem Bade in lebhaften grünstichig gelben, lichtechten Tönen. (A. P. 1539347 vom 4/2. 1925, ausg. 26/5. 1925.) FRANZ.

Frederic Augustus Eustis, Milton, Massachusetts, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Reduzieren von Indigo und anderen Küpenfarbstoffen*. Man vermischt den zu reduzierenden Farbstoff in einer kühlbaren Mischvorr. mit einem mit SO₂ Hydrosulfite liefernden Metallpulver, wie Zn, u. leitet dann unter Köhlen SO₂ ein, aus der erhaltenen Lsg. wird das Zn mit Alkalien gefällt u. filtriert. (A. PP. 1535151 vom 17. 11. 1921 u. 1535152 vom 14/6. 1922, ausg. 28/4. 1925.) FRANZ.

Kalle & C., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: Maximilian Schmidt und Wilhelm Neugebauer), *Darstellung von Küpenfarbstoffen* nach D. R. P. 386057, dad. gek., daß man hier Perylentetracarbonsäuremonoimid oder seine Deriv. mit NH₃ oder primären aliphatischen oder aromatischen Aminen umsetzt. — Der Farbstoff aus Perylentetracarbonsäuremonoimid durch Erhitzen mit Anilin färbt Baumwolle aus der Küpe in chlorechten roten Tönen, der Farbstoff aus p-Chloranilin färbt

bläulichrot. (D. R. P. 415711 Kl. 22c vom 2/5. 1922, ausg. 29/6. 1925. Zusatz zu D.R.P. 386057; C. 1924. I. 2546.) FRANZ.

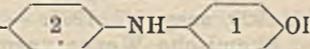
Scottish Dyes Limited, Murrell Hill Works, Carlisle, England, *Farbstoffe oder Zwischenprodukte*. (D.R.P. 416208 Kl. 22b vom 25/11. 1921, ausg. 10/7. 1925. E. Prior. 27/11. 1920, 14. u. 23/7. 1921. — C. 1923. IV. 539.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., übert. von: Erwin Hoffa und Hans Heyna, *Indigoide Küpenfarbstoffe*. Man kondensiert Bz-1-halogen-6,7-benzooxythionaphthene mit den reaktionsfähigen α -Derivaten der Isatine. Der Farbstoff aus Bz-1-chlor-6,7-benzooxythionaphthen u. α -Isatinchlorid färbt Baumwolle aus der Küpe in dunkel blaugrauen Tönen, mit 5-Brom- α -isatinchlorid entsteht ein blau färbender, mit 5,7-Dibromisatin- α -chlorid ein grau färbender, mit β -Naphthisatinchlorid ein grün färbender Farbstoff. (A. P. 1537928 vom 14/8. 1924, ausg. 12/5. 1925.) FRANZ.

Durand & Huguenin A. G., Basel, Schweiz, übert. von: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Ester von Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen*. Man behandelt die Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen mit Chlorsulfonsäurealkylestern; die neuen Verbb. sind in W. weniger l. als die Schwefelsäureester, sie lassen sich daher leichter als diese isolieren; die Alkylester können unmittelbar zum Färben u. Drucken verwendet werden, falls die Verbb. zu schwer l. sind, müssen sie vorher verseift werden; man läßt z. B. Chlorsulfonsäureäthyl- oder -methylester auf die Leukoverb. des Thioindigo in Ggw. von Pyridin einwirken, die erhaltenen Ester lassen sich leicht mit verd. NaOH zu dem Natriumsalz des Schwefelsäureesters verseifen, auf ähnliche Weise erhält man die Schwefelsäureisopropyl- oder n. -butylester der Leukoverb. des Thioindigos oder anderer Küpenfarbstoffe. (E. P. 231889 vom 3/4. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 4/4. 1924. Zusatz zu E. P. 186057; C. 1923. II. 577.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: Oskar Spengler und Alfred Thurm, Dessau i. Anh.), *Schwefelhaltige Farbstoffe*. (D. R. P. 417033 Kl. 22d vom 24/6. 1923, ausg. 5/8. 1925. — C. 1924. II. 2791.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, übert. von: Oskar Spengler, Dessau, und Karl Kretzner, Nürnberg, *Schwefelfarbstoffe*. Man

erhitzt leuko-Indophenole von der Formel: X—R—NH——NH—OH (R = arom. Rest, X = einwertiges Radikal, wie H, Alkyl, Alkoxy, Aralkyl, Halogen), die im Kern 2 durch Chlor substituiert sind, mit schwefelnden Mitteln; die erhaltenen Schwefelfarbstoffe besitzen eine sehr gute Affinität zur pflanzlichen Faser u. Echtheitseigenschaften. Der Schwefelfarbstoff aus 4-Phenylamino-3,5-dichlor-4'-oxydiphenylamin, erhalten durch Zusammenoxydieren von 3,5-Dichlor-1-amino-4-phenylaminobenzol u. Phenol, liefert einen violett färbenden Schwefelfarbstoff, der seifen-, koch- u. lichtecht ist, einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus 4-(p-Methoxyphenylamino)-3,5-dichlor-4'-oxydiphenylamin; der Farbstoff aus 4-(p-Aminodiphenylamino)-3,5-dichlor-4'-oxydiphenylamin färbt in bläulich violetten Tönen; einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus 4-(o-Chlorphenylamino)-3,5-dichlor-4'-oxydiphenylamin. (A. P. 1536731 vom 25/1. 1924, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Schwefelfarbstoffe*. Die Schwefelung erfolgt unter Zusatz von Kupferverbb., die unter den Reaktionsbedingungen nicht in Kupfersulfid verwandelt werden, die erhaltenen Schwefelfarbstoffe liefern Färbungen von erhöhter Klarheit; beim Erhitzen des leuko-Indophenols aus 1-Phenylaminonaphthalin-8-sulfonsäure u. p-Aminophenol mit Schwefelnatrium, Schwefel u. einer Lsg. von Kaliumcuprocyanid unter Rückfluß erhält man einen Baumwolle gelbgrün färbenden Farbstoff; 3-Amino-6-oxydiphenazin liefert unter den gleichen Reaktionsbedingungen einen gelbrot färbenden

Farbstoff. (E. P. 235556 vom 5/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 14/6. 1924.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Erzeugung von Mustern durch Handmalerei*, darin bestehend, daß man bas. Farbstoffe aufmalt bezw. von Hand aufdrückt u. sodann mit den aus verdickten oder nicht verdickten alkal. Lsgg. der Einwirkungsprodd. von Chlorschwefel bezw. von Schwefel u. Schwefelalkalien auf Phenole bestehenden Fixiermitteln nachmalt bezw. von Hand nachdrückt. — Hierbei werden die weißen Teile des Stoffes nicht angeschmutzt. (D. R. P. 414968 Kl. 8n vom 17/5. 1922, ausg. 11/6. 1925. Zus. zu D. R. P. 399 898; C. 1924. II. 2427.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Erzeugung echter Töne auf der tierischen Faser*, darin bestehend, daß man Chromverbb. von chromierbare Gruppen enthaltenden Azofarbstoffen, mit Ausnahme der mittels der Polysulfosäuren der Naphthole, der Dioxynaphthaline u. deren Sulfosäuren, der nitrierten Diazoverb. der 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure u. 1- oder 2-Naphthol hergestellten Chromverbb. aus saurem, vorzugsweise mineralsaurem Bade auf tier. Fasern färbt. — Man erhält hiernach reinere u. wertvollere Töne als beim Nachchromieren; man kann auch Farbstoffe verwenden, die als Natriumsalze gefärbt, beim Nachchromieren zerstört werden; brauchbar für das Färbeverfahren sind die Chromverbb. der o-Oxyazofarbstoffe aus Salicylsäure, Pyrazolonen, Naphtholen oder deren Monosulfosäuren, Naphthylaminen oder deren Mono- oder Disulfosäuren. (D. R. P. 416379 Kl. 8m vom 15/12. 1920, ausg. 18/7. 1925. Schwz. Prior. 30/10. 1915.) FRANZ.

Johannes Scheiber, Leipzig, *Herstellung von Lackfarben*, 1. dad. gek., daß geschmolzene Harze beliebiger Herkunft u. Herst. mit Pigmenten innigst gemischt werden, um versandfähige, trockne u. unbegrenzt haltbare Prodd. zu erhalten, die bei der Behandlung mit geeigneten Lösungsmm. streichfähige Lackfarben ergeben. — 2. dad. gek., daß als Harzgrundlage solche Harze benutzt werden, die sich außer mit Verdünnungsmitteln auch mit fetten Ölen oder Lacken verdünnen lassen. — 3. dad. gek., daß abgeschmolzene Copale zur Verwendung gelangen, die mit der gerade notwendigen Menge fetten Öles verschmolzen sind. (D. R. P. 416465 Kl. 22g vom 21/6. 1924, ausg. 16/7. 1925.) KAUSCH.

Kaumagraph Company, New York, *überl. von: Winthrop Stanley Lawrence*, Brooklyn, New York, *Druckfarbe* bestehend aus einer gesätt. Lsg. eines verdickten, neutralen, mit Luft verblasenen Öles in einem neutralen Harz u. Farbstoff. (A. P. 1545837 vom 5/9. 1923, ausg. 14/7. 1925.) KAUSCH.

Artur Grünert, Weimar, *Anfärben von Graphit- und Kohleauftragungen auf Papier*, 1. darin bestehend, daß das Papier mit einer fettabstoßenden Fl. angefeuchtet u. dann mit einer fett- oder ölhaltigen Farbe oder auch einer Farbe, die mit einer fettlösenden Fl. vermischt ist, in Verb. gebracht wird. — 2. dad. gek., daß nach Anfeuchtung mit der fettabstoßenden Fl. das Papier mit einem klebrigen, am Graphit leicht haftenden, in W. nicht l. Pulver bestreut wird. — 3. dad. gek., daß das Papier nach der Anfeuchtung mit einer Emulsion in Verb. gebracht wird, die die fetthaltige Farbe enthält. (D. R. P. 415668 Kl. 75c vom 28/8. 1923, ausg. 26/6. 1925.) OELKER.

Deutsche Forschungs- und Versuchs-Anstalt Ges., Düsseldorf, *Grundiermassen*, bestehend aus Al(OH)₃ u. Firnis oder Ölfarbe. (E. P. 235133 vom 8/1. 1925, Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 3/6. 1924.) KAUSCH.

Deutsche Forschung- und Versuchs-Anstalt Ges., Düsseldorf, *Überziehen von Flächen*. Um Flächen mit Metallglanz zu versehen, überzieht man sie mit einem Gemisch von Bleierz u. einem Bindemittel (Lack, Firnis, Siccativ, Kautschuk- oder andere Lsg.), worauf man den getrockneten Überzug reibt u. büstet mit einer

mechan. angetriebenen Drahtbürste. (E. P. 235134 vom 8/1. 1925, Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 3/6. 1924.) KAUSCH.

Diedrich Dieckmann, Neu-Rahlstedt, *Wasserabstoßendes Anstrichmittel für Häuser*, insbesondere Ziegelrohbauten, bestehend aus einer Lsg. eines Al-Salzes, dad. gek., daß als solches $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, gegebenenfalls mit einer Celluloidlg. emulgiert, verwendet wird. (D. R. P. 417178 Kl. 22g vom 13/12. 1923, ausg. 7/8. 1925.) KAUSCH.

Charles Norman Exley und Herbert Arnold Rimmer, Glasgow, *Herstellung eines wasserfesten Anstriches*. (D. R. P. 417179 Kl. 22g vom 11/1. 1924, ausg. 7/8. 1925. — C. 1924. II. 548.) KAUSCH.

Everett R. Lambertson, George P. Clements, Eagle Rock City und **Julius Schneider**, Los Angeles, übert. von: **Henry G. Jaeger**, Rose Hill, California, V. St. A., *Masse zum Verzieren von Wänden*. Ein Gemisch von Terpentinöl, gekochtem Leinöl u. Harz wird einer Mischung von fein pulverisiertem Sand, Asbestfaser u. trockenem Bleiweiß zusammengebracht, auf die zu verzierenden Wände usw. aufgebracht u. mit einem feinen trockenen Pulver, Talk, eingestäubt, alsdann werden die Verzierungen, Färbungen usw. hergestellt. (A. P. 1536 099 vom 4/10. 1922, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

Edmond Sergent und H. Rougebief, *Neue Untersuchungen über die Verbreitung der Hefen im Weinlande durch die Essigfliegen*. Wurden Weinpflanzen von einer gewissen Zeit an mit einem Schutze gegen Insekten u. Staub versehen, so trat in dem nach der Reife ausgepreßten Beerensaft keine Gärung ein, ebenso wenig, wenn die Bedeckung nur gegen Insekten, nicht aber gegen Staub schützte (Gitterwerk mit Maschen von 0,6 mm Seitenlänge). Wenn aber Insekten Zugang fanden, ger der Saft in allen Fällen. Wo keine Hefen nachzuweisen waren, fehlten auch die Eier der Essigfliege (*Drosophila*), die bei Ggw. jener auch stets vorhanden waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1078—80.) SPIEGEL.

Aubouy, *Die Weine der Departements Gard und Ardèche der Ernte 1924*. Die Untersuchungsergebnisse von 69 Weinen des Departements Gard u. 26 von Ardèche sind in Tabellen zusammengestellt. Die Zus. der Weine ist den günstigen klimat. Verhältnissen des Jahres entsprechend n. u. ihre Beschaffenheit ist gut. Nur einige Weine des Departements Gard, die nach der Regenzeit geerntet wurden, die am Ende der Weinlese eintrat, haben ungünstige Zus.; sie sind schwach an A., an Trockenrückstand u. Säure u. haben die Kennzeichen gewässerter Weine. (Ann. des Falsifications 18. 276—83. Nimes.) RÜHLE.

Lucien Semichon, *Unterscheidung der Mistellweine und der natürlichen Süßweine. Bedeutung der Beziehung P:α*. Die Beziehung P:α ist im allgemeinen unbrauchbar; sie kann einen bestimmten Sinn nur erhalten, wenn man weiß, wann die Schwefelung zur Aufhebung der Gärung vorgenommen wurde u. unter welchen Bedingungen dies geschah; diese Bedingung wird sich sehr selten verwirklichen lassen. Vf. erörtert die Beurteilung der Natursüßweine u. der Mistellweine u. weist darauf hin, daß von behördlicher Seite bereits seit 1904 Richtlinien für die Beurteilung der Mistellweine in Kraft sind, die sich noch heute als brauchbar erweisen u. mit Unrecht vernachlässigt werden, ebenso wie die für Natursüßweine gegebenen Richtlinien. (Ann. des Falsifications 18. 286—92.) RÜHLE.

Fallot, *Die Weine der Ernte 1924 in Loir-et-Cher*. Es wurden 20 Rot- u. 25 Weißweine verschiedener Gemarkungen untersucht; die Analysen werden gegeben. Die Weine besitzen n. Zus. u. Beschaffenheit, die eine gute Haltbarkeit versprechen, u. übertreffen nach der Zungenprobe die Weine der Ernte 1923. (Ann. des Falsifications 18. 353—58. Blois.) RÜHLE.

E. Hugues, *Vergleichende Analysen von Rotweinen aus Vorlauf und Pressewein verschiedener Kellereien*. Die Analysen des Weins von 5 Kellereien, von denen je der Vorlauf (Seihmost, Tropfwein) u. Pressemost (Treberwein) derselben Ernte getrennt entnommen u. nach üblicher Kellerbehandlung die erhaltenen Weine untersucht wurden, ergaben: die Presseweine besitzen einen höheren Gehalt als die Vorlaufweine an Extrakt, Tannin, Asche, Gesamt-N u. NH_3 -Stickstoff, an P_2O_5 , SO_4 u. Cl. Die Gehalte dieser Stoffe sind höher in den Weinen zweiter Pressung als in denen erster Pressung. Die immer beobachtete Zunahme der Trockensubstanz ist ohne Zweifel dadurch bedingt, daß durch das Pressen gummiartige u. ähnliche Marksubstanzen in den Most gelangen, die durch die Dialyse beim Maischen u. Kellern nicht in die Fl. gelangen würden. Die Alkalität der Aschen ist bei den Presseweinen verhältnismäßig schwach, meist sind sie daran schwächer als die entsprechenden Ablaufweine (vgl. auch ROOS, Ann. des Falsifications. 6. 129; C. 1913. I. 1833) (Ann. des Falsifications. 18. 347—53. Montpellier.) RÜHLE.

Fonzes-Diacon, *Die Sulphophosphate oder Vinificateure*. Berichtigung eines Druckfehlers (vgl. S. 863). (Ann. des Falsifications. 18. 363. Montpellier.) RÜHLE.

J. Ventre, *Besteht ein Eisen-Manganbruch (casse)(ferrico-manganique) der Weine?* Nach eingehender Erörterung der chem. Verhältnisse des blauen Bruches der Weine gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß die Ggw. von Mn in dem blauen Nd. eisensbrechender Weine nicht den Schluß rechtfertigt, daß ein Eisen-Manganbruch vorliege; das Mn oxydiert sich, wie das Fe auch, anstatt die Oxydation zu vermitteln; wenn aber die Säure des Weines nicht ausreicht, um Fe- u. Mn-Salze in Lsg. zu halten, werden diese Salze ausgefällt, jene als Tannate, diese als Oxyd. (Ann. des Falsifications. 18. 358—63. Montpellier.) RÜHLE.

Wilhelm Müller, *Kohle als Kellerbehandlungsmittel*. Bei einer Neuauflage des Schweizer. Lebensmittelbuches sollen auch für die zugelassenen Kellerbehandlungsmittel Normen aufgestellt werden. Über die zu dem Zwecke im Eidgenöss. Gesundheitsamte an *Entfärbungskohle* ausgeführten Unterss. wird berichtet. Da die Kohlepulver hauptsächlich als Entfärbungsmittel dienen, so sollte nach Vf. ihre Entfärbungskraft für ihre Bewertung maßgebend sein. Vf. bestimmt die Entfärbungskraft nach ROCQUES; man stellt aus Rotwein u. $1\frac{1}{2}\%$ ig. Weinsäurelsg. ein künstliches „Rosé“ her, dessen Färbung der eines Gemisches von 8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 , 16,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KHCrO_4 u. 975,2 ccm W. entspricht. 200 ccm dieses Kunströse werden mit 0,05 g der zu prüfenden Kohle $\frac{1}{4}$ Stde. geschüttelt; das Filtrat wird auf Färbung geprüft. Man gibt so lange weitere Menge Kohle zu, bis Entfärbung eingetreten ist. Nach ROCQUES sollen 200 g gute Entfärbungskohle 1 hl Kunströse entfärben. Zwischen der chem. Zus. einer Kohle u. ihrer Entfärbungskraft scheint keine Beziehung zu bestehen. Vf. pflichtet der Meinung MECKLENBURGS (Chem.-Ztg. 49. 429) bei, daß man eine Entfärbungskohle vor der Unters. nicht trocknen soll, weil die Entfärbungskraft oft vom Wassergehalte der Kohle abhängt. — Die Ergebnisse der Unters. von 12 verschiedenen Entfärbungskohlen sind in einer Tabelle zusammengefaßt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 16. 77—83.) RÜHLE.

H. Wüstenfeld, *Versuche über den Einfluß der Gupspausen und der Nachruhe auf die Leistung der Essigbildner*. Die Verss. hatten folgende Ergebnisse. Kürzere oder längere Aufgubunterbrechungen oder nächtliche Ruhepausen sind auf die Oxydationsleistung n. arbeitender u. an sich richtig bedienter Essigbildner ohne nennenswerten Einfluß. Bei Betriebsstörungen, bei denen z. B. durch falsche Zus. der Maische die Essigbildner eine verminderte Leistung zeigten, kann die Einschlebung von Pausen zweckmäßig sein. Essigbildner können wegen der hohen Speicherwrkg. der Späne ziemlich weitgehende Betriebsunterbrechungen ohne Störung vertragen. Sind die Bildner genügend mit A. versorgt, so kann eine Steigerung

des Gehaltes an A. unter gleichzeitiger entsprechender Verminderung der Konz. an Säure keine nennenswerte Erhöhung der Oxydationsleistung bewirken. Die Zus. der Abläufe zu verschiedenen Tageszeiten ist auch bei Unregelmäßigkeit im Aufguß der Maische infolge der Speicherwrkg. des Füllmaterials ziemlich gleichmäßig. (Dtsch. Essigind. 29. 383—85. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) HESSE.

E. Kayser und **H. Delaval**, *Beitrag zur Klärung des Apfelmestes*. Die Klärung des Apfelmestes verläuft bei 40—48° u. ebenso bei Zusatz von Malz- u. Gerstextrakten schneller als bei gewöhnlicher Temp. u. ohne Zusatz. Die Koagulase des Malzes wird durch Erwärmen auf 65° zerstört. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1966—68.) LOHMANN.

Luigi Casale, *Der Nachweis von unreinem Stärkezucker in Wein. Über die Beeinflussung durch die Gegenwart von Pentosanen*. Der Nachweis von Dextrin zwecks Feststellung einer Verfälschung von Wein mit Stärkezucker gibt keine genauen Resultate, da auch Naturwein in A. unl. Substanzen enthält, die bei der Hydrolyse Dextrin liefern können. Auch die Polarisation gibt unsichere Werte. Wahre Resultate erhält man nur durch Polarisation der in A. l. Verb. Naturwein gibt dabei höchstens eine Drehung von + 2,2, während Glucosezusatz dieselbe herauf drückt. (Staz. sperim. agrar. ital. 58. 183—94. Avellino.) GRIMME.

Deutsch-Koloniale Gerb- & Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe i. B., *Vergären von Zuckerlösungen*. Das Verf. des Hauptpat. u. der Zus. PP. 346460 (C. 1922. II. 709), 348285 u. 348286 (C. 1922. II. 820) wird in der Weise weiter ausgebildet, daß die techn. Zuckerlsgg. in den mit gefesselter Hefe oder gefesselten anderen Gärungserregern beschickten Gefäßen bis zur Beendigung der Vergärung belassen werden, worauf die vergorene Fl. entfernt u. das Gefäß mit frischer zuckerhaltiger Lsg. beschickt wird. — Das Verf. zeigt die gleichen Vorteile, wie das des Hauptpat. (D. R. P. 414837 Kl. 6b vom 7/4. 1921, ausg. 10/6. 1925. Zus. zu D. R. P. 340904; C. 1921. IV. 1107.) OELKER.

Vereinigte Mautnersche Preßhefe-Fabriken Ges., Wien, übert. von: **B. Drexler**, Wien, *Hefe*. Melassen, die auf Preßhefe verarbeitet werden sollen, werden verd. u. filtriert am besten unter Zusatz von Talk- oder CaO-Pulver. Auch können sie vor dem Filtrieren einer Milchsäuregärung unterworfen u. mit Eiereiweiß oder NH₃ oder NH₄ versetzt werden. (E. P. 234843 vom 29/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 30/5. 1924.) KAUSCH.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin (Erfinder: **Paul Kolbach**, Berlin, **W. Windisch**, Berlin-Niederschönhausen, **Walther Dietrich**, Berlin-Friedenau), *Gewinnung hochwertiger Hopfenextrakte* aus Naturhopfen, Hopfenextrakten, Hopfenabfällen u. beim Brauprozeß abfallenden Nebenprodd., dad. gek., daß man die im Ausgangsmaterial enthaltenen freien Säuren bei Zusatz von Alkalien in ihre Salze umwandelt, durch einen die Ionenkonz. von höchstens $\frac{1}{300}$ Mol. OH pro Liter nicht übersteigenden weiteren Alkalizusatz diejenige OH-Ionenkonz. erzeugt, bei der durch Kochen der Lsg. während einer der gewählten OH-Ionenkonz. entsprechenden Kochdauer die Umwandlung in dauernd biertlösliche Bitterstoffe erfolgt u. man diese hierauf in Extraktform nach bekannten Methoden gewinnt. (D. R. P. 413913 Kl. 6b vom 10/12. 1922, ausg. 19/5. 1925.) OELKER.

Standard Development Company, Delaware, übert. von: **Clarence J. Robinson**, Staten Island, N. Y., *Denaturierter Alkohol*. Zur Denaturierung des A. werden Petroleum u. säureunlösliche Prodd. verwendet, welche durch Behandlung von Olefine enthaltenden KW-stoffgasen mit H₂SO₄ erhalten werden. (A. P. 1545927 vom 5/3. 1921, ausg. 14/7. 1925.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Azadian, *Bemerkung über die Ranzigkeit der Olivenöle in Ägypten*. Die angestellten Verss. ergeben, daß sich die Säure der Öle innerhalb eines Jahres nicht wahrnehmbar vermehrt u. daß zwischen der Säure der Öle u. ihrer etwaigen Ranzigkeit eine unmittelbare Beziehung nicht besteht. Fast neutrale u. stark saure Öle verhalten sich in Hinsicht auf das Ranzigwerden ganz gleich. Die Stärke der Rkk. auf Ranzigkeit steht nicht in unmittelbarer Beziehung zum Grade der Ranzigkeit. Der Wert dieser Rkk. ist vom analyt. Standpunkte aus begrenzt wegen ihrer Überempfindlichkeit. Im allgemeinen ist zu sagen, daß alle Öle franz. u. italien. Herkunft nach Verlauf eines Jahres ranzig werden. Von den Rkk. auf Ranzigkeit führt Vf. die von VINTILESCU u. POPESCU, von ISSOGLIO u. von KREISS an. Bei ersterer schüttelt man 10 cem des Öles mit 10 Tropfen einer wss. Lsg. von Hämoglobin, 5 Tropfen einer alkoh. Guajacslg. u. 10 cem W.; Bläuung zeigt Ranzigkeit an. Statt W. kann man auch eine gesätt. NaCl-Lsg. oder A. verwenden; durch jene entsteht die Färbung schneller, durch diesen wird die Rk. empfindlicher. Statt Hämoglobin können auch andere Peroxydasen, insbesondere vom Rettich, verwendet werden. ISSOGLIO zieht die Fette mit h. W. aus u. oxydiert mit KMnO_4 . Die Rk. von KREISS ist am zuverlässigsten; nach ihr schüttelt man das Öl mit konz. HCl u. äth. Phloroglucinlg. Rosafärbung zeigt Ranzigkeit an. (Ann. des Falsifications 18. 343—47.) RÜHLE.

Guissepe Maina, *Untersuchung über den Lebertran*. Sammelbericht über Gewinnung, Bestandteile, Handelsware u. Wrkg. des Lebertrans. (Boll. Chim. Farm. 64. 321—26. Turin.) GRIMME.

I. Kitajew, *Über die Zusammensetzung des hydrierten Rüböls (Talgins)*. Das hydrierte Öl hatte: Jodzahl (nach HÜBL) 48—48,5, VZ. 188, D.¹⁰⁰ 0,8500, F. 47°, das mittlere Mol.-Gew. der Fettsäuren 312—315, ihre Jodzahl 46. Das Säuregemisch wurde in h. A. gel. u. mit Zn-Acetat gefällt, die Zn-Salze mit Ä. ausgezogen u. zerlegt. Die gewonnenen Säuren (52% des anfänglichen Säuregemisches) hatten F. 36°, Jodzahl 60, Mol.-Gew. 338; sie enthielten also ca. 80% *Eruca*- u. ca. 20% *Behensäure*. Aus dem Rückstand wurde ein Säuregemisch vom F. 55°, Jodzahl 23, Mol.-Gew. 280 erhalten, es bestand also aus ca. 75% *Stearinsäure* u. ca. 25% *Rapinsäure*. Übereinstimmende Ergebnisse lieferte die fraktionierte Krystallisation aus gesätt. alkoh. Lsg. der Stearinsäure bei 0°. (Journ. chimique de l'Ukraine. Techn. Teil. 1: 40—49. Charkow, Techn. Inst.) BIKERMAN.

Angelo Contardi, *Beobachtungen über die technische Herstellung von Glycerin*. Mitteilungen über die Gewinnung von Glycerin als Nebenprod. bei der Fettsäurespaltung, sowie als Hauptprod. durch Gärung. Reinigung von Rohglycerin. (Giorn. di Chim. ind. et appl. 7. 333—41.) GRIMME.

E. Immendorfer, *Kommissionsbericht über Öl- und Fettanalyse*. Berichterung u. Würdigung der wichtigsten Arbeiten auf dem bezeichneten Gebiete unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Gerbereipraxis. (Collegium 1925. 135—41.) GERNGROSS.

Robert H. Kerr und D. G. Sorber, *Eine verbesserte Methode zur Abscheidung des Unverseifbaren aus Fetten und Ölen*. Die Verbesserung besteht darin, daß man die alkoh. Seifenlg. ohne mit W. zu verdünnen mit dem Lösungsm. für das Unverseifbare (Ä.) mischt u. dann erst die Seife aus dieser Lsg. mit W. auszieht. Man erreicht quantitative Trennung u. gute Scheidung der Schichten. Das W. ist jedoch in dünnem Strahl in die Lsg. einzuspritzen, wobei der Schütteltrichter leicht gedreht, aber keinesfalls heftig geschüttelt wird. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 90—91. Washington, Bureau of Animal Industry.) GROSZFELD.

Raymond Hertwig, G. S. Jamieson, W. F. Baughman und L. H. Bailey, *Abgeändertes Verfahren nach Kerr-Sorber zur Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten.* Der einzige Einwand, der gegen das sonst sehr gute Verf. erhoben werden kann, ist, daß das Unverseifbare leicht gewisse Mengen Fettsäuren oder saurer Seifen enthält. Es wird zu dem Zwecke empfohlen, die äth. Lsg. des Unverseifbaren wiederholt mit 0,2-n. KOH auszuwaschen u. dann KOH mit W. zu entfernen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists. 8. 439—42. Washington [D. C.]) RÜ.

Thure Sundberg, *Die Bestimmung der Jodzahl der Fette. Antwort an Auguet.* Bezugnehmend auf die Kritik AUGUETS (Ann. des Falsifications 5. 27) der Arbeit von SUNDBERG u. LUNDBORG (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 39. 87; C. 1920. IV. 193) weist Vf. auf die Verschiedenheit der Werte für die Jodzahl hin, die nach den verschiedenen Verff. erhalten werden, u. wünscht, daß die internationalen Verss., zu einem einheitlichen Verf. zu gelangen, wieder aufgenommen würden. (Ann. des Falsifications 18. 341—42. Stockholm.) RÜHLE.

A. Auguet, *Die Bestimmung der Jodzahl der Fette. Antwort an Sundberg.* (Vgl. vorst. Ref.) Kurze Richtigstellung. (Ann. des Falsifications 18. 342—43.) RÜ.

K. Scheffler, *Praktische Erfahrungen mit der Jodbromzahl nach L. W. Winkler.* Prakt. Verss. ergaben, daß das genannte Verf. wesentlich einfacher u. schneller ausführbar als das v. Hüblsche ist, nur $\frac{1}{5}$ der Kosten bereitet u. bei Fetten bis zu Jodzahlen von 120 gute Übereinstimmung liefert; bei höheren Jodzahlen war die Übereinstimmung geringer. (Pharm. Zentralhalle. 66. 533—38. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.) GROSZFELD.

Paul Gillot, *Die Bestimmung der Jodzahl der trocknenden Öle.* Das Verf. von WIJS ist hierfür dem von Hüblschen Verf. durchaus überlegen, sowohl hinsichtlich der Art der Ausführung, wie auch der Genauigkeit der erhaltenen Werte. (Ann. des Falsifications 18. 335—41. Nancy.) RÜHLE.

August Streppel, Berlin, und **Mineralölgewinnung G. m. b. H.,** Berlin-Dahlem, *Fortlaufende zwangläufige Extraktion.* Das Verf. des Hauptpat. zum Extrahieren bituminöser, teer-, öl- oder fetthaltiger Stoffe wird in der Weise ausgeführt, daß das Extraktionsgut mittels einer umlaufenden mechan. Vorr. durch das im Gefäß enthaltene Lösungsm. geführt wird. (D. R. P. 416163 Kl. 23b vom 28/10. 1924, ausg. 9/7. 1925. Zus. zu D. R. P. 397333; C. 1924. II. 1542.) OELKER.

Raymond Vidal, Frankreich (Seine), *Reinigen von tierischen Fetten und Ölen.* Man behandelt die Fette u. Öle, um sie zu entfärben, geruchlos zu machen u. von den organ. Verunreinigungen zu befreien, mit gasförmiger SO_2 in Ggw. von W. u. zwar mit oder ohne Anwendung von Druck u. Hitze. (F. P. 590400 vom 18/11. 1924, ausg. 16/6. 1925.) OELKER.

Aktiebolaget Separator, Schweden, *Kontinuierliche Refinement von vegetabilischen Ölen.* Das zu reinigende Öl wird zunächst mit einem filtrierend u. bleichend wirkenden Mittel (Fullererde, Kieselsäuregel) behandelt u. dann nach Entfernung desselben u. der von ihm aufgenommenen Verunreinigungen der Einw. eines Neutralisationsmittels in solcher Menge unterworfen, daß eine Verseifung von Neutralöl möglichst vermieden wird. Letzteres wird schließlich durch Zentrifugieren von den neutralisierten Fettsäuren getrennt. (F. P. 592046 vom 23/1. 1925, ausg. 22/7. 1925. A. Prior. 6/2. 1924.) OELKER.

Allbright Noll Company, Chicago, übert. von: **John P. Harris,** Chicago, *Reaktivieren von Katalysatoren.* Bei Ölhdyrierverff. verwendeter Katalysator wird mit frischem Katalysator in einem Gefäß, das Öl enthält, auf 190—210° erhitzt u. dann das Gemisch durch ein Rohr geschickt, dessen Temp. höher ist als die des Öles. (A. P. 1546381 vom 4/12. 1920, ausg. 21/7. 1925.) KAUSCH.

E. Bataille, Paris, *Reinigen und Bleichen von Ölen*. Die Reinigung wird in einem Rührkessel ausgeführt, in dem ein Vakuum durch einen Dampfstrahlapp. aufrecht erhalten wird, dessen ausströmender Dampf zur Beheizung des Rührkessels verwendet wird. (E. P. 233345 vom 29/4. 1925, Auszug veröff. 24/6. 1925. Prior. 30/4. 1924.) OELKER.

Peter Möller Heyerdahl, Bestum b. Christiania, *Behandlung von flüssigen Ölen und Fetten*. Um die Fette u. Öle, z. B. Lebertran, haltbar zu machen, werden sie in fein verteiltem Zustand in einen mit indifferenten Gasen gefüllten Raum geblasen. (A. P. 1546237 vom 21/11. 1923, ausg. 14/7. 1925.) OELKER.

Krämer & Flammer, Heilbronn, *Prägeform zur Herstellung stark gewölbter Seifenstücke* aus wenig gewölbten oder flachen Seifenstücken, dad. gek., daß die Prägeformen an den Scheitelpunkten ihrer Wölbung Öffnungen zur Abführung der eingeschlossenen Luft aufweisen. — Die Seifenstücke weisen die Wölbung der verwendeten Preßform auf u. die Prägeschrift erscheint infolgedessen deutlich. (D. R. P. 416778 Kl. 23f vom 5/10. 1924, ausg. 25/7. 1925.) OELKER.

Ludwig Schmidt, München, *Herstellung von wasserfreiem Glycerin und trockenen Alkalisifen*. Man verscift Fette in bekannter Weise, trocknet die Seife im Vakuum, pulverisiert sie, extrahiert das Glycerin aus dem Pulver mittels eines geeigneten flüchtigen Lösungsm., welches die Seife nicht löst u. dest. dann das Lösungsm. ab. (A. P. 1539777 vom 20/2. 1923, ausg. 26/5. 1925.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. Trutnovsky, *Über das Verhalten der Braunkohlenbriketts im Generator*. Zusammenstellung der Angaben im Schrifttum über das Verh. von Braunkohlenbriketts im Feuer, d. h. über die Beibehaltung ihrer Form bzw. ihren Zerfall beim Erhitzen. Die umfangreichen Unterss. ergaben, daß Korngröße, H₂O- u. Aschengehalt der verwendeten Braunkohlen, Schwel- u. Elementaranalyse keine einwandfreien Unterlagen zur Beurteilung des Verh. bieten, daß dagegen der Gehalt an Bitumen bzgl. seiner Menge u. des Verh. bei der Verkokung erheblichen Einfluß auszuüben vermag. (Braunkohle 24. 373—78. Fabrik Webau der HUGO STINNES-RIEBECK Montan- u. Ölwerke, A.-G.) WOLFFRAM.

Ernst László, *Verteilung des bei der Tieftemperaturverkokung entstehenden Bildungswassers*. Es ist zu unterscheiden zwischen Schwelwasser u. Bildungswasser. Bildungswasser = Schwelwasser — Feuchtigkeit der Kohle. Es werden Verss. beschrieben, die an der cocenen Totiser Kohle u. an der lignit. Teslicer Kohle gemacht wurden. Es ist auffallend, daß zwischen der Zeit der Trocknung u. der des Bildungswassers keine scharfe Abstufung der W.-Mengen zu beobachten ist. Ein Hervortreten einer bestimmten Temp. oder einer regelmäßigen Temp.-Zone konnte für das Zersetzungswasser in keinem der beiden Fälle beobachtet werden. (Brennstoffchemie 6. 221—24. Budapest.) REINER.

R. Quarendon, *Druck und die Aufklärung über die chemische Konstitution der Kohle*. Zusammenfassende Besprechung neuerer Verss. an Hand des Schrifttums, unter Anwendung von Druck die Zus. der Kohle aufzuklären. (Chemistry and Ind. 44. 676—79.) RÜHLE.

M. Dolch, *Abhandlungen zur Kenntnis einzelner typischer Kohlenvorkommen*. I. Zur Kenntnis der Kohle von Piberstein-Lankowitz. Die physikal. u. chem. Beschaffenheit dieser Hartbraunkohle von ausgesprochen lignit. Struktur werden auf Grund umfangreicher Unterss. eingehend besprochen, ebenso ihr Verh. bei der Tieftemperatur-Verkokung u. die Erzeugnisse derselben, insbesondere Koks, Teer u. Gas. Auf die vorteilhafteste Art der Verarbeitung wird hingewiesen. (Braunkohle 24. 393—98. 439—43. Wien-Klosterneuburg.) WOLFFRAM.

A. Weindel, *Beiträge zur Kenntnis der Urteerphenole*. II. (Vgl. Brennstoffchemie 3. 245; C. 1922. IV. 853.) Die Urteerphenole enthalten mindestens zwei Körperklassen, die sich in ihrem Verh. gegen NaOH wesentlich unterscheiden. — Es wurde ein neutralölfreies Generatorurteerphenol vom Kp.₇₀₀ 230—310° in starker NaOH gel. 50% der Phenole waren mit Ä. unter besonderen Bedingungen extrahierbar (e-Phenole). Durch Säuren werden 47,2% in der Restlauge gefällt (ne-Phenole). Die e-Phenole lösen sich etwas schwieriger in 20%ig. NaOH. Bei überschüssiger NaOH bilden sich 2 Schichten. Die e- u. ne-Phenole von gleichem Kp. zeigen eine Differenz der DD. von 0,0454. — Der Vers. mit einer anderen Phenolfraktion vom Kp.₇₀₀ 222—232 ergab 51% ne- u. 34% e-Phenole. — Eine noch niedriger sd. Fraktion vom Kp.₁₀ 100—107° ergab nur 24,1% e- u. 75,9% ne-Phenole. — Der Versuch, die Phenole durch fraktionierte Fällung mit HCl aus NaOH-Lsgg. zu trennen, hat ergeben, daß die Trennung wohl möglich ist, aber anscheinend nicht so scharf ausfällt, wie bei der Extraktionsmethode. — Außerdem wurden noch Phenole aus techn. Drehtrommelurteer untersucht. Die ne-Phenole überwiegen hier weitaus. Es treten auch sonst noch Abweichungen gegenüber den Phenolen aus Generatorurteer auf, aber eine genaue Unters. der Differenzen ist nicht angeführt. (Brennstoffchemie 6. 217—21. Chem. Versuchsanstalt der Stinneszechen.)

REINER.

Jerome J. Morgan und Merl H. Meighan, *Extraktion von Phenolen aus Teerölen durch das Natronlaugeverfahren*. Exakte Verss. ergaben, daß die Konz. der NaOH mindestens 19% betragen soll. Die besten Resultate wurden bei 23,5%ig. Lauge erhalten. (Ind. and Engin. Chem. 17. 696—70. New York [N. Y.]) GRIMME.

Konrad Leo, *Die Bestimmung des Korrosionswirkungsgrades von Teerölen, die Ursache dieser Erscheinung und ihre Beseitigung*. Bei den Verss. wurden gleich lange Spiralen aus blankem Eisendraht (sog. Blumendraht) — 750 mm = 760 mg — in 100 cem Öl mit 4% H₂O in Jenaer 300 cem-Rundkolben mit Rückflußkühler 2 Stdn. im Ölbad auf 135° erhitzt u. die Gewichtsverluste ermittelt, die 0,6—20,0 mg betragen. Als Korrosionsursache wurde Ggw. von NH₄Cl u. (NH₄)₂SO₄ ermittelt, nicht etwa Phenole u. andere saure Öle; H₂O-Gehalt steigert die Wrkg. Durch Auskochen u. Auswaschen der Öle mit W. wird die Korrosionswrkg. aufgehoben. Vf. warnt auf Grund der Verss. davor, bei der Entwässerung von Teeren NH₃-Salze oder MgCl₂ als Beschleunigungsmittel anzuwenden. — Ein Verf. zur Best. der Korrosion von Metallen durch Teeröldämpfe u. der App. dazu wird beschrieben. (Gas- u. Wasserfach 68. 484—85. Altenburg (Thür.))

WOLFFRAM.

Richard Engler, *Die Innenbehandlung der Gasbehälter, eine Schutzmaßnahme gegen korrodierende Einflüsse*. Infolge der Verdünnung mit heizärmeren Gasen u. der Entbenzolierung des Steinkohlengases sind die Gasbehälter (u. Gasmesser) der korrodierenden Einw. gewisser im Gas u. im Speerwasser enthaltener Bestandteile wie O₂, CO₂, CO (Carbonyle), H₂S, HCN, weit mehr als früher ausgesetzt, da sich eine ölige Schutzhaut nicht mehr zu bilden vermag. Der Chemismus der Korrosionsfaktoren, besonders des Rostungsprozesses, wird eingehend besprochen, auf ein neues bituminöses, nicht trocknendes Anstrichöl, das „Imunol“ der Firma LECHLER in Stuttgart, empfehlend hingewiesen; die damit auf dem Gaswerk Stuttgart gegenüber den bisher verwendeten Ölfarben u. Teerlacken auch in wirtschaftlicher Beziehung gemachten günstigen Erfahrungen werden geschildert u. seine Verwendung auch für den Innenanstrich im Betriebe befindlicher Behälter sowie die dazu erforderlichen App. beschrieben. (Gas- u. Wasserfach 68. 475—78.) WOLFFRAM.

H. Kiemstedt, *Waschölfragen*. II. (Forts. u. Schluß von S. 1720.) Auf Grund der im Labor. der Stinneszechen ausgeführten eingehenden Unterss. wird zur Verlängerung der Lebensdauer von Benzolwaschölen aus Kokereiteer folgendes empfohlen: 1. Möglichst geringer Gehalt an Phenolen (u. ungesätt. Verbb.) wegen

ihrer Neigung zur Polymerisation u. zum Binden von H₂O. 2. Abwesenheit von H₂O, dessen Abtreibung hohe Temp. erfordert. 3. Freiheit des Gases von O₂ u. H₂S. 4. Gehalt an Fe u. anderen mechan. Verunreinigungen wirkt polymerisierend. 5. Möglichste Vermeidung von Überhitzung. (Brennstoffchemie 6. 201—5.) WFR.

G. Weissenberger und **F. Schuster**, *Über neue Wege der Gaswaschung*. III. *Versuche mit kombinierten Absorptionsmitteln*. (Vgl. S. 1003.) Bericht über Verss. zur Auswaschung von Aceton u. Äthyläther mit Gemischen von β -Naphthol u. techn. Methylcyclohexanol, von PAc. u. Bzn. mit Spindelöl, Gasöl u. Tetralin, sowie von Benzol mit Phenolen (m-Kresol), gebräuchlichem Teerwaschöl u. Tetralin. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 626—29. Wien, II. chem. Inst. d. Univ.) WOLFFRAM.

Mario Giordani, *Destillierte Öle aus bituminösen Einsprengungen von Castrorcale und Barcellonna (Sizilien)*. Die Öle wurden fraktioniert dest. u. die Einzelfractionen weiter untersucht. Es ergab sich, daß die D. mit steigendem Kp. zunimmt, desgleichen der Gehalt an ungesätt. Verbh., während der Gehalt an S zunächst abnimmt, um später wieder etwas zu steigen. Der Gehalt an N steigt bei den höheren Fractionen an. (Annali Chim. Appl. 15. 214—26. Neapel.) GRIMME.

Benjamin T. Brooks, *Die Detonation von Mischungen aus Gasolin und flüssigen Chlor*. Bericht über einige Explosionen von Gasolin-Cl₂-Mischungen, erläutert an Figg. (Ind. and Engin. Chem. 17. 752—53. New York [N. Y.]) GRIMME.

Gesp, *Die Einwirkung des Schmieröles auf die Rückstandbildung in Heißdampf- und Verbrennungskraftmaschinen*. Vf. wendet sich dagegen, daß Rückstandbildungen in Dampfmaschinen u. Motoren fast immer dem Schmieröl zugeschoben werden. Soweit die Rückstandbildung nur von Öl herrührt, ist diesem Übelstande schwer abzuhelpfen wegen der sehr hohen Überhitzungstemp. an modernen Maschinen. Zum großen Teile besteht aber der Rückstand bei Dampfmaschinen aus Eisenoxyden, die aus den Überhitzerrohren u. Kalksalzen, die aus dem Kesselwasser stammen. Bei Verbrennungskraftmaschinen wird die Rückstandbildung häufig durch ungenügende Luftzufuhr hervorgerufen. (Ölmarkt 7. Nr. 32. 2—4.) REINER.

Wa. Ostwald, *Neuzeilliche Kraftstoffe vom Standpunkte des Verbrauchers aus*. Vortrag über das Verh. des Bzl., Bzn. und A. als Automobilkraftstoffe. (Auto-Technik 14. 12—15.) JÜNG.

J. W. Orelup und **O. I. Lee**, *Faktoren, welche die Kohlebildung in Automobilmotoren beeinflussen*. Die Kohlebildung wird beeinflußt durch die Menge des in die Verbrennungskammer eingespritzten Brennöls, die Zus. des Brennstoffs, die Temp. in der Verbrennungskammer u. die Verbrennungsdauer. (Ind. and Engin. Chem. 17. 731—35. Springfield [N. Y.]) GRIMME.

Clarke C. Minter, *Verbrennung in der Gasolinmaschine. Beweismittel für die Existenz des Wassergas-Gleichgewichts*. Bericht über exakte Unterss. über die Vorgänge bei der Verbrennung von Gasolin im Automobilmotor. Es besteht in den Auspuffgasen das Gleichgewicht $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Der wirkl. %-Gehalt an CO₂ hängt ab von der Zus. des Brennstoff-Luftgemisches vor der Explosion u. der Verbrennungstemp. (Ind. and Engin. Chem. 17. 687—90. New York [N. Y.]) GRI.

Heinz Keller, *Ein praktisches Hilfsmittel bei Heizwertbestimmungen*. Vf. beschreibt die Herst. eines Glasgefäßchens zur Aufnahme niedrig-sd. fl. Brennstoffe bei der Heizwertbest. (Chem.-Ztg. 49. 677. München.) JÜNG.

D. J. W. Kreulen, *„Betrachtungen über die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in festen Brennstoffen“*. Die Einwendungen von DE WAARD (Chem. Weekblad 21. 433; C. 1924. II. 2442) werden auf Grund von vergleichenden Verss. als nicht zutreffend nachgewiesen. (Chem. Weekblad 22. 90—92. Rotterdam.) GROZSFELD.

M. B. Cooke, *Eine geeignete Methode zur Bestimmung der harzbildenden Stoffe in Gasolin*. Das Gasolin wird in einer Porzellanschale im Dampftrockenschrank

in einer Atmosphäre von indifferentem Gase verdampft. (Journ. Franklin Inst. 200. 134.) KRÜGER.

F. Bělohradský, *Die praktische Bedeutung des elektrischen Rauchgasprüfers*. Sie wird durch verschiedene damit angestellte Heizverss. dargetan. (Ztschr. f. Zuckerrind. d. čechoslovak. Rep. 49. 343—46.) RÜHLE.

Hans Löffler, *Rauchgaskontrolle. Ein Behelf zur Betriebsüberwachung*. Es wird der Rauchgasprüfer „Siccus“ an Hand zweier Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben. Das Wesen des App. liegt darin, daß ein in einer Pumpe gemessenes Gasvol. durch einmaliges Hin- u. Herbewegen des Pumpenkolbens in ein mit einem festen Absorptionsmittel (gelöschten CaO) gefülltes Gefäß geführt u. die Druckabnahme nach der Absorption gemessen wird, wobei zugleich der Gehalt des untersuchten Gases an CO₂ in % angegeben wird. Eine Analyse dauert 10—20 Sekunden; einige Tausend Bestst. lassen sich ohne Nachfüllung des trocknen Absorptionsmittels ausführen. Der App. wird von dem Brennstofftechn. Büro in Wien III, Ungergasse 42, geliefert. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 53. 135—37.) RÜHLE.

L. A. Wood und Minerals Separation, Ltd., London, *Brennstoff*. Fein zerteilte Kohle wird unter Belüftung in wss. Suspension mit Feinpech behandelt u. das Gemisch Kohle-Pech vom W. u. der Gangart getrennt. Ein wss. Brei dieses Gemisches wird erhitzt u. die ausgeflockten Teilchen werden brikettiert. (E. P. 234885 vom 29/2. 1924, ausg. 2/7. 1925.) KAUSCH.

Rudolf Tormin, Düsseldorf, *Kalibrikettieren von Brennstoffen*, dad. gek., daß einer Mischung bituminöser und bitumenarmer Brennstoffe vor dem Brikettieren Bzl., Toluol, CS₂ o. dgl. Lösungen, und gegebenenfalls eine geringe Menge Pech zugesetzt werden, worauf das Brikettiergut sofort kalt gepreßt wird. — Der Zusatz von Pech u. der sonst üblichen Bindemittel ist auch bei Verwendung magerer Kohle in wesentlich geringerer Menge als bisher erforderlich. (D. R. P. 417408 Kl. 10b vom 29/5. 1924, ausg. 11/8. 1925. E. P. 234805 vom 22/5. 1925, Ausz. veröff. 22/7. 1925. Prior. 28/5. 1924.) OELKER.

S. Sternau & Co. Inc., Brooklyn, N. Y., übert. von: **Harry S. Mork**, Brookline, und **Gustavus J. Esselen jr.**, Swampscott, Mass., V. St. A., *Fester Brennstoff*, welcher dadurch erhalten wird, daß man eine Fettsäure in denaturiertem A. löst, die Lsg. erwärmt u. mit einer kleinen Menge NaOH versetzt, Aceton hinzufügt u. die M. dann nach inniger Vermischung abkühlen läßt. (A. P. 1545595 vom 1/10. 1919, ausg. 14/7. 1925.) OELKER.

Hans Heppeler-Verner, Rastatt, *Scheidung von Verbrennungsrückständen in Koks und Schlacke mittels einer Trennflüssigkeit*, dad. gek., daß etwa in den Bestandteilen der Rückstände, insbesondere dem Brennaren, enthaltenes W. zuerst durch Trocknen oder auf sonst geeignete Weise entfernt wird u. dann erst die Rückstände in die Trennflüssigkeit eingeführt werden. — Es wird eine bessere Trennung des Brennaren von der Schlacke erzielt. (D. R. P. 416488 Kl. 1a vom 26/10. 1923, ausg. 15/7. 1925.) OELKER.

H. Novak und J. Trebicky, Prag, *Extrahieren von Wachs, Ölen usw. aus Kohle usw.* Man verwendet zum Extrahieren von Kohle, Anthracit, Torf, Braunkohle, bituminösem Schiefer u. dgl. Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin, Hexahydrophenol oder andere hydrogenisierte Naphthalin- oder Phenolprodd. (E. P. 234564 vom 6/3. 1924, ausg. 25/6. 1925.) KAUSCH.

Walter Edwin Trent, Washington, *Koks für metallurgische Zwecke*, der dadurch erhalten wird, daß man Kohlenpulver mit einem Gemisch aus gepulvertem Kalkstein u. einem KW-stofföl zu einer plast. M. verarbeitet u. diese verkocht. (A. P. 1545620 vom 6/10. 1923, ausg. 14/7. 1925.) OELKER.

Otto Dobbelstein, Essen, und **Hermann Heß**, Duisburg, *Ringherd zum Schwelen, Trocknen u. dgl.* mit Bodenbeheizung und Gasabzughaube, gek. durch konzentr. Taschen u. nach unten offene Zwischenräume zwischen den einzelnen Taschenringen, wobei sich die Taschen drehen und die Füllvorr., die Haube, sowie die in die einzelnen Taschen greifenden Ausräumer nebst dem Abförderer ortsfest sein können oder umgekehrt. — Die Vorr. gewährleistet eine sehr große Leistungsfähigkeit u. vermeidet jegliche Staubbildung. (D. R. P. 413374 Kl. 10a vom 3/2. 1924, ausg. 5/5. 1925.) OELKEQ.

Niels Young, Frankfurt a. M., *Vorrichtung zur gleichzeitigen Gewinnung von Urteer, Halbkoks und eines hochwertigen Gases.* Bei der Vorr. nach dem Hauptpat. ist die drehbare Trockentrommel vor der Schwelkammer gleichachsigt mit ihr gelagert u. bildet mit ihr ein Ganzes, wobei die Heizung der Trockentrommel unabhängig von der Heizung der Schweltrommel erfolgt. — Ferner sind beide Trommeln mit Absaugvorr. ausgestattet, die zueinander so abgestimmt sind, daß ein Teil des in der Trockentrommel erzeugten Wasserdampfes die Schweltrommel durchzieht. — Die Schweltrommel wird hierdurch wesentlich entlastet u. die Leistung erheblich gesteigert. (D. R. P. 414185 Kl. 10a vom 18/2. 1920, ausg. 25/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 408111 C. 1925. I. 1379.) OELKER.

Peter C. Reilly, übert. von: **Ira H. Derby** und **William Higburg**, Indianapolis, Indiana, V. St. A., *Gewinnung von reinen Kresolen aus Teerölen.* Eine Steinkohlenteerfraktion, Kp. 250—270°, wird mit NaOH versetzt, die Lsg. zum Sieden erhitzt oder Wasserdampf durchgeblasen, bis das Destillat klar u. frei von Geruch nach Pyridinbasen u. KW-stoffen übergeht. Die gekochte Fl. wird mit einem geringen Überschuß von verd. H₂SO₄ oder CO₂ oder Dicarbonat oder eines anderen sauren Mittels versetzt, die ölige von der wss. Schicht getrennt u. das teilweise gereinigte Teeröl, fraktioniert dest. Die Fraktion Kp. 175—215° wird besonders aufgefangen, mit 5—10% der chem. äquivalenten Menge NaOH vermischt, bis ein homogenes Prod. entstanden ist. Hierbei werden geringe Mengen Phenol, Xylenol, S-Verbb. u. andere Verunreinigungen durch das NaOH gebunden. Das abgekühlte Gemisch wird mit einem unterhalb 140° sd. Lösungsm., wie Bzl. oder Toluol, u. mit der zur Lsg. der Na-Verbb. erforderlichen Menge W. versetzt. Nach gründlicher Durchmischung wird die abgeschiedene wss. von der nichtwss. Schicht getrennt. Die letztere kann in bekannter Weise auf Phenol verarbeitet werden. Die ölige Schicht wird zunächst zur Wiedergewinnung des Bzl. oder Toluols fraktioniert. Nach Entfernung des Bzl. wird die zwischen 100 u. 195° übergehende Fraktion besonders aufgefangen u. hierauf eine zweite Fraktion vom Kp. 195—200°. Diese wird gegebenenfalls nochmals dest. Die zwischen 192 u. 205° übergehende Fraktion enthält die reinen Kresole. Der Rückstand von der fraktionierten Dest., enthaltend Xylenol-Na, S-Verbb., andere saure Körper, unangenehm riechende Verunreinigungen u. in der Regel noch etwas Kresolate, kann in geeigneter Weise aufgearbeitet werden. (A. P. 1445668 vom 29/11. 1920, ausg. 20/2. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Wilmersdorf, *Herauswaschen von Kohlenwasserstoffen aus heißen Gasen* von einer Temp. zwischen 200 bis 400° mit Hilfe von Teer u. k. Fl., ohne Vorkühlung, dad. gek., daß die Gase mit einer k., leicht verdampfenden Fl., wie W., u. mit Teer gleichzeitig in einem umlaufenden Wascher, z. B. in einem Desintegrator, fein zerstäubt werden. — Das Verf. hat vor ähnlichen bekannten Methoden den Vorzug, daß ein Teer erhalten wird, dessen Wassergehalt sehr gering ist. (D. R. P. 416815 Kl. 26d vom 21/12. 1917, ausg. 27/7. 1925.) OELKER.

M. E. Nicklin, Wambwell, Yorkshire, *Reinigung von Kohlen gas.* Das Gas wird nach Abscheidung der schweren Teeröle zwecks Entfernung der weniger flüchtigen Bestandteile nacheinander durch wassergekühlte Kondensatoren geleitet,

in deren erstern die leichten Teere bei etwa 80°, im zweiten ein Kreosotöl bei 60—70° und im dritten Naphthalin bei etwa 40° abgeschieden werden. Das dann noch in dem Gas vorhandene Bzl. wird in einem vierten Kondensator durch Besprengen mit dem im zweiten gewonnenen Kreosotöl ausgewaschen und das so erhaltene Öl schließlich zur Entfernung der letzten Spuren vom Naphthalin aus dem Gas benutzt. (E. P. 230681 vom 4/6. 1924, ausg. 9/4. 1925.) OELKER.

J. W. Cobb und H. J. Hodsman, Leeds, *Gasreinigung*. Bei einem Verf. zur Entfernung von S aus Kohlendgas, bei welchem die teilweise Entfernung des H₂S dadurch bewirkt wird, daß man das genügend O enthaltende Gas über h. Kontaktsubstanzen, wie Fe₂O₃ leitet, wird die Kontaktsubstanz erhitzt, damit sich der gebildete freie S verflüchtigt. Dabei wird das in dem Gas enthaltene NH₃ benutzt, um die erzeugte SO₂ zu binden. (E. P. 233011 vom 4/1. 1924, ausg. 28/5. 1925.) OELKER.

A. G. Glasgow, Westminster, *Wassergas*. In den Regenerativkammern erzeugt überhitzter Dampf wird in den Boden des Generators geleitet u. die entstehenden Gase werden oben nach einem Sammelbehälter abgeleitet. (E. P. 234929 vom 13/3. 1924, ausg. 2/7. 1925.) KAUSCH.

J. Rude, London, *Wassergas*. Man führt den erforderlichen Wasserdampf an verschiedenen Punkten der in von außen beheizten Retorten befindlichen Kohle zu. (E. P. 235007 vom 18/6. 1924, ausg. 2/7. 1925.) KAUSCH.

Svenska Aktiebolaget Gas-Accumulator, Skärnsåtra b. Stockholm, *Aufbewahrung von Acetylen und anderen Gasen*. Die Behälter für das C₂H₂ o. dgl. enthalten Kugeln oder Stücke aus faserigem oder gepulvertem porösem Material, deren Zwischenräume mit ebensolchem losen Material ausgefüllt sind. (E. P. 234777 vom 9/3. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 27/5. 1924.) KAUSCH.

Augustin Amédée Louis Joseph Damiens, Frankreich, *Abscheidung von Kohlenoxyd aus Industriegasen*. Man leitet die Gase durch eine Suspension eines Kupferoxydulsalzes oder des Cu₂O in konz. H₂SO₄ (66° Bé.) u. setzt alsdann das aufgenommene CO aus der Fl. in Freiheit. (E. P. 591013 vom 3/3. 1924, ausg. 26/6. 1925.) KAUSCH.

Edmund Altenkirch, Fredersdorf, Ostbahn, und **Paul Jodeck**, Berlin, *Vorrichtung zur Entlüftung der Apparatur bei der Raffination mit flüssiger schwefeliger Säure*, dad. gek., daß an bzw. hinter dem Kondensator ein Entlüftungsgefäß angeschlossen ist. — Luft u. schwer kondensierbare Gase können nicht in das Apparatesystem gelangen. (D. R. P. 413156 Kl. 23b vom 15/2. 1924, ausg. 1/5. 1925.) OELKER.

Morduch Berko Trepel, Frankreich, *Verarbeitung von Schlammsäure von der Öleinigung mit Schwefelsäure*. Die Abfallsäuren werden zwecks Erzeugung von Sulfiden mit Alkalien, Erdalkalien oder deren Salzen neutralisiert u. in Abwesenheit von Luft erhitzt. (E. P. 591334 vom 7/3. 1924, ausg. 2/7. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Independence, Kansas, *Brennstoff*, welcher aus dem beim Kracken von Petroleum erhaltenen, pechartigem von Ölen befreiten Rückstand besteht. (A. P. 1543833 vom 10/2. 1921, ausg. 30/6. 1925.) OELKER.

Arthur N. Kerr, Pittsburgh, Pa., *Flüssiger Brennstoff*, bestehend aus einer Fraktion des Kondensats von natürlichem Gas, deren Anfangs-Kp. bei etwa 10° F. u. deren End-Kp. nicht über 150° F. liegt bei einer D. von etwa 94—120° Bé u. einer Dampftension von etwa 15—20 Pfund bei 70° F. (A. P. 1545261 vom 28/9. 1923, ausg. 7/7. 1925.) OELKER.

José B. Illas, Habana, Cuba, *Herstellung eines Terpentinersatzes*. Raffiniertes Petroleum wird mit Ca-Carbid behandelt, K₂CO₃ u. mit HCl schwach angesäuertes W. hinzugegeben, das Gemisch durchgerührt, 1—2 Stdn. stehen gelassen, die

Petroleumschicht von der wss. Fl. abgetrennt, filtriert, alsdann zweimal in derselben Weise behandelt u. mit Harzöl u. etwas Terpentinöl versetzt. — Das filtrierte Gemisch besitzt stark trocknende Eigenschaften u. ist frei von verseifbaren Fetten. (A. P. 1543570 vom 24/2. 1923, ausg. 23/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

William T. Maloney, Olean, N. Y., *Raffinieren von Mineralölen zwecks Herstellung von Transformatorenöl*. Man behandelt das mit einer kleinen Menge Alkali versetzte Öl mit Ozon, verrührt es dann mit einer konz. Alkalilsg., läßt absitzen, zieht die überschüssige Alkalilsg. ab u. entfernt dann den abgesetzten Schlamm durch Filtration. (A. P. 1540218 vom 18/3. 1924, ausg. 2/6. 1925.) OELKER.

John W. Kitchin, Horley, und **Victor Lefebvre**, London, England, *Holzkonserνierung*. Das Holz; insbesondere Eisenbahnschwellen, wird mit einer wss. Lsg. von Zucker oder einem anderen Kohlenhydrat, NaF u. Dinitrophenolnatrium während 3 Stdn. bei ca. 100° imprägniert, hierauf die Temp. auf 57° allmählich herabgedrückt, die Imprägnierfl. abgezogen u. das Holz getrocknet. — An Stelle des Zuckers oder zusammen mit diesem können andere Kohlenhydrate, wie Stärke oder Dextrin, verwendet werden. Die Kohlenhydrate bilden mit den anderen Bestandteilen Doppelverbb., die in dem Holz gut zurückgehalten u. nicht so leicht ausgewaschen werden als die einfachen Na-Salze. (A. P. 1544013 vom 15/1. 1923, ausg. 30/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Charles Hardy and Ruperti, Inc., New York, übert. von: **Max G. Weber**, Newark, New Jersey, V. St. A., *Holzimprägnierungsmittel*. Man vermischt Kreosotöl mit öllöslichen Metallsalzen, wie *Cu-Resinat*, u. öllöslichen organ. Verbb., wie *Dinitrobenzol*, *Dinitrochlorbenzol* u. *p-Dichlorbenzol*. — Das Prod. dient zur Imprägnierung hölzerner Pfähle, Pfosten, Schiffsdocks u. anderer unter W. befindlicher Bauwerke. Diese werden so nicht nur gegen Fäulnis, sondern auch gegen das Ansetzen von Bohrmuscheln geschützt. (A. P. 1443602 vom 22/5. 1922, ausg. 30/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Paraffinierung von Holzfüßern*, 1. dad. gek., daß die Paraffinierung durch Imprägnation des Fasses mit einer wss. Paraffinemulsion erfolgt, 2. dad. gek., daß die Paraffinierung im n. Arbeitsgang erfolgt, indem die halbfertigen Fässer statt in W. in einer wss. Paraffinemulsion gekocht werden. — Es wird eine ausgezeichnete Imprägnation der Fässer erzielt u. zwar auch solcher aus Kastanien-, Kirschen- u. Eschenholz. (D. R. P. 417129 Kl. 6f vom 13/4. 1924, ausg. 7/8. 1925.) OELKER.

General Motors Corporation, Detroit, Michigan, V. St. A., *Zubereitung von Motorbrennstoffen*. (D. R. P. 416574 Kl. 46d vom 1/7. 1922, ausg. 18/7. 1925. A. Prior. 15/4. 1922. — C. 1924. I. 1301.) OELKER.

Jean F. P. de la Ribosière, Washington, *Motortreibmittel*, welches aus einem fl. KW-stoff, dessen größter Teil unterhalb 160° siedet (Gasolin, Bzl., A., Tetralin, Decalin etc.), Ä. o. dgl. u. einem phenolartigen Körper oder Phenylverbb. gewisser Metalle, z. B. des Se, Te, W, Tl, U, Ti, Bi, Th, V, Al etc. zusammengesetzt ist. — Beispielsweise wird ein Gemisch aus 99,2% Gasolin, 0,5% Ä., u. 0,3% *Dibenzyl-diselenid*, (C₆H₅CH₂Se)₂ empfohlen. (A. P. 1539722 vom 15/12. 1924, ausg. 26/5. 1925.) OELKER.

E. Terry, London, *Motortreibmittel*, welches aus *Aceton* u. einem leichten KW-stoff, wie Bzl., Gasolin, Petroleum, Naphta etc. zusammengesetzt ist. (E. P. 230354 vom 15/8. 1924, ausg. 2/4. 1925.) OELKER.

Showell C. Dennis, Woodbury, und **Merwin M. Hart**, Chicago, *Entfernungsmittel für Kohlenstoff* aus KW-stoffzylindern, bestehend aus einem Nitroderiv. eines arom. KW-stoffs, Furfurol u. einem A. als Lösungsm. (A. P. 1546479 vom 28/11. 1923, ausg. 21/7. 1925.) KAUSCH.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Hugo Eberhardt, *Über künstlerische Lederarbeiten*. Ausführliche kunstwissenschaftliche Schilderung der geschichtlichen Entw. der kunsthandwerklichen Techniken der Lederbearbeitung bei verschiedenen Kultur- u. Naturvölkern. (Collegium 1925. 157—62. Offenbach a. M., Deutsches Ledermuseum.) GERNGROSS.

G. Powarnin, *Zum Wesen des Gerbvorganges. V. Der Kampf der Meinungen auf dem Gebiete der Gerbtheorien und die daraus sich ergebenden Schlussfolgerungen*. (IV. vgl. Collegium 1924. 198; C. 1924. II. 1649.) Entwicklungsgang der Anschauungen über das Wesen der Gerbungen. Eine Universalgerbtheorie ist unmöglich. Bei der pflanzlichen Gerbung sind beteiligt: „1. Die mechan. Ablagerung des Phlobaphens zwischen den Fibrillen. 2. Seine kolloidale Niederschlagung dank dem Ladungsunterschiede zwischen dem Sol u. dem Gel. 3. Die Gerbstoffadsorption (als Ionenvorgang). 4. Das Fixieren der Gerbstoffe nach einem vorläufig unbekanntem Typus.“ (Collegium 1925. 289—304.) GERNGROSS.

E. Mezey, *Über das Eindringungsvermögen pflanzlicher Gerbstoffe in die tierische Haut*. THOMAS (Amer. Leather 15. 593; C. 1921. II. 149) untersuchte die Diffusion von vegetabil. Gerbstofflsg. in Gelatinegele u. fand, daß ihr Diffusionsvermögen ihrer Adstringenz reciprok ist u. stellte für das Diffusionsvermögen folgende Reihe auf: Sumach > Dividivi > Gambir > Kastanie > Myrobalane > Eiche > Valonea > Algarobilla > Hemlock > Quebracho > Mangrove. Der Verf. kommt hingegen bei Unters. von Längsschnitten tierischer Blößen, bei denen das Eindringen der Gerbstofflsgg. mikroskop. durch Beobachtung der mit $K_2Cr_2O_7$ sich tief braun anfärbenden gegerbten Stellen festgestellt wird, zu dem Resultat, daß eine Beziehung zwischen Adstringenz u. Diffusionsgeschwindigkeit nicht besteht. Er findet mit 0,5; 1; 2; 4 u. 8%ig. Lsgg. die Reihe: Sulfitierter Quebracho > Kastanie > gewöhnlicher Quebracho > Sumach > Mangrove. Nur Sumach ist etwas von der Konz. abhängig. (Collegium 1925. 305—10. Lyon, Forschungsinst. der franzö. Gerberschule.) GERNGROSS.

E. Mezey, *Über das Gerbvermögen pflanzlicher Gerbstoffe*. 2 g feuchtes Hautpulver werden mit 100 ccm 6% Trockenrückstand enthaltenden, also überschüssigen Gerbstofflsgg. verschiedenster Art 6 Stdn. geschüttelt, im ausgewaschenen Hautpulver alsdann der irreversibel gebundene Gerbstoff, welcher, in % des Hautpulvers ausgedrückt, die „Gerbkapazität“ ist, bestimmt. Adstringenz u. „Gerbkapazität“ gehen nicht parallel, da z. B. Tannin die höchste irreversibele Bindung im Hautpulver zeigt. Das Verhältnis des auf den Trockenrückstand bezogenen Gerbstoffgehaltes („Anteilzahl“) zur „Gerbkapazität“ ist mit Ausnahme des leicht auswaschbaren künstlichen Gerbstoffes Maxynthan u. sulfitiertem Quebracho konstant. Die vom Hautpulver bei Anwesenheit eines Überschusses von Gerbstoff — wie er in der Praxis stets vorhanden ist — irreversibel gebundenen Gerbstoffmengen sind demnach den nach der offiziellen Schüttelmethode ermittelten Werten proportional, stehen aber in keinem Verhältnis zu den Gerbstoffmengen, die nach der WILSON-KERN-Methode von einem Überschuß Hautpulver irreversibel gebunden werden. (Collegium 1925. 310—14. Lyon, Forschungsinst. der franz. Gerberschule.) GERNGROSS.

John Arthur Wilson und Guido Daub, *Fehler in Leder, hervorgerufen durch Mikroorganismen*. Besprechung von Mikrophotogrammen von Leder, welche deutlich die Schädigungen durch Mikroorganismen zeigen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 700—2. Milwaukee [Wis.]) GRIMME.

N. N., *Gerbmaterialien von Travancore*. Unters.-Ergebnisse von 12 verschiedenen Gerbmaterialproben aus Travancore (Indien). Nur „Thambagom“ (Rinde von *Hopea parviflora*) u. „Pezhu“ (Rinde von *Careya arborea*) würde Extraktfabri-

kation u. den Export nach den Vereinigten Königreichen von England lohnen. (Bulletin of the imperial Institute 23. 158—68. London.) GERNGROSS.

L. Jablonski, *Beitrag zur Kenntnis des Quebrachogerbstoffes*. (Vorläuf. Mitt.) Die Phthalsäureanhydridschmelze (Ledertechn. Rdsch. 13. 41; C. 1921. IV. 75) gelingt noch mit 1 cem der analyt. Konz. (6 mg). Nach der Aussalzmethode von STIASNY u. SALOMON (Collegium 1923. 326; C. 1924. I. 1727) fraktionierter Quebrachoextrakt gibt in allen Fraktionen die Schmelzenrk. positiv. Nach energ. Sulfittierung enthalten die Salzfüllungsfraktionen keine die Rk. ergebenden Stoffe mehr, was auf chem. Veränderung bei der Sulfittierung neben rein kolloidchem. Veränderung des Gerbstoffes hinweist. (Collegium 1925. 131.) GERNGROSS.

Leopold Pollak, *Über die Viscosität von Gerbextrakten*. (Vgl. Gerber 51. 29; C. 1925. I. 2135.) Die meisten Extrakte zeigen bei 25° zwischen 22 u. 25° Bé einen steilen Anstieg der Viscositätskurve (Viscosität ausgedrückt in Engler°), Mimosenrinde jedoch erst nach 25° Bé, Eichenextrakte erst nach 26° Bé, Kastanienextrakte sogar erst nach 30° Bé. Man wird daher beim Gebrauch sehr starker Extrakte im Faß die nicht viscosen, leicht in die Haut dringenden Eichen- u. Kastanienextrakte verwenden. Bei höherer Temp. (30 u. 40°) sind mit Ausnahme der auch dann hochviscosen Fichtenrinde auch andere Extrakte zu gebrauchen. Von 15° Bé abwärts sind die Viscositätsunterschiede gering. Handelsübliche Sulfittierung (ca. 3 1/2 %) erniedrigt die Viscosität von Quebracho stark. Die stark verschiedenen Viscositäten können zur Erkennung der verschiedenen Extrakte verwendet werden, besonders ist der Punkt plötzlichen Viscositätsanstieges bei Erreichung einer bestimmten Dichte der Extrakte charakteristisch. (Collegium 1925. 122—31.) Gg.

Leopold Pollak, *Über die Extraktion der Gerbmateriale in der Gerberei*. Hinweis auf die Ursachen der fast immer mangelhaften Gerbstoffextraktion im Gerbereibetriebe, bei der bis 4 u. 6% Gerbstoff in der Lohe zurückbleiben, besonders auf die unvollständige Durchführung des Gegenstromprinzips durch mehrmalige Abnahme der Brühe aus den frisches Material enthaltenden Bottichen in einem Extraktionsgang, wobei die zur Peptisierung der wll. Gerbstoffe nötigen ll. Gerbstoffe zu früh entfernt werden u. wodurch auch ungleichmäßige Brühen entstehen. (Gerber 51. 105—07. Aussig.) GERNGROSS.

L. Jablonski, *Über die Lederanalyse*. (Collegium 1925. 132—35. — C. 1925. II. 1118.) GERNGROSS.

A. W. F., *Entwurf zu einer einfachen Werkstoffprüfung von Leder*. Der Entwurf enthält prakt., ohne jede Laboratoriumshilfe durchführbare Prüfungen von Ledern unter Berücksichtigung von: Äußerer Erscheinung; Gewicht; Durchgerbung; Elastizität; Festigkeit; Ausschlag; Fettung; Farbechtheit. (Gerber 1925. 96—98. Berlin, Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung.) GERNGROSS.

R. Lauffmann, *Die Untersuchung und Prüfung der Gerbstoffe und Gerbstoffauszüge*. Übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Gerbstoffunterscheidungsmethoden u. Rkk., Hinweise auf die Berücksichtigung von Sulfittierung, von Beimengungen von Sulficelluloseablage u. künstl. Gerbstoffen bei Gerbstoffunters. (Ledertechn. Rdsch. 17. 105—10. Freiberg i. S.) GERNGROSS.

Vaclav Kubelka und **E. Belavsky**, *Beitrag zur Definition und Bestimmungsmethode der sogenannten unlöslichen Stoffe in den Gerbstoffextrakten*. II. (I. vgl. S. 506.) Für die Beurteilung der Menge des „Unlöslichen“ ist eine streng einzuhaltende Auflösungsart festzusetzen, was bisher bei der offiziellen Gerbstoffanalyse viel zu wenig beachtet wurde; z. B. verursachen niedrige Lösungstemp. eine grobe Zerteilungsform u. daher hohe Zahlen für das Unlösliche. Es wird vorgeschlagen, die abgewogenen Extraktmengen mit sd. W. zu lösen, mit solchem in den Meßkolben zu spülen, zur Marke aufzufüllen u. 20' auf sd. Wasserbad stehen zu lassen. Auch die Abkühlung ist vollkommen gleichmäßig durchzuführen, da z. B. eine Unter-

kühlung unter 18° eine auch bei Wiedererwärmen auf 18° irreversible Teilchenvergrößerung bewirkt. Es wird daher empfohlen, die Kühlung unter Schütteln in einem großen Wassergefäß bei 17° vorzunehmen. Noch größeren Einfluß hat die Konz. der untersuchten Gerbstofflsgg. auf die Teilchengröße. Die Menge sogenannter unlöslicher Stoffe geht bei verschiedenen Eichenholz-, Mimosa-, Kastanienextrakten mit steigender Konz. durch ein Maximum, während sie bei Quebracho fortlaufend ansteigt. Extrakte verschiedener Provinienz zeigen dabei quantitativ verschiedenes Verh. Die Best. des Unlöslichen in Lsgg. analyt. Konz. geben keineswegs Resultate, die für die Beurteilung des Verh. der Extrakte im betriebsmäßigen Konz. geeignet sind. (Collegium 1925. 111—21. Brünn, Böhm. Techn. Hochsch.) GERNGROSS.

Vaclav Kubelka und E. Belavsky, *Beitrag zur Definition und Bestimmungsmethode der sogenannten unlöslichen Stoffe in den Gerbstoffextrakten*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Mitteilung von Diagrammen, in welchen bei Quebracho-, Eichen- u. Kastanienholzextrakten p_{II} -Werte als Abscisse, „Unlösliches“ als Ordinate aufgetragen sind, u. aus denen hervorgeht, daß, für jeden Extrakt etwas verschieden, aber im Allgemeinen von ca. $p_{II} = 4$ aufwärts das Unlös. gering ist u. allmählich mit steigendem p_{II} auf 0 sinkt; bei Werten $< p_{II} 4$ nimmt das Unlös. jedoch sprunghaft zu, so daß die Kurven fast senkrecht ansteigen. Der p_{II} , bei welchem der steile Anstieg beginnt, zeigt die Acidität an, bis zu welcher die Brühen angesäuert werden können, ohne durch Flockung Gerbstoffverluste zu erleiden; der Endpunkt des steilen Teiles der Kurven ist der „Fällungspunkt“, der für jede Extraktgattung besonders spezif., z. B. bei nicht sulfitiertem Quebracho bei p_{II} 2,7 bis 2,8; bei Eichenholz bei p_{II} 1,7—1,8; bei Kastanien bei 1,8—1,9 ist. Der neuerdings auf Grund ähnlicher Verss. anderer Autoren vorgeschlagene Standard der aktuellen Acidität für Gerbstoffanalysen mit $p_{II} = 3$ (HUGONIN, *Chimie et Industrie* 1924. Mai-Sondernummer 596; C. 1924. II. 2000) wird als zu sauer bezeichnet u. $p_{II} 4$ empfohlen. In den bisherigen Analysenlsgg. schwankt der p_{II} von 3,5—5,00, was zu beträchtlichen Ungleichmäßigkeiten bei der Best. des Unlös. führen mußte. (Collegium 1925. 247—58. Brünn, böhm. techn. Hochsch.) GERNGROSS.

E. Stiasny, *Zur qualitativen Gerbstoffprüfung*. (Vgl. LAUFFMANN, Collegium 1924. 121; C. 1924. II. 412; v. D. WAERDEN, Collegium 1924. 352; C. 1925. I. 1040.) Kommissionsbericht 1924 vor dem International. Ver. d. Lederind.-Chemiker. Es wird speziell der Einfluß der Vorgeschichte der Extrakte, der Sulfittierung, des Zusatzes von *Sulfitcelluloseablauge* (Saxonia, Hansa L, Queol), u. *künstl. Gerbstoffe* (Neradol D; ND; Ordoval G; 2G; Gerbstoff F; Carbatan II; Carbatan special) auf die bekannten Gerbstoffprüfungsverf., angewendet bei unbehandeltem Quebrachoextrakt, berücksichtigt. Mäßige Sulfittierung ergibt, wie die Aussalzmethode (STIASNY u. SALOMON, Collegium 1923. 326; C. 1924. I. 1727) u. die Analyse nach der Gewichtsmethode zeigen, Lsg. der Plobaphene ohne bedenkliche B. von Nichtgerbstoff; diese findet erst bei stärkerer Sulfittierung statt, bei der die Gerbstoffvermehrung infolge Lsg. der Phlobaphene durch B. von Nichtgerbstoffen wettgemacht wird. Das Verhältnis der angewandten Menge Sulfit u. Bisulfit ist unwesentlich. Mit zunehmender Sulfittierung wächst die mit der WILSON-KERN-Methode bestimmte Auswaschbarkeit des von der Haut aufgenommenen Gerbstoffes. Durch Behandlung von Quebrachoextrakt mit 0,5% Borax werden die qualitativen Gerbstoffrkk. viel weniger beeinflusst als durch Sulfittieren u. trotz Lsg. von 78% des Unlöslichen wird eine merkliche Nichtgerbstoffbildung aus Gerbstoff vermieden. Der Einfluß von künstl. Gerbstoffen auf das Unlösliche ist nicht völlig geklärt; bei entsprechender Anwendung haben aber Neradole ND u. Gerbstoff F entschieden lösenden Einfluß u. die Abhängigkeit der Menge des Unlöslichen von der Geschwindigkeit des Abkühlens des Extraktes u. seiner Konz. wird durch die künstl. Gerbstoffe beseitigt.

Die fraktionierte Aussalzung ergibt, daß Ordoval *G*, u. 2 *G* Teilchen verkleinernd wirken, was bei Neradol *D*, *ND* u. Gerbstoff *F* nicht wesentlich der Fall ist. Gerbstoffe, welche an u. für sich schwer auswaschbar sind, werden nicht weiter durch künstl. Gerbstoffe in der Haut fixiert, während dies bei nicht adstringenten in hohem Maße stattfindet. *Sulfitcelluloseablaugen* wirken lösend auf die Phlobaphene, gleichzeitig aber offenbar Teilchen vergrößernd auf die kleinteiligen Quebrachanteile, was für die Faßgerbung wichtig ist. (Collegium 1925. 142—57.) GERNGR.

Léon Krall und Société Lengrand, Krall & Co., Paris, *Enthaarungs- und Beizmittel für tierische Häute*, bestehend aus Kulturen von *Aspergillus Oryzac*, mit oder ohne Zusatz von Hautbestandteilen, wie *Elastin* u. *Keratin*. — Man züchtet z. B. unter Belüftung bei 36° auf Reis Kulturen von *Aspergillus oryzae*, einem Mikroorganismus, der zur Herst. von Reiswein (Saki) dient, u. impft mit ihnen Gemische aus Reis, Elastin u. Keratin. Das eine ähnliche Wrkg. wie Kotbeizen ausübende Prod. wird mit geeigneten Äschermitteln vermischt u. zum Enthaaren u. Beizen tier. Häute verwendet. Das Kollagen der Haut wird von dem Mittel nicht angegriffen. Lediglich die elast. Bestandteile werden hydrolysiert u. so eine gerbfertige BlöÙe gewonnen. (F. P. 558132 vom 31/10. 1922, ausg. 22/8. 1923.) SCHOTT.

Hans Friedenthal, Charlottenburg, *Verfahren zum Gerben*, dad. gek., daß Gerbsalben verwendet werden, die hergestellt sind aus starken Gerbextrakten pflanzlicher oder mineral. Herkunft u. einer damit nicht mischbaren Fettsubstanz oder einem KW-stoff. — Es gelingt durch Verreiben der Gerbextrakte mit den Fetten oder KW-stoffen eine so innige Verb. der an sich nicht mischbaren Bestandteile herzustellen, daß sich eine von den BlöÙen leicht aufnehmbare u. in sie hinein verreibbare Emulsion oder Salbe bildet. Beispiele sind angegeben für die Herst. von Gerbmitteln aus: einem kaum fl., ca. 30% Gerbstoff enthaltenden *Eichenrindenextrakt* u. *Vaselin*, F. 25°, durch Verreiben bei 30°, sowie aus einer ca. 30%ig. *FeCl₃-KCl-Lsg.* u. festem, durch Erwärmen erweichtem *Kokosfett*. (D. R. P. 416508 Kl. 28a vom 26/7. 1922, ausg. 16/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Daniel Dana Jackson, Allen Rogers, Brooklyn, und Te-Pang Hou, New York, V. St. A., *Herstellung von Eisenleder*. Man oxydiert eine Fe_(III)-Salzlg. zu einer Fe_(IV)-Salzlg. u. gibt soviel Alkali dazu, daß eine Basizität der Lsg. erreicht wird, die zwischen 5 zu 6 bezw. 3 zu 4 Äquivalenten des Säureradikals zu den der Fe_(IV)-Ionen beträgt, behandelt die HautblöÙen mit dieser Gerbbrühe, gibt gegen Ende der Behandlung weitere Mengen eines Oxydationsmittels hinzu u. neutralisiert schließlich das Leder. — Z. B. wird eine wss. FeSO₄-Lsg. mit Cl₂ bei 15° oder bei 20—45° behandelt, die Fe₂(SO₄)₃-Lsg. mit der für die Basizität der Brühe erforderlichen Menge Na₂CO₃ versetzt, hierauf die in üblicher Weise gewonnenen HautblöÙen 1—1½ Stdn. in einer Gerbtrommel mit der Brühe behandelt, alsdann ein Oxydationsmittel, wie NaOCl oder Na₂Cr₂O₇, hinzugeben u. die Häute kurze Zeit mit der Brühe weiter bearbeitet u. das Leder mit einer wss. Lsg. von Na₂CO₃, NaHCO₃ oder Na₂B₄O₇ neutralisiert. Das abgetropfte Leder wird getrocknet u. in üblicher Weise zugerichtet. Zwecks Gewinnung eines besonders hellfarbigen Leders wird das in obiger Weise mit der Fe_(IV)-Salzlg. vorgegerbte Leder in derselben Lsg. mit Phosphaten nachbehandelt, indem man z. B. eine wss. Lsg. von Na₃P₃O₇ u. Na₂CO₃ allmählich hinzugibt u. die BlöÙen 10—15 Min. mit der Lsg. nachwalkt. Alsdann wird wie oben neutralisiert. Das *Fe-Leder* kann auch einer Nachgerbung mit Fetten oder vegetabil. Gerbstoffen unterworfen werden. Ebenso läßt sich das Leder mit bas., sauren oder Alizarinfarbstoffen in allen Tönen bis zu tiefschwarz färben. (A. P. 1541819 vom 2/9. 1921, ausg. 16/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Willy Moeller, Hamburg, *Herstellung von festen, in kaltem Wasser leicht löslichen pflanzlichen Gerbextrakten*. Feste, pulverförmige, rohe Gerbextrakte, ins-

besondere *Quebracho*, werden mit den löslich machenden chem. Stoffen, wie Na_2SO_3 , NaHSO_3 , Gemischen aus Na_2CO_3 u. NaHSO_3 (in krystallin. oder gepulverter Form), synthet. Gerbstoffen aller Art, Sulfitcelluloseablauge, Sulfosäuren von KW-stoffen oder Phenolen bezw. deren Kondensationsprodd. mit Aldehyden oder Ketonen, ohne Zusatz von W., mindestens bis zur Schmelztemp. des Extraktes, im geschlossenen Gefäß mit oder ohne Druck erhitzt. — Gegebenenfalls kann durch Zusatz bekannter Entfärbungsmittel zu den Gemischen gleichzeitig mit der Löslichmachung auch eine Entfärbung der Extrakte bewirkt werden. — Z. B. wird fester, roher fein gepulverter *argentin. Quebrachoeextrakt* mit einem Gemisch aus gepulvertem wasserfreiem Na_2CO_3 u. NaHSO_3 innig gemengt u. in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Gefäß zunächst auf 60° erhitzt. Hierbei beginnt der Quebrachoeextrakt unter gleichzeitiger Lsg. des Na_2CO_3 u. NaHSO_3 u. Sulfittierung zu schmelzen. Man steigert die Temp. allmählich auf 100° , um eine vollständige Löslichkeit zu erreichen, u., falls der rohe Quebrachoeextrakt swl. Phlobaphene enthält, auf $120\text{--}133^\circ$, gegebenenfalls unter $1\frac{1}{2}\text{--}2$ atm. Druck. Nach 2—3 Stdn. wird die Temp. auf 80° erniedrigt, damit der *Extrakt* beim Entleeren des Gefäßes noch fl. bleibt. Man füllt ihn in Säcke, wobei er erstarrt. Er enthält fast die gleiche Menge W. wie vor der Behandlung, zuzüglich des W.-Gehaltes der zugesetzten chem. Stoffe, u. ist in dieser Form versandfähig oder unmittelbar zum Gerben verwendbar. Ersetzt man das $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHSO}_3$ -Gemisch durch andere l. machende Stoffe, wie *Sulfitcelluloseablauge* oder *synthet. Gerbstoffe*, so müssen diese ebenfalls in fester, pulverförmiger Form zugesetzt werden. Das Verf. ermöglicht die Gewinnung leicht in k. W. l. fester Gerbextrakte ohne Anwendung der bisher erforderlichen großen Mengen W., so daß an Heizstoffen u. Arbeit wesentliche Ersparnisse erzielt werden. (E. P. 213493 vom 27/7. 1923, ausg. 24/4. 1924. D. Prior. 1/5. 1923. Can. P. 240595 vom 27/8. 1923, ausg. 3/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Sidney Herbert Walter James, England (Erfinder: **Willy Moeller**, Hamburg), *Feste, in kaltem Wasser leicht lösliche pflanzliche Gerbextrakte*. (F. P. 567814 vom 25/6. 1923, ausg. 10/3. 1924. D. Prior. 1/5. 1923. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Aotien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Theodor Mariam**, Wolfen, Kr. Bitterfeld), *Herstellung gerbender Stoffe*, dad. gek., daß man auf aromat. Nitro-KW-stoffe nacheinander oder gleichzeitig Disulfit, bei Ggw. oder Abwesenheit von neutralen Sulfiten, u. aliphat. Aldehyde oder solche entwickelnde Stoffe einwirken läßt u. die erhaltenen Prodd. in ihre Al- oder Cr-Salze überführt. — Als Nitro-KW-stoffe lassen sich *Nitrobenzol*, *Nitrotoluol*, *Nitronaphthalin*, *Nitrophenanthren*, als aliphat. Aldehyde CH_2O oder *Acetaldehyd* verwenden. Die durch Einw. von Disulfiten, mit oder ohne Zusatz von neutralen Sulfiten auf die Nitroverbb. u. Aldehyde erhältlichen, in W. l. Prodd. selbst besitzen nur geringe gerbende Eigenschaften. Erst durch Umsetzung ihrer Alkalisalze mit Al- oder Cr-Salzen entstehen stark leimfällende, sich gut als Gerbstoffe eignende Prodd., die im Gegensatz zu den durch Sulfonierung mit konz. H_2SO_4 gewonnenen synthet. Gerbstoffen beim Lagern der mit ihnen hergestellten Leder keine H_2SO_4 abspalten. Z. B. wird *Nitrobenzol* mit 10% ig. NaHSO_3 -Lsg. u. 30% ig. CH_2O -Lsg. mehrere Stdn. unter Druck auf $130\text{--}150^\circ$ erhitzt. Das in A., Ä., Bzl. fast unl. Na-Salz des *Kondensationsprod.* wird mit gesätt. wss. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. in das in jedem Verhältnis in W. l. Al-Salz übergeführt. Die wss. Lsg. ist nach Entfernung des Na_2SO_4 ohne weiteres zum Gerben tier. Häute geeignet. Durch Fällung mit A. wird das Al-Salz als sirupdicke goldgelbe M. gewonnen, die beim Trocknen ein amorphes, in W. ll. Pulver bildet. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. des Al-Salzes des *Kondensationsprod.* aus *techn. Nitroxylol*, CH_2O , NaHSO_3 u. Na_2SO_3 , — des Cr-Salzes des *Kondensationsprod.* aus α -*Nitronaphthalin*, CH_2O , NaHSO_3 u. Na_2SO_3 , — sowie des Al-Salzes des *Kondensationsprod.* aus α -*Nitronaphthalin*,

Acetaldehyd, NaHSO₃ u. Na₂SO₃. (D. R. P. 416277 Kl. 12o vom 27/11. 1920, ausg. 14/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

XXIV. Photographie.

S. E. Sheppard, A. P. H. Trivelli und R. P. Loveland, *Studien über die photographische Empfindlichkeit*. VI. *Die Entstehung des latenten Bildes*. (V. vgl. Journ. Franklin Inst. 198. 629; C. 1925. I. 811.) Ältere Arbeiten haben gezeigt, daß in der photograph. Platte als Träger der Empfindlichkeit Kerne existieren, die kein AgBr sind u. bereits vor der Einwrkg. des Lichts vorhanden sind. Es war auch vermutet worden, daß die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Körner der diskreten Struktur der Lichtenergie zuzuschreiben ist. Die desensibilisierende Wrkg. von CrO₃ besteht in der Zerstörung dieser Kerne; die nach der Behandlung mit CrO₃ verbleibende Empfindlichkeit deutet auf die Existenz von Kernen nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der AgBr-Körner. An größeren Körnern ist die desensibilisierende Wrkg. nicht so stark wie an kleinen. Vf. untersuchen die Frage, welche Rolle die Kerne bei der Entstehung des latenten Bildes spielen, ob ihre Existenz in Einklang mit der Lichtquantenhypothese zu bringen ist, u. ob sie hinreichend ist, das Verh. von Einschiebt- u. Vielschichtplatten zu erklären. Verss. von JONES u. a. haben ergeben, daß nur der 10000—100000ste Teil der Kornoberfläche als empfindlich angesehen werden kann. In der Gleichung: $x/Y = 1 - e^{-na}$, wo x/Y der Bruchteil der entwickelbar gemachten Körner, n die Anzahl der die Flächeneinheit treffenden Lichtquanten u. a die projektive Fläche der Körner ist, wird der Exponent na zweckmäßig durch $n\epsilon a$ ersetzt, wobei ϵ der Bruchteil der projektiven Fläche der Körner ist, der durch Lichtenergie angegriffen werden kann. Ein Korn wird entwickelbar, sobald mindestens ein solcher Kern durch mindestens ein Lichtquant von hinreichender Wellenlänge getroffen wird. Die von SVEDBERG (Phot. Journ. 62. 186 [1922]) für die Entstehung des latenten Bildes aufgestellte Theorie wird als unzutreffend abgelehnt, weil sie keine Erklärung für die Erscheinung der Desensibilisation gibt. Außerdem folgt aus der Annahme SVEDBERGS, daß in derselben Emulsion die großen u. die kleinen Körner sich so verhielten als ob sie Bruchstücke eines einzigen Krystalls wären, daß die Anzahl der Entwicklungszentren den Kornflächen proportional ist; das Experiment spricht dagegen. TOY (Philos. Magazine [6] 44. 354; C. 1923. II. 119) unterscheidet zwischen Zentren, die ein Korn entwickelbar machen, u. Kernen, die schon vor der Belichtung existieren u. die Träger der Empfindlichkeit sind. Die Empfindlichkeit wird von ihm definiert als kleinste Lichtenergie, die hinreicht, einen Kern in ein Zentrum zu verwandeln. Die Kerne unterscheiden sich nicht nur in Bezug auf ihre Anzahl in den verschiedenen Körnern, sondern auch in Bezug auf ihre Empfindlichkeit; sie erleichtern die Zers. des AgBr. Auch diese Theorie wird abgelehnt, weil ihre Folgerungen mit dem Experiment nicht im Einklang stehen; insbesondere ist die „katalyt. Erleichterung der Zers. von AgBr durch Licht“ nach Anschauung der Vf. nicht recht vorstellbar. Vf. kommen daher zu einer neuen Vorstellung über die Wirksamkeit der Kerne, sie fassen sie als Konzentrationskeime für die bei der Lichtreduktion entstehenden Ag-Atome auf. Die Kerne entstehen bei der Herst. der Emulsion u. haben verschiedene Größe; um entwickelbar zu sein, müssen sie eine bestimmte Mindestgröße haben; durch Adsorption der aus der photochem. Rk. stammenden Ag-Atome wachsen sie. Diese Auffassung erklärt den Schwellenwert. Das Licht kann auch neue Kerne erzeugen. Für den photochem. Vorgang wird angenommen, daß sowohl der Einfall der Strahlung als auch die Absorption quantenmäßig erfolgt. Im Krystallgitter verliert ein Br-Ion ein Elektron, dieses wird strahlungslos durch die benachbarten Ionen weitergegeben, bis ein solcher Kern erreicht ist, dann nimmt

ein Ag-Ion ein Elektron auf, wird zum Atom u. vergrößert den Kern. Nach dieser Theorie müßte die Empfindlichkeit der AgBr-Körner mit der Größe stark anwachsen, weil die durchschnittliche Anzahl der Kerne mit der Korngröße wächst u. weil die durchschnittliche Größe der Kerne mit der Korngröße auch ansteigt, ferner stehen die aus der photochem. Rk. stammenden Ag-Atome bei größeren Körnern in größerer Anzahl zur Verfügung. Das Experiment bestätigt das jedoch nicht, weil sich die einzelnen Wrkkg. überdecken. Die Größe der Kerne wird zu etwa 200 Atomen angenommen. (Journ. Franklin Inst. 200. 51—86.)

KELLERMANN.

B. H. Carroll, *Solarisation und die photographische Umkehrung durch Desensibilisatoren*. Die Existenz des Herscheleffektes (Umkehrung des latenten Bildes durch Bestrahlung mit langwelligem Licht) wurde vielfach behauptet, indessen von LÜPPO-CRAMER bestritten. Vf. sucht die Frage zu entscheiden. Da sich Umkehrungserscheinungen am leichtesten bei grobkörnigen Emulsionen zeigen, macht Vf. seine Spektralaufnahmen mit hochempfindlichen Platten. Der Spektrograph war mit Quarzlinsen u. -prismen ausgerüstet. Als Lichtquelle diente eine Glühlampe. Bei einer Belichtungszeit von 1 Sek. wird der Bereich von 0,35—0,55 μ abgebildet, bei längeren ein Bereich von 0,31—0,7 μ . Solarisation ergibt sich im Bereich von 0,39—0,48 μ , das ist gleichzeitig der Bereich der größten Empfindlichkeit für das direkte Bild. Im Rot zeigten sich keine Umkehrerscheinungen. Werden dagegen die Platten mit geeigneten Farbstoffen gebadet, so lassen sich im langwelligen Gebiet Umkehrerscheinungen beobachten. Besonders wirksam in äußerst geringen Konz. sind die Cyanine u. die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. Das Maximum der Wrkg. liegt da, wo der betr. Farbstoff das Maximum der Sensibilisation zeigt. Feinkörnige Emulsionen zeigen eine bessere Farbempfindlichkeit als die grobkörnigen, weil die den Farbstoff adsorbierende Oberfläche größer ist, analog ist auch der Solarisationseffekt größer. — Vf. versucht, die Empfindlichkeit der photograph. Platte durch Behandlung mit verschiedenen Farbstoffen für das Gebiet noch längerer Wellen zu erweitern. Zu diesem Zweck wird auch eine Reihe von anorgan. Salzen untersucht. Eine Lsg. von 0,04% Cu-Tartrat u. von 0,1% Cu-Acetat gibt Umkehrerscheinungen bei 0,88 μ ; Fe-Oxalat bei 0,6 μ . Die Verss. werden so gemacht, daß vorbelichtete Platten mit den Farbstoffen gebadet u. dann mit einem Spektrum belichtet werden. Die Überführung der vorbelichteten Platte in Jodid hat keinen wesentlichen Vorteil. Um die Charakteristik des Umkehrungsprozesses zu studieren, werden die Platten unter einem neutralgrauen Keil vorbelichtet, dann mit dem Farbstoff behandelt u. unter dem Keil nochmals belichtet. Die Schwärzungsabnahme ist nahezu proportional dem Logarithmus der Belichtungsintensität, die die Umkehrung bewirkt. Vf. verwirft die von F. E. Ross vertretene Einteilung der Desensibilisatoren in solche, die das latente Bild zerstören u. solche, die nur „katalyt.“ wirken. Die Verss. des Vfs. zeigen, daß auch die Farbstoffe u. die desensibilisierenden Schwermetallsalze das latente Bild zerstören, wenn auch viel langsamer als z. B. CrO₃. Vf. stellt sich auf den Boden der insbesondere von LÜPPO-CRAMER vertretenen Oxydationstheorie der Desensibilisation. Das Bestreben, die spektrale Empfindlichkeit der photograph. Platte wesentlich auf längere Wellen auszudehnen, hält er vorläufig für aussichtslos, da bis jetzt kein Farbstoff bekannt ist, der ein Absorptionsmaximum $> 0,72 \mu$ hat. Notwendig erscheint dafür die Einführung eines neuen Sensibilisators. (Journ. Physical Chem. 29. 693—704.)

KELLERMANN.