

# Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 25.

23. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. H. Coste**, *William Joseph Dibdin*. Nachruf auf den im 75. Lebensjahre am 9. Juni 1925 verstorbenen erfolgreichen Chemiker. (*Analyst* 50. 369—71.) RÜPPE.

**W. Steubing**, *Über die Herstellung eines einfachen und billigen Leuchtschirms zur Demonstration der ultravioletten und Röntgenstrahlen*. Photograph. Entwicklungspapier wird bei Tageslicht im Entwickler geschwärzt, fixiert, gründlich gewässert u. im gespannten Zustand auf einer Unterlage so weit getrocknet, daß die Gelatineschicht eben noch klebrig ist. Mittels eines feinen Siebes aus Mull oder dergl. bestreut man die Gelatineschicht gleichmäßig mit  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $3\text{NH}_4\text{F}$ , verreibt mit dem Daumenballen das Pulver kräftig auf der ganzen Schicht u. läßt fertig trocken. Dabei bleibt oberflächlich hinreichend viel haften, obwohl der größere Teil abfällt. Für Verss. bis an die starke Hg-Linie 2536 Å. oder im Röntgenspektrum ist eine wesentlich stärkere Schicht des U-Doppelsalzes aufzustreuen, worauf man das AgBr-Blatt auf eine warme Unterlage oder in die Sonne legt, bis die Gelatine so weit schmilzt, daß das aufgestreute Salz völlig festgehalten wird. (*Ztschr. f. physik.-chem. Unterr.* 38. 200—02. Aachen.) BÖTTGER.

**Otto Ohmann**, *Die Explosionsversuche mit vergasten Flüssigkeiten*. Fortsetzung des Aufsatzes: *Die Versuche mit explosiven Gasgemischen, besonders in ihrer Beziehung zum modernen Kraftmaschinenwesen*. (Vgl. S. 257.) Beschreibung einer Anzahl von Unterrichtsverss. über die explosiven Eigenschaften verschieden zusammengesetzter Gemische von Luft mit Bzn., Bzl., sowie mit beiden behufs Erläuterung der Verwendung dieser Brennstoffe in den Explosionsmotoren. (*Ztschr. f. physik.-chem. Unterr.* 38. 193—200. Berlin-Pankow.) BÖTTGER.

**Erich Müller**, *Das Valenzproblem und die Bor-Chemie*. (Vgl. *Ztschr. f. Elektrochem.* 31. 143; C. 1925. I. 2277.) Um eine Elektronenformel für die Borhydride von STOCK zu finden, nimmt Vf. an, daß nicht nur die Außenelektronen, sondern auch die Innenelektronen zweien Atomen gemeinsam sein u. dadurch den Zusammenhang gewährleisten können. Verbinden sich z. B. zwei Boratome mit zusammen 4 Innenelektronen so, daß 2 Innenelektronen gemeinsam werden, so wandern die beiden übrigbleibenden in die Außenschale, somit das Atom zu einem vierwertigen umwandelnd. Hiermit wird die Existenz von  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_3\text{H}_{10}$  usw. erklärt. In  $\text{B}_3\text{H}_{10}$  u.  $\text{B}_4\text{H}_{14}$  sind einige Boratome miteinander mittels 2 Außen- u. 2 Innenelektronen, einige mittels 4 Außenelektronen verknüpft, in  $\text{B}_5\text{H}_9$  u.  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ , die cycl. sein sollen, mittels 3 Außen- u. 1 Innenelektron oder mittels je eines Außen- u. Innenelektrons. Diese Schreibweise erreicht, daß in allen Fällen B von 8 Außenelektronen umgeben ist. (*Ztschr. f. Elektrochem.* 31. 382—85.) BIKERMAN.

**L. Gay**, *Die Phasenregel*. Vf. bespricht die der Phasenregel zugrundeliegenden Definitionen. Als „Phase“ bezeichnet er das System, das bei konstanter Temp. sein Vol. bei jeder Druckänderung ändert oder dessen Zus. nicht verändert werden kann, ohne das osmot. Gleichgewicht mit benachbarten Phasen zu stören. In einem mehrphasigen System kann das Vol. wechseln, ohne daß der Druck sich ändert (Fl.-Dampf), oder die totale Zus. wechseln (z. B. durch Entfernung einiger Krystalle aus dem Bodensatz einer gesätt. Lsg.), ohne daß dadurch das osmot. Gleichgewicht beeinflußt wird. Die „unabhängigen Bestandteile“ 1. können durch

einfaches Vermischen unter Versuchsbedingungen alle Phasen des Systems nacheinander bilden, 2. ihre Mengen in verschiedenen Phasen sind durch verschiedene Gleichungen miteinander verknüpft, 3. keiner von ihnen kann in reinem Zustande (unter Versuchsbedingungen) aus den übrigen gebildet werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 941—70. Montpellier, Univ.) BIKERMAN.

**A. Klein**, *Die Beziehung zwischen der Mischungsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Reaktion in heterogenen Systemen*. Zwischen der Rührgeschwindigkeit u. der Geschwindigkeit der Rk. besteht eine Beziehung  $\frac{K - a}{n} = \text{Konst.}$ ,

wobei  $K$  die Reaktionsgeschwindigkeit u.  $n$  die Tourenzahl pro Min. bedeutet. — Der Wert von  $\frac{K - a}{n}$  hängt von den Dimensionen u. der Lage des Rührers ab;  $a$  bedeutet die Reaktionsgeschwindigkeit im ruhenden System, sie ist also für eine bestimmte Rk. unveränderlich u. unabhängig vom App. (Roczniki Chemji 5. 138—47. Warschau, Univ.) TENNENBAUM.

**A. Klein**, *Reaktionen zwischen flüssigen Amalgamen und wässrigen Lösungen*. Untersucht wurde die Geschwindigkeit der Auflösung von fl. Na-Amalgam in alkal. u. sauren Lsgg. sowie von fl. Zn-Amalgam in HCl. — I. Beim Reagieren des Na-Amalgams mit W. bzw. mit Lsgg. von NaOH u. NaCl wurde beobachtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Na-Amalgam u. wss. Lsgg. von gleicher Konz. nicht konstant ist; die Verss. lassen sich nicht genau quantitativ reproduzieren. — Die Reaktionsgeschwindigkeit wird vermindert mit der Erhöhung von [Na] in wss. Lsg. — Bei einem Temperaturzuwachs von 10° beträgt die durchschnittliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit 46%. — Die Rührgeschwindigkeit übt auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluß aus. — II. Reagiert Na-Amalgam mit verd. HCl, so ist die Geschwindigkeit dieser Rk. als die Summe zweier Komponenten aufzufassen, von denen die eine während des Verss. konstant bleibt u. der Reaktionsgeschwindigkeit in neutraler (bzw. schwach alkal.) Lsg. entspricht, die andere in jedem Augenblick der Konz. der Säure proportional ist. — Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hier ausgedrückt durch die Gleichung  $-\frac{di}{dt} = K \cdot c + k$ , worin  $c$  die Säurekonz.,  $t$  die Zeit,  $k$  die Geschwindigkeit der Rk. im alkal. Medium u.  $K$  einen Proportionalitätsfaktor bedeuten. Der Wert von  $K$  hängt von der Konz. des Amalgams nicht ab; dagegen wird er durch Temperaturerhöhung (Zunahme um 7% pro 10° Temperatursteigerung) u. die Rührgeschwindigkeit verändert. — Bei der Rk. zwischen Zn-Amalgam u. HCl besteht eine Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit u. der 4,6. Potenz der Säurekonz. Die Temperaturerhöhung um 10° bedingt ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit um 100%. Die Geschwindigkeit des Rührens bleibt auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluß. Die Zunahme der [Zn] in wss. Lsg. wird von der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit begleitet. Schließlich konnte bei Zn-Amalgamen, die eine längere Zeit mit der Säure in Berührung geblieben sind, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden. (Roczniki Chemji 5. 110—37. Warschau, Univ.) TENNENBAUM.

**Berthe Perrette**, *Beitrag zum Studium der Isotopie des Bleis*. Vf. hat je eine Probe von gewöhnlichem Blei (aus Bleiglanz) u. von Blei radioakt. Ursprungs (Pechblende aus Belg.-Kongo) untersucht, um etwa vorhandene Unterschiede in der D. u. im Spektrum der Bleisotopen festzustellen. Die Resultate der D.-Best. der in chem. reine Metallbarren übergeführten Proben zeigt folgende Zusammenstellung:

Probe	At.-Gew.	D.°	At.-Vol.
Pb gewöhnl. . . . .	207,20	11,336, ± 0,0004	18,2776
Pb Pechbl. . . . .	206,14	11,278, ± 0,0004	18,2774

Das At.-Gew. des radioakt. Bleis ist von H. BRENNEN im Curieschen Institut bestimmt worden. Das Bleispektrum (Bogenspektrum) wurde in der vom Vf. in C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 876; C. 1924. II. 214 beschriebenen Weise erzeugt. Die Wellenlänge wurde mit einem Interferometer nach FABRY u. PEROT sehr sorgfältig gemessen. Sämtliche untersuchten Linien ergaben eine Differenz zugunsten des radioakt. Bleis, wie die nachstehende Tabelle ergibt:

$\lambda$	$d\lambda = \lambda_{\text{Pb}} \text{ Pechbl.} - \lambda_{\text{Pb}} \text{ gew.}$
4058 . . . . .	0,0076 $\pm$ 0,0008 Å
3740 . . . . .	0,0070 $\pm$ 0,0008 „
3684 . . . . .	0,0073 $\pm$ 0,0008 „
3640 . . . . .	0,0072 $\pm$ 0,0010 „
3573 . . . . .	0,0068 $\pm$ 0,0010 „

(C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1589—91.)

PHILIPP.

Neil K. Adam und Gilbert Jessop, *Kontaktwinkel und Polarität fester Oberflächen*. Für die Adhäsion zwischen einem festen Körper u. einer Fl. gilt die Gleichung  $w = T(1 + \cos \vartheta)$ , wobei  $\vartheta$  den Kontaktwinkel,  $2T$  die Kohäsion der Fl. bedeutet. Vf. bestimmen  $\vartheta$  für W. gegen Platten von Paraffin, Octadecyljodid, Hexadecylalkohol, Cetylalkohol, Palmitin-, Stearin- u. Eikosansäure, Octadecylamin u. Eikosylaminchlorhydrat, um durch Berechnung von  $w$  Einblicke in die Orientierung der Moleküle in der Oberfläche der festen Stoffe zu gewinnen. In Luft aus der Schmelze erstarrte Platten geben durchweg fast dieselben Werte wie Paraffin, die Paraffinkarten sind also wahrscheinlich nach außen gerichtet. Bei Paraffin u. Octadecylalkohol ist  $\vartheta$  an natürlichen u. an künstlich geschnittenen Oberflächen fast gleich, bei den Verbb., die stark polare Gruppen enthalten dagegen merklich verschieden. Vff. nehmen im Anschluß an die Ergebnisse der Röntgenanalyse an, daß die Krystalschuppen, in denen Hexadecylalkohol u. die Fettsäuren krystallisieren aus 2 Lagen von Molekeln bestehen, deren KW-stoffketten nach außen gewandt sind; die natürlichen Krystallflächen geben daher die niedrigsten u. künstlich aus dem Innern geschnittene Flächen um so höhere  $w$ -Werte, je mehr polare Gruppen durch den Schnitt freigelegt werden. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1863—68. Sheffield, Univ.) KRÜGER.

Wilhelm Biltz und Emil Keunecke, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. XXXI. *Thiohydrate*. (XXX. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 261; C. 1925. I. 475.) Als Thiohydrate bezeichnen Vff. die Anlagerungsprodd. von  $\text{H}_2\text{S}$  in Anlehnung an ihre Zugehörigkeit zu den Hydraten u. Ammoniakaten. Zur Darst. ließen Vff. sorglich entwässerten, verflüssigten  $\text{H}_2\text{S}$  auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -freien, analysenreinen Stoffe bei  $-78,5^\circ$  oder bei etwas gesteigerter Temp., ausnahmsweise auch bei Zimmertemp. unter Druck einwirken. Ob Anlagerung stattgefunden hatte, wurde aus den bei dem isothermen Abbau erhaltenen Daten festgestellt. Dargestellt wurden folgende zwölf Thiohydrate: Aluminiumchloridthiohydrat,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ , Aluminiumbromidthiohydrat  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ , Aluminiumjodidthiohydrat  $\text{AlJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ , Aluminiumjodidtetrahydrohydrat  $\text{AlJ}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{S}$ , Berylliumbromidthiohydrat  $\text{BeBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ , Berylliumjodidthiohydrat  $\text{BeJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ , Titan-tetrachloridthiohydrat  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$ , Titan-tetrachloridthiohydrat  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ , Zinntetrachloridthiohydrat  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ , Zinntetrachloridtetrahydrohydrat  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{S}$ . Alle Anlagerungsprodd., außer vom Titan, sind dichte, weiße Massen,  $\text{BeJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$  ist mehr durchscheinend;  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$  ist zitronengelb,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$  hellgelb.  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$  kann in einem Faradayrohr sublimiert werden u. man erhält bei längerer Versuchsdauer kleine, wohl ausgebildete, hellgelbe Krystalle. Von den Anlagerungsprodd. wurden aus den Tensionswerten die Nullpunktsbildungswärmen bei Anlagerung von je 1 Mol  $\text{H}_2\text{S}$  an die vorangehende Sättigungsstufe berechnet. Ferner wurden die Zersetzungstemp. der Thiohydrate

bei  $p_{H_2S} = 100$  mm u. die Gesamtbildungswärmen in Cal. pro Mol  $H_2S$  bei Entstehung der Thiohydrate aus gasförmigem  $H_2S$  u.  $H_2S$ -freiem Halogenid angegeben. Aus den Zersetzungstemp. ist ersichtlich, daß bei Zimmertemp. nur  $AlCl_3 \cdot H_2S$ ,  $AlBr_3 \cdot H_2S$ ,  $AlJ_3 \cdot H_2S$  beständig,  $BeBr_2 \cdot 2H_2S$  u.  $TiCl_4 \cdot H_2S$  einigermaßen haltbar sind. I. in  $H_2S$  waren  $CCl_4$ ,  $CBr_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $PCl_3$ ,  $CS_2$ ,  $SO_2$ . Thiohydrolyse trat bei folgenden Chloriden ein:  $AsCl_3 \rightarrow As_2S_3$ ,  $PCl_5 \rightarrow PCl_3S$ ,  $SbCl_5 \rightarrow SbCl_3S$ ,  $S_2Cl_2 \rightarrow 3S$ .  $PbCl_4$  wurde zu  $PbCl_2$  abgebaut. Alle übrigen untersuchten Halogenide waren unl. u. ohne Einwirkung.

Was im allgemeinen die Fähigkeit der Halogenide, Thiohydrate zu bilden oder in  $H_2S$  l. zu sein, anbetrifft, so kommen Vf. zu dem Schluß, daß hochschmelzende, in Chlor unl. gute Leiter (Ionengitter) sich weder an  $H_2S$  anlagern, noch sich in  $H_2S$  lösen. Chloride, die sich in fl.  $H_2S$  lösen oder Thiohydrate bilden, sind niedrig schmelzende Isolatoren (Molekülgitter.) (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 171 bis 187.)

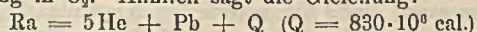
GOTTFRIED.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**A. Miethe**, *Über die Bildung von Gold aus Quecksilber unter der Wirkung elektrischer Entladungen*. Vortrag vor der Deutschen Gesellschaft für techn. Physik. Ztschr. f. techn. Physik **6**. 74—76. — C. **1924**. II. 912.)

JOSEPHY.

**E. Briner**, *Bemerkungen über den Ursprung der Radioaktivität*. Vf. versucht den Widerspruch zu erklären, der darin liegt, daß sowohl der Zerfall der radioakt. Elemente als auch ihre Synthese aus ihren ursprünglichen Bestandteilen (Protonen u. Elektronen) exotherm verlaufen. Er weist darauf hin, daß man ein radioakt. Atom analog einem chem. Molekül als einen Atomkomplex auffassen kann. Das Molekül, dessen B. aus den einzelnen Atomen stark exotherm ist, kann aber in einfachere Systeme zerfallen durch Umwandlungen, die selbst wiederum exotherm sind. So liefert z. B.  $O_3$  bei der B. aus den Atomen pro Mol. 148 cal. u. 32 cal. bei der Umwandlung in  $O_2$ . Ähnlich sagt die Gleichung:



dann nicht aus, daß die B. von Ra aus seinen ursprünglichen Bestandteilen endotherm erfolgen muß, sondern nur, daß diese B. unter geringerer Wärmeentw. als die des Systems  $5He + Pb$  verläuft. Hierbei braucht die Ursache des radioakt. Zerfalls, gleichgültig, ob man spontanen Zerfall oder nach PERRIN Strahlung annimmt, also nicht die bei der Umwandlung in Erscheinung tretende Energie zu liefern. Bei der künstlichen Zertrümmerung des Al-Atoms besitzen ja die herausgeschleuderten H-Kerne auch eine größere Energie als die die Zertrümmerung bewirkenden  $\alpha$ -Teilchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1586—89.)

PHILIPP.

**Irène Curie und Nobuo Yamada**, *Über die von Polonium ausgesandten langreichweitigen Teilchen*. Vf. wiederholen die Verss. von YAMADA (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 436; C. **1925**. I. 2284). Um jedoch die Unsicherheiten zu vermeiden, die durch die Verwendung nicht völlig homogener Folien zur Abbremsung der  $\alpha$ -Strahlen entstehen, benutzen sie einen App., der das Arbeiten mit komprimierten Gasen bis zu einem Druck von 10 Atm. gestattet. Die Aufnahme einer Reichweitekurve geschieht dann nur durch Druckänderung. Vf. bestätigen das Vorhandensein einer kleinen Gruppe langreichweitiger Teilchen, deren Zahl annähernd proportional der Menge des Po ist u. zwischen 4 u. 14 cm Reichweite rasch abfällt. Das Verhältnis dieser Teilchen zu den normalen  $\alpha$ -Teilchen beträgt in  $O_2$  u.  $CO_2$   $10 : 10^7$ , in Luft jedoch  $30 : 10^7$  hier ist ihre maximale Reichweite auch etwas größer, ca. 16 cm. Vf. halten die Teilchen nach der Helligkeit ihrer Szintillationen für H-Teilchen, die durch die  $\alpha$ -Strahlen herausgeschleudert worden sind. Dafür spricht ihre maximale Reichweite, die etwa 4-mal so groß ist wie die der normalen  $\alpha$ -Strahlen. Schwierig zu verstehen ist jedoch nach Ansicht der Vf.,

daß die Zahl die gleiche in O<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> u. unabhängig davon ist, ob das Po auf Ag-, Ni- oder Bi-Blechen niedergeschlagen ist, da man doch für diese verschiedenen Fälle nicht die gleiche Verunreinigung mit H<sub>2</sub> annehmen kann. Die beobachtete Reichweite läßt auch nicht recht die größere Teilchenzahl in Luft durch die Annahme der Zertrümmerung des Stickstoffs erklärbar erscheinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1487—89.) PHILIPP.

**Nobuo Yamada**, *Über die von dem aktiven Niederschlag des Thoriums ausgesandten langreichweitigen Teilchen.* In der in vorstehendem Ref. geschilderten Weise hat Vf. auch den akt. Nd. des Th untersucht. Das auf eine Metallfolie (Au oder Ag) niedergeschlagene Präparat wurde vor dem Gebrauch im Vakuum auf 300° erhitzt. Der App. war mit komprimiertem CO<sub>2</sub>-Gas gefüllt. Im Gegensatz zu BATES u. ROGERS (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 105. 97; C. 1924. I. 2910), die 3 Gruppen langreichweitiger Teilchen von 11,5, 15 u. 18 cm Reichweite gefunden hatten, konnte Vf. nur die zuerst von RUTHERFORD festgestellten, 11,5 cm Reichweite besitzenden Teilchen nachweisen. Als Mittelwert aus mehreren verschiedenen Bestst. ergab sich ihre Zahl zu 2,9 Teilchen auf 10000  $\alpha$ -Teilchen von 8,6 cm Reichweite. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1591—94.) PHILIPP.

**Nobuo Yamada**, *Über die Teilchen langer Reichweite, die vom aktiven Niederschlag des Radiums ausgesandt werden.* Vf. untersucht die Reichweite der vom akt. Nd. des Ra ausgesandten Teilchen durch die Best. der Zahl u. Helligkeit der Szintillationen bei verschiedenen Drucken eines zwischen dem Präparat u. dem Zinksulfidschirm befindlichen Gases. Benutzt wurde ein früher beschriebener App. (vgl. vorst. Ref.), der durch Hinzufügen eines magnet. Feldes zur Ablenkung der  $\beta$ -Strahlen etwas abgeändert ist. Als Füllgas dient über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetes CO<sub>2</sub>. Bis zu Drucken, die einer Reichweite von 9,3 cm in Luft bei 760 mm Druck u. 15° entsprechen, sind nur einige schwache Szintillationen zu beobachten, deren Zahl unabhängig von der Stärke des Präparates ist u. die verschwinden, wenn man das Präparat sorgfältig im Vakuum erhitzt. Bei einem Druck, der 9,3 cm in Luft entspricht, setzen plötzlich zahlreichere u. stärkere Szintillationen ein. Vf. schließt hieraus, daß die längste Reichweite, die bei Teilchen des akt. Nd. von Ra vorkommt, 9,3 cm in Luft bei 760 mm Druck u. 15° beträgt. Die früher beobachteten Teilchen längerer Reichweite (vgl. BATES u. ROGERS, Journ. Chem. Soc. London 105. 90; C. 1924. I. 2910; RUTHERFORD u. CHADWICK, Philos. Magazine [6] 48. 509; C. 1924. II. 2733) werden versuchsweise als Wasserstoffstrahlen gedeutet, die aus dem am Präparat haftenden Wasserdampf oder Wasserstoff stammen. Die Zahl der 9,3 cm-Teilchen, die auf 10<sup>3</sup>  $\alpha$ -Teilchen von RaC mit der Reichweite von 7 cm kommen, wird zu 20 bestimmt, also kleiner als bei BATES u. ROGERS (l. c.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 176—78.) STEINER.

**S. Goudsmit** und **R. de L. Kronig**, *Die Intensitäten der Zeemankomponenten.* Vff. leiten Formeln für die Intensitäten der Zeemankomponenten her für den Fall, daß die Quantenzahlen groß sind. Diese Formeln bilden somit eine Erweiterung der von SOMMERFELD u. HEISENBERG (Ztschr. f. Physik 11. 131; C. 1923. III. 977) für kleine Quantenzahlen abgeleiteten Gleichungen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 278—81. Leiden, Inst. f. theoret. Naturk.) Jos.

**Adolf Heydweiller**, *Optische Untersuchungen an wäßrigen Elektrolytlösungen.* Zusammenfassende Darst. früherer Unterss. (vgl. Rostocker Diss. von BETCHE [1919], BIEKER [1913], CLAUSEN [1910], GROPP [1913], GRUFKI [1913], HOWITZ [1914], KÖMMEL [1914], LÜBBEN [1913], RUBIEN [1911] u. WIGGER [1909], sowie HEYDWEILLER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 42; C. 1921. III. 392 u. ältere Mitteilungen) betreffend die D., den Brechungsindex u. dessen Dispersion sowie das magneto-opt. Drehungsvermögen von 132 Elektrolyten in wss. Lsg. Nachzutragen ist im experimentellen Teil: Mit Sporns u. Ohle wurde die Temperatur-

abhängigkeit der Mol.-Refr. zwischen 0 bzw. 6 u. 30 bzw. 36° für *KJ*, *KBr*, *KCl*, *CuCl<sub>2</sub>*, *BaCl<sub>2</sub>*, *NaClO<sub>3</sub>*, *Cu(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, *Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, *NaNO<sub>3</sub>*, *Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, *Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, *LiOH*, *NaOH*, *KOH*, *RbOH* u. *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* in W. bestimmt. Der Temperaturkoeffizient pro Grad schwankt zwischen  $40 \cdot 10^{-5}$  (KCl) u.  $188 \cdot 10^{-5}$  (*Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*), hat also die Größenordnung der Ausdehnungskoeffizienten der Fl., was die Bedeutung der Mol.-Refr., als eines Volumenkriteriums bekräftigt. — Im theoret. Teil wird aus der Dispersion der Lsgg. mit Hilfe der Drudeschen Theorie (vgl. GOLDHAMMER, Dispersion u. Absorption des Lichtes L. 1913) auf die Schwingungszahlen der Valenz- u. der „gebundenen“ Elektronen geschlossen; diese beiden willkürlichen Konstanten genügen in der Tat, um die Dispersionskurven in einer Formel zusammenzufassen. Die Kenntnis der Dispersionsformeln gestattet, die Mol.-Refr. auf die unendlich langen Wellen zu extrapolieren u. dadurch die „Nullrefraktionen“ zu finden. Die Zerlegung der Nullrefraktionen der Salze in die der Ionen wird in Anlehnung an FAJANS u. JOOS (Ztschr. f. Physik 23. 1; C. 1924. II. 156) durchgeführt. Für die Nullrefraktion von Na<sup>+</sup> ergibt sich 0,65, für K<sup>+</sup> 2,71, Rb<sup>+</sup> 4,10, Cs<sup>+</sup> 6,71, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 4,65, Ag<sup>+</sup> 4,87, Tl<sup>+</sup> 9,73, Ba<sup>++</sup> 5,00, Cl<sup>-</sup> 8,22, Br<sup>-</sup> 11,60, J<sup>-</sup> 17,53 usw. — Die Dispersion des Brechungsvermögens wird überwiegend durch das Anion bestimmt u. rührt zum größten Teil von einem Elektron für jedes Äquivalent her, das Vf. als Valenzelektron bezeichnet. Die Eigenfrequenzen der Valenzelektronen werden für die üblichen Anionen berechnet. (Physikal. Ztschr. 26. 526—56. Gauting b. München.) Bl.

#### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**L. Barth**, *Die Elektrolyse der Fehlingschen Lösung*. Elektrolysiert man Fehlingsche Lsg. in einer U-Röhre zwischen Pt-Elektroden, so scheidet sich an der Anode braunrotes, schwammiges Cu ab u. ein Gemisch von CO u. CO<sub>2</sub> entweicht. Der an der Kathode durch Einw. des K auf das W. entstehende H reduziert das Cu<sup>II</sup> zu Cu<sup>I</sup>, so daß sich gelbes Cu(OH) abscheidet, aus dem bei größerer Stromstärke ziegelrotes, im Knie der U-Röhre sich ansammelndes Cu<sub>2</sub>O entsteht. Von ihm kann man nach dem Abgießen der darüber befindlichen Lsg. durch Schütteln mit W. leicht eine im auffallenden Licht gelbe, im durchscheinenden Licht blaue kolloidale Lsg. darstellen. Auch das Tyndallphänomen tritt deutlich auf. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 38. 204. Gießen.) BÖTTGER.

**Samuel Glasstone**, *Untersuchungen über elektrolytische Polarisation*. Teil III. *Die Diffusionsschicht*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2646; C. 1925. I. 2289.) Vf. setzt seine Unterss. über die kathod. Überspannung von Hg u. die Abklingungsgeschwindigkeit der elektromotor. Gegenkraft unter verschiedenen Bedingungen fort. In verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Zusatz von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so daß bei höheren Stromdichten an der Kathode auch K<sup>+</sup> bzw. Na<sup>+</sup> entladen werden, fällt nach Stromunterbrechung die elektromotor. Gegenkraft nach anfänglichem langsamem Sinken plötzlich stark u. zwar um so früher, je höher die Stromdichte ist. Vf. nimmt an, daß bei Fließen des Stroms Verarmung an H<sup>+</sup> in der Nähe der Elektrode unter B. von K- bzw. Na-Amalgam eintritt; das nach Stromunterbrechung durch die nachdiffundierenden H<sup>+</sup> unter Abfall des Potentials zersetzt wird, wobei die Dicke der an H<sup>+</sup> verarmten Schicht infolge der immer lebhafteren Gasentw. mit der Stromdichte abnimmt. Bei Rührung des Elektrolyten ist daher die elektromotor. Gegenkraft von Anfang an geringer, klingt aber dann normal ab. Hg-Kathoden in n.-HCl zeigen, wenn Anoden- u. Kathodenranne nicht getrennt sind, einen Abfall der elektromotor. Gegenkraft unmittelbar nach Stromunterbrechung, einen zweiten nach einer mit wachsender Stromdichte abnehmenden Zeit. Ersterer hängt von der Beschaffenheit der Elektrode u. dem Gefäßmaterial ab, u. beruht wahrscheinlich auf dem Verschwinden von Oberflächenkräften, die beim Fließen des Stromes wirksam sind. Letzterer ist, wie Verss. mit Cu- u. Pb-Elek-

troden in HCl bestätigen, nur an das Vorhandensein einer Diffusionsschicht gebunden, deren Dicke die Geschwindigkeit bestimmt, mit der das im Elektrolyten gel. Cl<sub>2</sub> zur Elektrodenoberfläche gelangt u. dort akt. H entfernt. Die Zeit zwischen Stromunterbrechung u. Eintritt des Potentialabfalls ist annähernd proportional dem Widerstand, der die Differenzen zwischen der direkt bestimmten u. der nach der Kommutatormethode gemessenen u. auf 0 extrapolierten Überspannung hervorruft. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1824—31. Exeter, Univ.) KRÜGER.

Isaac Bencowitz und R. R. Renshaw, *Die Grundlage der physiologischen Wirksamkeit einiger Oniumverbindungen. Die Beweglichkeiten von Onium-Ionen. I. Sulfoniumion.* Vf. untersucht, im Hinblick auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen elektr. Eigenschaften u. physiolog. Wrkg., die Leitfähigkeiten u. Ionenbeweglichkeiten von Trimethylsulfoniumjodid (aus Dimethylsulfid u. Jodmethyl in A.) u. Triäthylsulfoniumbromid (aus Diäthylsulfid u. Äthylbromid, 125 Stdn. bei 38°). Die Leitfähigkeitsbest. werden in Konz. von 0,04—1,2 Millimol. zum Liter in einem Quarzgefäß ausgeführt. Bei unendlicher Verd. ist für Trimethylsulfoniumjodid  $\Lambda_{\infty} = 127,49$  für Triäthylsulfoniumbromid  $\Lambda_{\infty} = 113,49$ . Unter Annahme der Werte  $\Lambda_{\infty} = 76,12$  für J-Ion u.  $\Lambda_{\infty} = 77,44$  für Br-Ion erhält man für das Trimethylsulfoniumion  $\Lambda_{\infty} = 51,36$  u. für das Triäthylsulfoniumion  $\Lambda_{\infty} = 36,05$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1904—16. Univ. New York.) TAUBE.

H. R. Woltjer, *Magnetische Untersuchungen. XXVII. Die magnetischen Eigenschaften einiger paramagnetischer Chloride bei tiefen Temperaturen.* Vf. untersuchte für anhydr. CrCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub> u. NiCl<sub>2</sub> als Beispiele von Substanzen mit negativem  $\Delta$ , die Suszeptibilität als Funktion der Feldstärke u. Temp. Für alle 3 Substanzen ist bis zum Temperaturgebiet von fl. N<sub>2</sub> die Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke. Bis zu den tiefsten Äthylentemp. genügen alle 3 Substanzen der Beziehung  $\lambda(T-\Theta) = C$ , wobei für  $\Theta$  32,5° bzw. 20° u. 67° sich ergibt. Im Temperaturgebiet von fl. H<sub>2</sub> ist für alle 3 Substanzen die Suszeptibilität abhängig von der Feldstärke; sie nimmt ab für CrCl<sub>3</sub> u. zu für CoCl<sub>2</sub> u. NiCl<sub>2</sub> mit zunehmender Feldstärke. Bei CrCl<sub>3</sub> nimmt die Suszeptibilität bei gegebener Feldstärke zu mit fallender Temp.; bei CoCl<sub>2</sub> nimmt sie schwach ab, bei NiCl<sub>2</sub> nimmt die Anfangsuszeptibilität etwas ab. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 494—501. Leiden.) K. WOLF.

H. R. Woltjer und H. Kamerlingh Onnes, *Weitere Versuche mit flüssigen Helium. Z. Magnetische Untersuchungen. XXVIII. Magnetisierung von anhydriischem CrCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub> und NiCl<sub>2</sub> bei sehr tiefen Temperaturen.* (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Für anhydr. CrCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub> u. NiCl<sub>2</sub> wurden bei den Temp. von fl. H<sub>2</sub> u. von He, wo diese 3 Substanzen unterhalb ihrer Curie-Temp. sind, die Magnetisierungskurven bestimmt (vgl. WOLTJER, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 759; C. 1924. I. 1899). CrCl<sub>3</sub> zeigt Ferromagnetismus, insofern als die Suszeptibilität mit zunehmender Feldstärke abnimmt; spontane Magnetisierung, Sättigungsmagnetisierung oder Hysteresis wurde jedoch nicht gefunden. NiCl<sub>2</sub> u. CoCl<sub>2</sub> weisen einen ungewöhnlichen Typus von Magnetisierungskurven auf. Bei tiefen Temp. scheint das die Magnetisierung u. Feldstärke verknüpfende Gesetz sich asymptot. einer bestimmten Form zu nähern, u. so unabhängig von der Temp. zu werden. Bei CoCl<sub>2</sub> u. NiCl<sub>2</sub> wird diese Form schon beim Kp. von He erreicht. Bei NiCl<sub>2</sub> u. CoCl<sub>2</sub> nähert sich die Suszeptibilität asymptot. einem Grenzwert für starke Felder, unabhängig von der Temp. u. bei fl. H<sub>2</sub> schon nahezu erreicht; bei CrCl<sub>3</sub> erlauben die Messungen nicht ohne weiteres auf einen Grenzwert für die Suszeptibilität zu schließen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 502—07.) K. WOLF.

Leo, *Berechnung der Endtemperatur, welche als Maximalwert beim Verbrennen eines Gases theoretisch erzielt wird.* Vf. gibt die theoret. Grundlagen an zur Be-

rechnung der maximalen Endtemp. beim Verbrennen eines Gases; an 2 Beispielen wird der Rechnungsvorgang erläutert. (Feuerungstechnik 13. 266 - 67. Altenburg.) NEIDHARDT.

A. Hantzsch und H. Carlsohn, *Die Halogenide der IV. Gruppe als homöopolare Atomverbindungen auf Grund einer additiven Schmelzpunktsbeziehung*. Nachdem die Halogenwasserstoffe als homöopolare Pseudosäuren erkannt worden sind (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 612; C. 1925. I. 1837), haben Vff. die Schwermetallhaloide durch ihr physikal. Verh. u. gewisse chem. Rkk. als *Pseudosalze* erwiesen, die gleich den Halogenwasserstoffen an sich homöopolar sind u. gleich diesen als Pseudoelektrolyte erst durch ionisierende Medien unter deren akt. chem. Betätigung in Elektrolyte übergehen. Von diesen Metallhaloiden ließen sich vor allem die der *Elemente der IV. Gruppe* vom Typus  $EX_4$  auch durch ihre physikal. Eigenschaften als *homöopolare Verbb.* charakterisieren, da deren FF. u. Kpp. nur sehr wenig durch Assoziation verändert werden. — Einige Resultate, z. B. bei den Halogenwasserstoffen, sind etwas anders zu deuten, als es von PANETH u. RAHINOWITSCH (S. 1947) infolge ungünstiger Wahl der Koordinaten bei der graph. Darst. der Beziehungen der Hydride zu den Edelgasen geschehen ist.

Bei Abwesenheit von Assoziation gilt die Beziehung  $\frac{\text{abs. F.}}{\text{abs. Kp.}} \sim 0,62 \sim$  konstant; diese Regel gilt nach LORENZ u. HERZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 109; C. 1921. III. 578) für die Alkalihalogenide, aber auch nach vorliegenden Berechnungen für den größten Teil der Halogenide der IV. Gruppe. Obwohl die Alkalisalze nach Messungen der Oberflächenspannungen stark assoziiert sind, gelten doch für sie die Regeln der übereinstimmenden Zustände. Danach ist also diese Art von Assoziation ohne Wrkg. auf die Höhe des F. Die annähernd konstanten Verhältniszahlen ändern sich bei beiden Gruppen im entgegengesetzten Sinne: die Konstante nimmt von den Chloriden bis zu den Jodiden bei den Alkalisalzen regelmäßig ab, bei den Haloiden der Elemente der IV. Gruppe umgekehrt regelmäßig zu (Tab. vgl. im Original). Die starken Elektrolyte unterscheiden sich hierdurch deutlich von den Nicht-Elektrolyten der IV. Gruppe. Die FF. der Chloride, Bromide u. Jodide des Si, Ti, Ge u. Sn liegen annähernd je auf einer Graden, wenn man die FF. der Halogenide eines dieser Elemente auf der Abszisse u. die FF. der Halogenide eines der genannten anderen Elemente auf der Ordinate aufträgt. — Die FF. der Halogenide der IV. Gruppe lassen sich aus den FF. der sie zusammensetzenden Atome nach folgender *additiven Mischungsregel* mit teilweise sehr guter Genauigkeit berechnen; wenn  $M_{\text{Schmp.}}$  den F. eines  $n$ -wertigen Elementes u.  $X_{\text{Schmp.}}$  den F. des betreffenden Halogens bedeutet, gilt die Gleichung:

$$(M_{\text{Schmp.}} + n X_{\text{Schmp.}}) / (n + 1) = F. \text{ der Haloidverb.},$$

sofern die FF. der Elemente  $M_{\text{Schmp.}}$  nicht durch Assoziation erhöht sind. Die erhaltenen Resultate vgl. Original. — Vff. schließen aus dieser Tatsache, daß sich die Atome bei der Vereinigung zu den betreffenden Halogeniden nur sehr wenig verändert haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1741—46.) BUSCH.

Heinrich Carlsohn, *Die Edelgasnatur der Pseudo- und Nicht-Elektrolyte als Grundlage für die Berechnung ihrer Schmelz- und Siedepunkte*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß unter Berücksichtigung der Assoziation in weitgehendem Maße exakte Kp.- u. F.-Beziehungen zwischen Edelgasen u. Nichteletrolyten bestehen, auf Grund derer der Bau der letzteren als edelgasähnlich angesehen werden muß: Die FF. bzw. Kpp. von nicht assoziierten Pseudo- u. Nichteletrolyten sind direkt proportional den FF. bzw. Kpp. der ihnen entsprechenden Edelgase. Danach besteht also ein Nichteletrolyt u. ein Pseudoelektrolyt (wie HCl) nicht aus mehreren edelgasähnlichen Ionen, sondern das ganze Mol. stellt ein edelgasähnliches Gebilde



dar. — Auf Grund der in vorst. Ref. angegebenen additiven F.-Regel darf man annehmen, daß in den Nichtelektrolyten nicht die Valenzelektronen, sondern das positive Atom selbst die freien Elektronenstellen des negativen Atoms beansprucht. Am  $\text{SnCl}_4$  erläutert heißt das, daß Sn nicht 4 Elektronen an 4 Cl-Atome abgibt, sondern daß die 4 Elektronen sowohl zum Sn als auch zum Cl gehören. — Hiernach verhalten sich also bei Ausschluß von Assoziation die FF. bzw. die Kpp. von HCl, HBr, HJ, —  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ , —  $\text{H}_3\text{P}$ ,  $\text{H}_3\text{As}$ ,  $\text{H}_3\text{Sb}$ , —  $\text{MeCl}_4$ ,  $\text{MeBr}_4$ ,  $\text{MeJ}_4$ , —  $\text{RCl}$ ,  $\text{RBr}$ ,  $\text{RJ}$ , — (Ar) Cl, (Ar) Br, (Ar) J wie die FF. bzw. Kpp. der Edelgase Ar, Kr, X. — Mit Hilfe dieser Gesetze kann man somit nicht nur entscheiden, ob eine Verb. homöopolar gebaut ist, sondern auch, ob sie im festen oder geschm. Zustande assoziiert ist: ist das F.-Gesetz erfüllt u. das Kp.-Gesetz nicht, dann sind die betreffenden Nichtelektrolyte im geschm. Zustande chem. assoziiert, aber im festen Zustande nicht. — Organ. Verbb. verhalten sich hierbei anders als anorgan., vgl. die Tafeln im Original, in denen das Verb. der Metall- u. Metalloidalhalogenide, der II-Verbb. der Metalloide, der Halogenide der aliph. u. der der arom. Reihe dargestellt ist. — Die Halogenide der IV. Gruppe, die II-Verbb. der Metalloide u. die organ. Haloidverbb. sind edelgasähnlich gebaute Nichtelektrolyte. Die anorgan. Pseudoelektrolyte sind nur im festen, die organ. Nichtelektrolyte nur im geschm. Zustande nicht chem. assoziiert. Die beiden Gesetze stellen somit eine quantitative Beziehung zwischen Konst., F., Kp. u. Assoziation einer Verb. dar. — Die FF. u. Kpp. der heteropolaren Alkalihalogenide sind nahezu umgekehrt proportional den FF. u. Kpp. der Edelgase. Auch bei vielen Schwermetallsalzen treten, vor allem im Kp. bedeutende Abweichungen auf. Das bedeutet also, daß die Schwermetallhaloide im geschm. Zustande stark assoziiert sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1747—52.)

BUSCH.

Burt H. Carroll, G. K. Rollefson und J. Howard Mathews, *Die Wirkung eines nicht flüchtigen gelösten Stoffes auf die Partialdrucke flüssiger Gemische am Siedepunkt*. Vff. untersuchen den Einfluß eines 3. Körpers, der in einer oder in beiden Komponenten eines binären Lösungsmittelgemisches l. ist, auf die Partialdrucke der Komponenten: Die Unters. erstreckt sich auf die Lösungsmittelgemische  $\text{CCl}_4$ - $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  Zusatz: Thymol; Bzl.-A. mit Campher, Benzil, Acetanilid, Resorcin; Ä.-Aceton mit Benzoesäure; Aceton-Chloroform mit Campher; A.-W. mit Acetamid. Mit Ausnahme des letzten stark polaren Systems ergibt sich zusammenfassend: Wenn ein nicht flüchtiger Körper zu einem Gemisch von 2 flüchtigen Lösungsm. zugesetzt wird, so wird der Partialdruck desjenigen Lösungsm., in dem Körper löslicher ist (in Molbrüchen ausgedrückt) um den größeren Prozentsatz verringert. Im allgemeinen ist ein Körper in dem Lösungsm. löslicher, dessen innerer Druck dem seinen am nächsten kommt. Diese selektive Wrkg. des gelösten Körpers ist ebenso bemerkenswert in den Fällen, wo der Körper in beiden Lösungsm. sehr l. ist, als auch in denen, wo seine Löslichkeit in einer Komponente nur sehr gering ist. Für die einzelnen Systeme sind die Ergebnisse im Original sowohl graph. als auch tabellar. zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1785—91. Madison [Wis.], Univ.)

JOSEPHY.

Burt H. Carroll, G. K. Rollefson und J. Howard Mathews, *Ebullioskopische Messungen in gemischten Lösungsmitteln*. Vff. beschreiben einen genauen App. zur Messung von Siedepunkterhöhungen u. bestimmen damit die Siedepunkterhöhungen der in vorst. Ref. genannten binären Lösungsmittelgemische durch Zusatz einer nicht flüchtigen Substanz. Die Ergebnisse bestätigen die von G. N. LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 766. [1906]) aufgestellte Gleichung für die Kp.-Erhöhung eines binären Gemisches. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1791—99. Madison [Wis.], Univ.)

JOSEPHY.

Theodore W. Richards und Frank T. Gucker jr., *Eine verbesserte Differentialmethode zur genauen Bestimmung der spezifischen Wärmen wässriger Lösungen und die Ergebnisse für verschiedene Salze und organische Säuren.* Die verbesserte Methode, bezgl. deren genauer Beschreibung auf das Original verwiesen werden muß, besteht im wesentlichen darin, daß das Pfaundersche Doppelcalorimeter in ein adiab. Calorimeter umgewandelt ist. Vf. bestimmen die wahren spezif. Wärmen bezogen auf W. in Joule/g·Grad von NaCl·25,00 H<sub>2</sub>O bei 18,04° zu 3,6705; von NaNO<sub>3</sub>·25,01 H<sub>2</sub>O bei 18,01° zu 3,6317; von KNO<sub>3</sub>·24,99 H<sub>2</sub>O bei 18,01° zu 3,4829. Im folgenden bedeuten die Zahlen hinter den Substanzen die spezif. Wärmen der Substanz der Reihenfolge nach für 14, 16, 18, 20, 22°: HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·24,97 H<sub>2</sub>O 3,9929; 3,9912; 3,9912; 3,9930; 3,9965; NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·24,99 H<sub>2</sub>O 3,7634; 3,7653; 3,7680; 3,7712; 3,7751; H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·25,00 H<sub>2</sub>O 3,5604; 3,5646; 3,5685; 3,5720; 3,5753; NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·200,04 H<sub>2</sub>O 4,0316; 4,0301; 4,0311; 4,0317; 4,0329; Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·50,01 H<sub>2</sub>O 3,6213; 3,6236; 3,6262; 3,6290; 3,6321; H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·25,00 H<sub>2</sub>O 3,4315; 3,4338; 3,4371; 3,4417; 3,4469; NaH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·50,00 H<sub>2</sub>O 3,6688; 3,6691; 3,6700; 3,6723; 3,6769; Na<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·50,00 H<sub>2</sub>O 3,5874; 3,5899; 3,5921; 3,5942; 3,5962; Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·50,02 H<sub>2</sub>O 3,4925; 3,4958; 3,4987; 3,5011; 3,5030; NaOH·25,03 H<sub>2</sub>O 3,8120; 3,8154; 3,8193; 3,8236; 3,8283. Zur Berechnung der spezif. Wärmen bei anderen Temp. ist eine Interpolationsformel aufgestellt, deren Konstanten für die genannten Substanzen im Original angegeben sind. Die meisten spezif. Wärme-Kurven haben einen ähnlichen Verlauf wie die des W., nur liegen die Minima bei tieferen Temp. Zur Berechnung obiger Werte war es nötig folgende D.D. zu bestimmen: D<sub>18</sub><sup>18</sup> für HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·25 H<sub>2</sub>O 1,0168; NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·25 H<sub>2</sub>O 1,0816; NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·200 H<sub>2</sub>O 1,0272; H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·25 H<sub>2</sub>O 1,1366; Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·50 H<sub>2</sub>O 1,1696; NaH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·50 H<sub>2</sub>O 1,1078; Na<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·50 H<sub>2</sub>O 1,1388. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1876—93. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.)

JOSEPHY.

Schmolke, *Die zeichnerische Darstellung der spezifischen Wärme des Wasserdampfes bei hohen Drucken.* Vf. berichtet über die Arbeiten verschiedener Forscher zur Aufstellung von Gleichungen u. Schaubilder für Best. der  $c_p$ -Werte des Wasserdampfes bei hohen Drucken: es werden erwähnt die Arbeiten von KNOBLAUCH, A. BANTLIN, EICHEBERG, SCHÜLE u. MOLLIER. Die Werte werden durch theoret. Extrapolation der bisherigen Versuchsergebnisse gefunden u. bedürfen noch der experimentellen Nachprüfung. (Die Wärme 48. 427—29. Berlin.) NEIDHARDT.

C. Zwickler, *Die Charakteristiken von Wolfram und die Lichtstärke des schwarzen Körpers.* Vf. führte eine Reihe von Messungen durch, zwecks Best. der verschiedenen physikal. Eigenschaften von W bei hohen Temp.,  $T = 1200—3400^\circ$ . Die Temp. wurden opt. unter Anwendung des Planckschen Gesetzes gemessen. Als Basispunkt für die Temperaturskala diente der F. von Au, wofür  $1336^\circ K$  angenommen wurde. Vf. untersuchte *spektrale Emission, schwarze Temp., Farbentemp., spezif. Widerstand, Totalstrahlung, Oberflächenhelligkeit, Elektronenemission, Verdampfungsgeschwindigkeit, Wärmelcitung, Thomsonkoeffizient.* Eine Tabelle vereinigt die Endergebnisse der Messungen. — Unter Farbentemp.  $T_c$  von W versteht man die Temp., die der schwarze Körper annehmen muß, um die gleiche spektrale Energieverteilung im sichtbaren Spektrum zu erhalten, wie W auf der Temp.  $T$ . Vom schwarzen Körper wurden unmittelbar nacheinander die rote u. weiße Lichtstärke gemessen, wobei die rote Lichtstärke zur Temperaturbest. diente. Diese Messungen erstreckten sich über das Temperaturintervall von  $1300—2600^\circ K$ . Eine zweite Tabelle bringt die vom Vf. gemessene Lichtstärke des schwarzen Körpers. Für das mechan. Äquivalent des Lichtes folgt aus diesen Messungen:  $M = 0,00146$  Watt pro intern. lumen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 468—71. Eindhoven, Lab. der N. V. PHILIPS' Glühlampenfabr.) K. W.

A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**L. Michaelis und Sh. Dokan**, *Über die elektrische Ladung schwerlöslicher Körper*. Vf. nennt *obligator. Kolloide* solche, bei denen der chem. Stoff, der das Kolloid bildet, in dem Lösungsm. nur in kolloider Form existenzfähig ist, wie beim Mastixanon. *Fakultative Kolloide* sind solche, bei denen die einzelnen Ionen in W. existenzfähig sind z. B. AgJ. — Vf. untersucht den Einfluß gel. Elektrolyte auf die Ladung schwer, aber echt l. heteropolarer Pulver. Die Ladung dieser Pulver stammt von Anlagerungsadsorption der in Lsg. befindlichen Elektrolyte. Für die Stärke der Ladung ist die überschüssige Adsorption von positiven oder negativen Ionen verantwortlich (Aufladungsadsorption), die unter Umständen zu Hydrolyse führen kann. — Zum Studium dieser Aufladungserscheinungen verwendet Vf. die Elektroendosmose, wobei der endosmot. Ausschlag ein relatives Maß für den Potentialunterschied der Teilchen gegen die Lsg. ist. — Bei  $HgCl_2$ , läßt sich gegen W. keine Ladung nachweisen in 0,02-n.  $HgNO_3$  ist die Ladung positiv in 0,02-n.  $Cl^-$  ist sie negativ. —  $CaCO_3$  ist in W. n.  $NaCl$  schwach positiv, in  $CaCl_2$  (durch Überschub von  $Ca^{++}$ ) stark positiv, in  $Na_2CO_3$  durch  $CO_3^{--}$  negativ geladen. — Ähnlich liegen die Verhältnisse bei  $BaCO_3$ .  $BaSO_4$  (vgl. GYEMANT Ztschr. f. physik. Ch. 103. 260; C. 1923. III. 525) ist in reinem W. u.  $NaCl$ -Lsg. schwächer, in  $BaCl_2$  stärker positiv durch  $Ba^{++}$ , in  $K_2SO_4$  u.  $H_2SO_4$  negativ geladen durch  $SO_4^{--}$ . Der isoelekt. Punkt von  $BaSO_4$  wurde durch Zusatz von  $K_2SO_4$  bei 0,0005 äquivalent n., durch  $H_2SO_4$  bei etwa 0,001-n. gefunden. Von fremden Ionenarten haben auf  $BaSO_4$  die einwertigen einschließlich der  $H^+$  keine merklich aufladende Wrkg. Alle zweiwertigen sind stärker wirksam außer denen, welche II. Sulfate bilden. Dreiwertige Ionen sind stark wirksam. Einen Zusammenhang zwischen Aufladung u. Schwerlöslichkeit des entstehenden Salzes findet man nur bei zweiwertigen Kationen. (Kolloid-Ztschr. 37. 67—72. Biochem. Inst. der „Aichi Medizin. Univ. Nagoya, Japan.)

LASCH.

**Sh. Dokan**, *Über die Wirkung von Alkalien auf das Konyakukolloid*. Konyaku hat keine nachweisbare elektr. Ladung. Infolgedessen ist keine Spur derjenigen Ionenwrkg. erkennbar, welche von dem Vorzeichen u. der Wertigkeit abhängt u. schon in sehr niedrigen Ionenkonz. zum Ausdruck kommt. Dagegen kommen alle diejenigen Ionenwrkng., welche von der Hydratation abhängen u. erst in höheren Konz. auftreten, zur Geltung. (Gegensatz zu ungeschützten Metallsolen.) — Ein exzeptionelles Verh. zeigen die  $OH^-$ -Ionen. Sie bewirken schon in geringer Konz.  $1/200$ -n. Dehydratation, Verminderung der Viscosität bzw. Schrumpfung.  $Ba(OH)_2$  u.  $Ca(OH)_2$  wirken stärker als  $KOH$  u.  $NaOH$ . Auch von den entsprechenden Salzen  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  u.  $KCl$  sind die zweiwertigen Kationen wirksamer als die einwertigen. Dies hängt vermutlich zusammen mit der B. unl. anorgan. Salze wie  $CaCO_3$  u. dergl., die an der Mizellenoberfläche haften. Die  $OH^-$ -Ionen haben demnach nur eine indirekte Wrkg., indem diese Carbonate nur bei alkal. Rk. existenzfähig sind. (Kolloid-Ztschr. 37. 73—78. Biochem. Inst. der Aichi-Medizin. Univ.)

LASCH.

**J. Traube und E. Rackwitz**, *Über die Wirkung von Schutzkolloiden*. Für die schützende Wrkg. von Kolloiden in Bezug auf die Elektrolytflockung von Metallsolen, Solen von Metalloiden usw. kommen 3 Haftintensitäten in Frage. 1. Die Haftintensität des schützenden Kolloids zum  $H_2O$ . 2. Die Haftintensität des zu schützenden Kolloids zum W. 3. Die Haftintensität der beiden Kolloide aneinander. Da oberflächeninakt. Stoffe eine wesentlich geringere Haftintensität zum W. besitzen als oberflächenakt., so ließ sich erwarten, daß im allgemeinen oberflächenakt. Kolloide wie Saponin, Seife, gallensaure Salze usw. eine weit geringere Schutzwrkg. auf lyophobe Kolloide ausüben würden als oberflächeninakt. Kolloide wie Gelatine, Albumin, Dextrin. — Zur Prüfung dieser Theorie wurden Schutzzahlen oberflächenakt.

u. oberflächeninakt. Kolloide in Bezug auf verschiedene kolloide Systeme festgestellt nach Art der Goldzahlbest. von ZSIGMONDY. Die Verss. hatten das Ergebnis, daß vielfach oberflächenakt. Kolloide eine wesentlich geringere Schutzwirkg. auf lyophobe Kolloide, wie Sole von Au u. Ag oder Kohle ausüben. Bei anderen Kolloiden, Solen des S, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, usw., namentlich bei Kolloiden mit geringer Haftintensität zum W. ist, im Einklang mit der Theorie, jenes unterschiedliche Verh. von oberflächeninakt. u. akt. Kolloiden dagegen nicht vorhanden. — Zur Best. der Schutzkolloidwirkg. wird eine neue Methode angegeben, die auf der Verteilung von kolloid gel. Stoffen, wie z. B. Au oder Ag, zwischen 2 Lösungsm., wie z. B. Wasser u. CHCl<sub>3</sub>, bei Ggw. von Schutzkolloiden beruht. Nach dieser Methode zeigt sich ein scharfer Unterschied zwischen oberflächenakt. Kolloiden wie Seife, Saponin, cholsaurem Natrium u. oberflächeninakt. wie Gelatine, Albumin, Dextrin. Bei Anwendung inakt. Schutzkolloide wird die gesamte Menge des vorhandenen lyophoben Kolloids wie Au oder Ag beim Schütteln mit Chlf., Bzl. o. dgl. der wss. Phase entzogen u. von der sich bildenden Chlf. bzw. Bzl.-Emulsion quantitativ aufgenommen. Bei oberflächenakt. Schutzkolloiden, Saponin, Seife usw., verbleibt die gesamte Menge des lyophoben Kolloids in der wss. Phase, gleichgültig, welche Konz. der Schutzkolloide auch angewandt wird. — Diese Feststellung wird derart erklärt, daß die lyophoben Kolloide (Au, Ag) an den oberflächeninakt. Kolloiden (Gelatine, Gummiarabicum) festhaften, u. daß dann die mit Au etc. beladene Gelatine die Tröpfchen von Clf einschließt. Die oberflächenakt. Kolloide dagegen vermögen infolge ihrer geringen Haftintensität zum Au etc. an den Goldteilchen nicht zu haften, u. es tritt nur eine Umhüllung der Chlf.- o. dgl. Tröpfchen ein. (Kolloid-Ztschr. 37. 131—38. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) FREITAG.

S. Liepatow, *Zur Kinetik der Quellung und Entquellung der Gele*. II. Mitt. (I. vgl. S. 272.) Die früheren Unterss. werden fortgesetzt, um den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Quellungsgeschwindigkeit des *Leimes* in Wasser bei Zimmertemp. zu studieren. Verf. kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Quellungsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Dicke des Gels; die Geloberfläche u. sein Gewicht spielen eine sekundäre Rolle. 2. Das Prinzip der enormen Beweglichkeit des H<sub>2</sub>O in den Kolloiden, das zuerst von VAN BEMMELEN ausgesprochen wurde, behält völlig seine Bedeutung auch für die Quellung. Die Quellungsgeschwindigkeit hängt nicht von der Oberflächengröße des Geles ab. 3. Als Grund für den Quellungsvorgang kann die Peptisation bezeichnet werden. 4. Einen starken Einfluß auf die Geschwindigkeit haben die Dicke des Gels, Temperaturbedingungen sowie die Ggw. von Elektrolyten. (Kolloid-Ztschr. 37. 146—50. Moskau, Chem. Labor. der Fabrik vorm. E. ZÜNDEL.) FREITAG.

C. Paal und Hans Boeters, *Über kolloides Kobalhydroxyd*. Werden wss. Lsgg. von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Na abwechselnd in kleinen Anteilen mit verd. CoCl<sub>2</sub>-Lsg. u. NaOH versetzt, so entsteht zuerst ein rötlicher Nd., der auf Zusatz des Alkalis mit im durchfallenden Licht grüner, im reflektierten Licht rotbrauner Farbe als *Kobalhydroxydhydrosol* in Lsg. geht. Die Schutzwirkung der Salze der beiden Eiweiß-Spaltprodd. ist nur gering, schon nach Zugabe einer 10% Co entsprechenden Menge an Co-Salz wird die Trübung durch NaOH nicht mehr kolloid gel. Die so erhaltenen Kobalhydroxydhydrosole wurden durch Dialyse gereinigt, wobei durch den Luft-O Oxydation zum *Kobalhydroxydhydrosol*, Co(OH)<sub>2</sub>, eintritt, u. Farbenwechsel von Grün in Rotbraun im durchfallenden u. von Rotbraun in Schwarz im auffallenden Licht. Das durch Dialyse von Elektrolyten befreite Hydrosol ließ sich durch Eindunsten in feste, kolloidlösl. bleibende Form überführen, deren Co-Gehalt jedoch 10% nicht überstieg. — Durch Vorbehandlung der Schutzkolloide mit NaOH wurde eine Steigerung der Schutzwirkung nicht erreicht. Bei der Umsetzung des CoCl<sub>2</sub> mit NaOH in Ggw. der Schutzkolloide

unter Zusatz von  $H_2O_2$  entstanden Kobaltihydroxydhydrosole in fester, kolloidlösl. Form mit 20% Co. Die so erhaltenen Hydrosole waren kochbeständig u. wurden durch Zusatz von n-NaCl- u. n- $CaCl_2$ -Lsg. in der Kälte nicht verändert; erst beim Kochen fand Ausflockung statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1539—41. Leipzig, Univ.)

BUSCH.

C. Paal und Hans Boeters, *Über katalytische Wirkungen kolloider Metalle der Platin-Gruppe. 17. Über kolloide Kobalt.* (16. vgl. PAAL u. SCHWARZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 640; C. 1918. I. 1153.) Durch katalyt. Red. des in vorst. Mitt. beschriebenen *Kobaltihydroxydhydrosoles*, sowie des durch Umsetzung von  $CoCl_2$  mit NaOH u.  $H_2O_2$  in Gelform ausfallenden  $Co(OH)_2$ , suspendiert in der wss. Lsg. des als Schutzkolloid dienenden protalbinsauren Na, wurde *Kobalthydrosole*, z. T. irreversibles *Kobaltgel* erhalten (vgl. PAAL u. BRÜNJES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2200; C. 1914. II. 691). Die Red. nimmt mehrere Tage in Anspruch u. muß schließlich bei  $50^\circ$  u. geringem Überdruck des H zu Ende geführt werden; es gelang stets eine vollständige Überführung in das kolloide Metall. Die *Hydrosole des elementaren Co* zeigen im durchfallenden Licht schwarzbraune Farbe, im reflektierten Licht undurchsichtig schwarz, zuweilen mit einem Stich ins Violette. An der Luft oxydieren sich die Co-Hydrosole allmählich wieder zu Kobaltihydroxyd; in feste Form gebracht, bilden die Adhäsionsverb. des kolloiden Co mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Na glänzend schwarze, spröde Lamellen, die sich an der Luft langsam oxydieren u. vor dieser geschützt, ihre Kolloidlöslichkeit in W. lange bewahren; noch haltbarer sind die Adhäsionsverb. des kolloiden Co mit freier Protalbinsäure oder Lysalbinsäure, wie sie aus den Hydrosohlen durch Ansäuern als flockige Ndd. gewonnen werden; sie sind trocken nach jahrelanger Aufbewahrung in alkalihaltigem W. zum ursprünglichen Hydrosole l. — Als Katalysator wurde Pd-Hydrosole mit 47,53% Pd. verwendet. Das Mengenverhältnis des angewandten  $Co(OH)_2$ , auf Co bezogen, zum Pd betrug 9 : 1, 23 : 1 u. 10 : 1. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1542—46. Leipzig, Univ.)

BUSCH.

H. Freundlich und A. Rosenthal, *Über die Kinetik der Sol-Gel-Umwandlung von konzentrierten Eisenoxysolen.* Vorl. Mitt. Die Erstarrung des  $Fe_3O_4$ -Sols verläuft mit zunehmender Elektrolytkonzentration unmeßbar rasch. Durch Zusatz von Schutzstoffen läßt sich die Geschwindigkeit genügend herabsetzen u. messen. Stoffe wie Glykokoll u. Alanin wirken ausgesprochen verflüssigend auf das Sol. Ein Zusatz von ein paar Körnern Alanin zu 2 cem eines 10%ig.  $Fe_3O_4$ -Sols verhindert die Koagulation durch 0,38 cem einer 5-molaren NaCl-Lsg. völlig, die ohne den Zusatz in 3—5 Sek. verläuft. Zur Best. der Erstarrungsgeschwindigkeit wurden zu 2 cem des Sols 0,25 cem einer 0,75%ig. Alaninlsg. zugesetzt u. darauf 1,1 cem der Elektrolytlsg. +  $H_2O$ . Die Erstarrungszeit wurde gemessen u. die Probe als erstarrt betrachtet, wenn die Masse bei der raschen Umkehr des Reagensglases innerhalb einer halben Minute kein Fließen oder keine merkliche Verschiebung der Oberfläche mehr zeigte. Die gefundenen Werte für die Erstarrungsgeschwindigkeit stimmen mit den nach der Formel von FREUNDLICH (Kolloid-Ztschr. 23. 163; C. 1919. I. 789) berechneten gut überein (Tabelle). Nur Cl- u.  $NO_3$ -Ionen zeigen als Koagulationselektrolyten verwendet dies eindeutige Verh. — Die Wrkg. des Glykokolls, Alanins u. ähnlicher Stoffe ist keine eigentliche Schutzwrg., sondern eine Aufladung, was sich aus der Messung der kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit des konz.  $Fe_3O_4$ -Sols ergibt. Diese betrug für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm ohne Alaninzusatz 0,00013 cm/sec mit Alaninzusatz 0,00027 cm/sec. Im Einklang mit der Auffassung einer Aufladung steht die Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit von dem Gehalt an Alanin. Hält man die Elektrolytkonz. konstant u. steigert die Alaninkonz., so bleibt die Erstarrungsgeschwindigkeit zunächst prakt. konstant u. nimmt dann stark ab. Diese organ. Stoffe bilden innere Kom-

plexverb. mit dem Fe an der Oberfläche der Kolloidteilchen. Die  $\alpha$  Abkömmlinge dieser Stoffe neigen viel stärker zur B. von Komplexen als die  $\beta, \gamma, \delta$ -Abkömmlinge. Im Einklang hiermit hemmt die  $\alpha$ -Amino-i-valeriansäure die Sol-Gel-Umwandlung merklich stärker, als die  $\delta$  Amino-n-Valeriansäure. Die Bindung dieser Stoffe an die Kolloidteilchen ist sehr fest. Durch Dialyse eines alaninhaltigen Sols läßt sich das Alanin nicht entfernen. (Kolloid-Ztschr. **37**. 129—31. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Institut.)

FREITAG.

**René Dubrisay**, *Über einige Erscheinungen der Capillarchemie*. Ausführlicher Bericht über die früheren Unterss. (vgl. DUBRISAY, C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1976, *Chimie et Industrie* **1924**. Mai-Sondernummer 121; C. **1924**. II. 595. 1831; DUBRISAY u. PICARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 589. **178**. 205; C. **1924**. I. 143. 1161.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 996—1008.) BIKERMAN.

**Malcolm Percival Applebey** und **Percival Glyn Davies**, *Osmotischer Druck nach der Löslichkeitsmethode in konzentrierten Lösungen*. Vf. bestimmen die Löslichkeit von W. in Anilin bei Ggw. von Rohrzucker u. versuchen, eine Beziehung zwischen der Löslichkeitserniedrigung u. dem osmot. Druck für konz. Lsgg., wo die Nernstsche Formel versagt, abzuleiten. Die Analyse der Anilinphase erfolgt durch Beobachtung der Temp., bei der beim Abkühlen Trübung eintritt, nachdem vorher die Sättigungstemp. von Anilin-W.-Gemischen bekannter Zus. neu bestimmt worden war. Die Löslichkeit von Anilin in reinem W. bei 20° wird zu 4,835% gefunden. Unter der Annahme, daß für den osmot. Druck  $P_2$  der Anilinslg. die van Laarsche Gleichung  $P_2 = -RT \log(1 - c_1) + \alpha \cdot c_1^2$  ( $c_1 = g$  W. pro g Lsg.,  $\alpha = \text{const.}$ ) gilt, wird für den osmot. Druck  $P_1$  der Rohrzuckerlsg. der Ausdruck  $P_1 = u_2/u_1 [-RT \log(1 - c_2) + \alpha c_2^2]$  ( $c_2 = g$  Anilin pro g Lsg.,  $u_1$  u.  $u_2 = \text{spezif. Voll. von W. bzw. Anilin}$ ) angegeben;  $\alpha$  beträgt nach dem aus der Gefrierpunktsenkung berechneten osmot. Druck einer gesätt. wss. Anilinslg. ca. 0,466. Die nach dieser Formel erhaltenen Werte von  $P_1$  stimmen mit den in der Literatur mitgeteilten, direkt gemessenen bis zu Zuckerkonz. von ca 40% befriedigend überein. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1840—46. Inorganic Chemistry Labor., Oxford.)

KRÜGER.

**P. P. v. Weimarn**, *Über Niederschläge mit geschichteten Strukturen*. I. Ndd. mit geschichteten Strukturen können als das Resultat sehr verschiedener Prozesse auftreten. Vf. betrachtet 1. die B. von Liesegangringen beim Verdampfen disperser Lsgg., die durch einen Dispergator stabilisiert sind. 2. Die B. von Liesegangringen durch Vermischen zweier miteinander reagierender Lsgg., wobei ein wl. Stoff entsteht. — Es werden einige Dispergationskurven (nach der Dispergationstheorie des Vf.) analysiert, die als Koordinaten die Lebensdauer der dispersoiden Lsg. u. die Konz. des Dispergators haben. Die Abhängigkeit dieser Kurven von der Konz. der dispersen Phase, der Größe der dispersen Teilchen u. der Temp. wird gezeigt. Die Stabilität einer dispersen Lsg. nimmt mit steigender Dispergatorkonz. zunächst zu, um dann plötzlich wieder abzufallen (Gebiet maximaler Dispergation). Für gealterte u. niedrig disperse Ndd. liegen die Kurven unterhalb von denen für frische oder in statu nascendi dispergierte Ndd. Auch die Kurven für die Übergangsschichten an der freien Oberfläche liegen unterhalb von denen der inneren Schichten. — Es wird am Beispiel des *kolloiden Goldes* gezeigt, wie sich beim Verdunsten Liesegangringe bilden. Diese sind die materiellen Spuren des Niederschlagshäutchens an der Oberfläche, die an den Berührungsstellen dieses Häutchens mit der Gefäßwand zurückbleiben u. in dem Maße der Verdunstung immer mehr nach abwärts rücken. Es wird darauf hingewiesen, daß Liesegangringe auch als Resultat von Konz.-Änderungen des Dispergators u. der dispersen Phase bei entsprechendem Mischen von niederschlagbildenden Lsgg. entstehen können. (Kolloid-Ztschr. **37**. 78—88. Osaka.)

LASCH.

N. R. Dhar und A. C. Chatterji, *Theorien der Liesegangringbildung*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 34. 270; C. 1924. II. 1062 u. S. 1939. Journ. Physical Chem. 28. 40; C. 1925. I. 205.) Es werden die Theorien zahlreicher Forscher über die Liesegangringbildung diskutiert u. deren Versuchsergebnisse zum Teil von dem Gesichtspunkt der Theorie der Vf. erklärt, daß nämlich die Liesegangringe aus koagulierter Materie bestehen, die im Verlauf ihrer Entstehung das Sol derselben Substanz aus ihrer Umgebung adsorbiert u. koaguliert. — Das gelbe  $Ag_2CrO_4$ -Sol in Gelatine, das durch Adsorption von  $CrO_4$ -Ionen negativ geladen ist, läßt sich durch Zusatz von  $AgNO_3$  (Adsorption von  $Ag$ -Ionen) in das rote, positiv geladene Sol umwandeln. Auch durch Zusatz von konz.  $K_2CrO_4$ -Lsg. geht das gelbe Sol in das rote über, wird aber dabei koaguliert u. geht bei weiterem Zusatz unter Aufhellung wieder in das gelbe Sol über. Es ist demnach das gelbe Sol beständiger u. die Umwandlung geht nur bei einer Grenkonz. an  $K_2CrO_4$  vor sich. Es wird auf Analogien beim  $Fe(OH)_3$ -Sol (Adsorption von  $Fe^{+++}$ ) hingewiesen. Auf diesen Beobachtungen fußend wird eine Erklärung der Liesegangringbildung gegeben. — Wenn ein Schutzkolloid einen stark peptisierenden Einfluß auf eine wl. Substanz hat u. ein peptisiertes Sol derselben Substanz durch keine der Reaktionskomponenten, die zur Darst. des wl. Nd. dienen, koaguliert werden kann, werden Liesegangringe von dieser Substanz in diesem Medium nicht gebildet. — Wenn das Schutzkolloid auf wl. Stoffe einen geringen peptisierenden Einfluß hat, werden solche Stoffe in diesem Medium auch keine Ringe bilden. Die B. von Liesegangringen wl. Verbb. wird in denjenigen Schutzkolloiden begünstigt werden, die nur einen mittleren peptisierenden Einfluß auf die wl. Verbb. ausüben. (Kolloid-Ztschr. 37. 89—97. Allahabad u. Lucknow [Indien].) LASCH.

S. Liepatow, *Zur Lehre der Adsorption*. II. (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 148; C. 1925. I. 2154.) Die Adsorptionsgeschwindigkeit von  $NaOH$  aus 40%ig. A. an Cellulose gehorcht völlig der Gleichung  $K = 1/t \ln a/a - \gamma \cdot x$ , die Vf. für die Kinetik der Quellungsvorgänge verwendet hat. — In stärker konz. A.-Lsgg. nähert sich die Adsorptionsgeschwindigkeit der aus einer wss. Lsg. —  $NaOH$  u.  $Ba(OH)_2$  werden aus einer A.-Lsg. in bedeutend größerer Menge durch Cellulose adsorbiert als aus einer wss.; mit der Vergrößerung der A.-Konz. wird auch die Adsorption der genannten Laugen vergrößert. — Der Adsorptionsvorgang aus einer A.-Lsg. ist ein chem. Vorgang. Die Konstanten  $\beta$  u.  $1/n$  der Formel  $c_2 = \beta c^{1/n}$  hängen von der Wertigkeit der reagierenden Ionen ab. — Infolge der Verminderung der Hydrolyse ist die Adsorption aus einer A.-Lsg. ein irreversibler Vorgang. (Kolloid-Ztschr. 37. 112—16. Moskau, Chem. Labor. der Fabrik vorm. E. ZÜNDEL.) LASCH.

Mata Prasad, Dasharath Lal Shrivastava und Raghunath Sahai Gupta, *Der Mechanismus der Zuckeradsorption durch kolloidale Lösungen und Niederschläge*. Nach BHATNAGAR u. SHRIVASTAVA (Journ. Physical Chem. 28. 730; C. 1924. II. 1323) werden Zuckerlsgg. von Kolloiden adsorbiert, was durch Abnahme der opt. Aktivität bewiesen wird. — Es wird untersucht, ob diese Adsorption der Freundlich'schen Gleichung  $x/m = \beta c^{1/n}$  folgt. Als Adsorbentien werden  $As_2S_3$ -,  $Sb_2S_3$ -,  $CdS$ -Sole, ferner  $MgO$ ,  $Zn$ -Oleat,  $Al$ -Palmitat,  $Al$ -Stearat in Form von feinen Pulvern benutzt, als Adsorbenda  $Xylose$ ,  $Arabinose$ ,  $Maltose$ ,  $Laevulose$ ,  $Mannose$  u.  $Rohrzucker$  vor u. nach der Adsorption wurde polarisiert. Aus den Tabellen geht hervor, daß die Menge der adsorbierten Substanz  $x$  mit abnehmender Konz. abnimmt. Nach der Freundlich'schen Theorie müssen die logarithm. Werte von  $x/m$  u.  $c$  auf einer Geraden liegen, was aber nur bei 2 von 10 untersuchten Fällen zutrifft. Die Zuckeradsorption folgt also nicht der Freundlich'schen Gleichung. (Kolloid-Ztschr. 37. 101—04.) LASCH.

Arthur Grollman, *Die Vereinigung von Phenolrot und Proteinen*. Die Adsorption von Phenolrot durch Tierkohle, Gelatine, reines u. techn. Casein wird quanti-

tativ verfolgt (colorimetr.). Die Adsorption gehorcht bei allen diesen Substanzen der Adsorptionsisotherme:  $x/m = Kc^{1/n}$ . Das techn. Casein zeigt eine stärkere Adsorption als das Hammerstenske, was auch von der verschiedenen  $[H^+]$  der beiden Emulsionen herrührt. Von lyophilen Systemen wurde die Adsorption an *Blutalbumin* u. *Blutserum* (Schwein) untersucht. Dabei wird das Adsorbens nach erfolgter Adsorption durch Ultrafiltration abgetrennt. Auch diese Kurven folgen der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme. Bei Verdünnung weicht die logarithm. Kurve von der Form der Geraden ab, was zum Teil auf Änderung des  $pH$  zurückgeführt wird (vgl. LASNITZKY u. LOEB, Biochem. Ztschr. 1924. 96; C. 1924. II. 161). — Bei der Adsorption von Phenolrot an Tierkohle steigt die Adsorption mit zunehmender  $[H^+]$ , bei der Adsorption an Protein wird durch die  $[H^+]$  das Adsorbens selbst verändert. Man sieht ein Maximum der Adsorption im isoelekt. Punkt der Proteine u. zu beiden Seiten desselben, besonders auf der bas. einen starken Abfall. Dies wurde gefunden für Gelatine (granuliert, ungel.) Blutalbumin, kristallisiertes Eialbumin u. frisches Blutserum. Bei letzterem tritt bei alkal. Rk. sogar negative Adsorption auf. — Es werden noch im einzelnen Eiweißkörper des Serums auf ihre Adsorptionskraft gegenüber Phenolrot untersucht. *Globulin* adsorbiert bei der  $[H^+]$  des Blutserums Phenolrot nur schwach im Verhältnis zum Albumin, während es in saurer Lsg. sehr weitgehend adsorbiert. In verschiedenen Seren gleicher Konz. ändert sich die Adsorptionskraft annähernd mit dem Albumingehalt. Es wird eine Anwendung dieser Ergebnisse auf die Nierenfunktion angegeben. Die Ausscheidung von sauren Farbstoffen wird als Testobjekt für n. Nierenfunktion verwendet. Man muß aber dabei berücksichtigen, daß auch die Serumproteine je nach der Zus. u. der  $[H^+]$  des Blutes Farbstoffe zurückhalten. (Journ. Biol. Chem. 64. 141—60. Baltimore, JOHNS HOPKINS Medical School.) LASCH.

## B. Anorganische Chemie.

**R. J. Meyer** und **A. Rosenheim**, *Die Vorschläge der deutschen Nomenklaturkommission für anorganische Chemie*. Im Mai 1924 hat der Vorstand der deutschen chem. Gesellschaft eine deutsche Nomenklaturkommission berufen, die aus 2 Abteilungen für die Nomenklatur der anorgan. u. der organ. Verbb. besteht. Die erstere, der außer dem Vorsitzenden der Gesamtkommission **R. WILLSTÄTTER** (München) die Herren **R. J. MEYER**, **A. ROSENHEIM**, **A. STOCK** (Berlin), **P. PFEIFFER** (Bonn), **R. LORENZ** (Frankfurt a. M.) u. **ST. MEYER** (Wien) angehören, erstattet einen Bericht über ihre bisherige Tätigkeit, die ausschließlich der Text-Nomenklatur, d. h. der Art der Benennung chem. Verbb. im mündlichen Vortrag, sowie im Text von Abhandlungen u. Büchern gewidmet ist, u. ihre Benennung in Literaturregistern u. Inhaltsverzeichnissen (Register-Nomenklatur) unberücksichtigt läßt. Die von der Kommission im speziellen Teil gemachten Vorschläge beziehen sich hauptsächlich auf die Benennung der Verbb. 1. Ordnung nach der Wertigkeit des positiven Bestandteils u. nach der stöchiometr. Zus., ferner auf die Benennung der sauren Salze, der intrametall. Verbb. u. derjenigen einer Anzahl von Säuren des S, sowie auf die Benennung der Verbb. höherer Ordnung (Isopolysäuren u. komplexe Verbb.). (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 713—15.) BÖTTGER.

**Richard Anschütz** und **Karl Riepenkröger** †, *Ist die Orthoborsäure,  $BO_3H_3$ , mit Wasserdämpfen flüchtig?* Die Orthoborsäure ist mit Wasserdämpfen nur insofern flüchtig, als sie sich bei genügend hoher Temp. des W.-Dampfes in diesem dissoziiert in W.-Dampf u. *Metaborsäure*  $O : B \cdot OH$ , die mit überhitztem W.-Dampf flüchtig ist. — Bei der Dest. von W. aus einer Orthoborsäure-Lsg. unter gewöhnlichem Druck findet sich keine Orthoborsäure im Destillat. — Die verflüchtigte Metaborsäure verbindet sich bei der Kondensation der Dämpfe mit dem W. zu Ortho-



borsäure. Bei der Einw. von überhitztem W.-Dampf auf *Bortrioxyl* oder *Borsäureanhydrid* entsteht zunächst Metaborsäure. — Da die *Soffioni* in Toskana bei ihrem Austritt aus der Erde noch an der Erdoberfläche eine Temp. von 120—190° haben, ist in ihnen das B in Form von Metaborsäure vorhanden, die sich erst beim Abkühlen der Dämpfe mit W. zu Orthoborsäure verbindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1734—35.)

BUSCH.

**John Wierda** und **H. C. Kremers**, *Konzentration von Praseodym enthaltendem Material; Darstellung und Eigenschaften des metallischen Praseodyms*. Es wurde versucht, den Pr-Gehalt des zur Verfügung stehenden Rohmaterials, welches nach der Entfernung des Cl durch  $\text{KMnO}_4$ , 35%,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 6%,  $\text{Pd}_2\text{O}_3$ , 35%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 14%,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; 10% Gd- u. Tb-Erden enthielt, durch fraktionierte Krystallisation der Mg-Doppelnitrate, durch fraktionierte Fällung mit  $\text{NH}_3$  bei Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Salzen, ferner mit MgO u. endlich mit  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  zu erhöhen. Schließlich wurde mittels der fraktionierten Krystallisation der Mn- u. der  $\text{NH}_4$ -Doppelnitrate bei Ggw. von Ce- $\text{NH}_4$ -Nitrat ein Pr-Oxyd erhalten, dessen Reinheit 99,7% betrug, u. welches nur noch 0,02% Nd u. weniger als 0,01% La enthielt. Seine magnet. Suszeptibilität betrug im Durchschnitt  $13,28 \times 10^{-6}$ . Durch Elektrolyse des geschmolzenen, wasserfreien Chlorids (unter Zusatz von NaCl) im Graphittiegel, der gleichzeitig als Kathode diente (die Anoden waren Graphitstäbe), konnten 56 g metall. Pr als Regulus erhalten werden. Das Metall ist silberweiß, läuft an der Luft gelblich u. bisweilen stahlblau an, wirkt auf k. W. langsam, etwas schneller auf h. W. ein u. wird von verd. Säuren sehr schnell unter Entw. von H angegriffen, während Alkalien ohne Wrkg. sind. Es ist in hohem Maße hämmer- u. ziehbar. Die Brinellhärte wurde bei der Belastung mit 500 kg gleich 25 gefunden. D.<sup>25</sup> 6,60. Die Entzündungstemp. wurde zu 290° bestimmt. Pyrophor. Eigenschaften fehlen. Pr bildet leicht Legierungen mit Fe, Cu, Ni u. anderen techn. verwendeten Metallen. (Trans. Amer. Elektr. Soc. 48. 10 Seiten. Sep. Urbana [Illinois], Univ.)

BÖTTGER.

**Edward Joseph Weeks** und **John Gerald Frederick Druce**, *Wismutdihydrid*. Bei allmählichem Zusatz von  $\text{BiCl}_3$ -Lsg. zu einer Mischung von Zn u. starker HCl wurde ein grauer, amorpher Nd. erhalten, der nach dem Auswaschen u. Trocknen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre, zuletzt im Vakuum, die Zus.  $\text{Bi}_2\text{H}_2$  besaß. *Wismutdihydrid* zers. sich beim Erhitzen im Vakuum in Bi u.  $\text{H}_2$ , kann wahrscheinlich auch im Sinne der Gleichung:  $3 \text{Bi}_2\text{H}_2 = 2 \text{BiH}_3 + 4 \text{Bi}$  zerfallen. Mit geschmolzenem  $\text{KNO}_3$  reagiert es sehr lebhaft. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1799—1800. Battersea Grammar School.)

KRÜGER.

**William Wardlaw** und **William Henry Parker**, *Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns*. III. *Neue Oxalate*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2370; C. 1925. I. 1059.) Molybdäntrioxyd wird in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem Diaphragma elektrolysiert, die Lsg. mit 2,5n- $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt u. die Suspension mit einer Lsg. von Oxalsäure im  $\text{N}_2$ -Strom gekocht. Die goldbraune Lsg. scheidet in der Kälte überschüssige Oxalsäure ab. Das Filtrat wird in einer Diaphragmazelle elektrolysiert u. in überschüssiges Aceton gegossen. Es fällt das *Molybdänoxyoxalat*,  $\text{Mo}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ll. in W. mit goldbrauner Farbe, die Lsg. färbt sich an der Luft rot. Weder wird die Oxalsäure mit  $\text{CaCl}_2$  noch das Mo mit Alkali gefällt, es liegt somit Komplexsalzb. vor. Wird das bei der ersten Elektrolyse entstehende Mo-Hydroxyd längere Zeit in Oxalsäurelsg. gekocht, so fällt das unl. *Molybdänoxyoxalat*,  $\text{Mo}_4\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , rotbraunes Pulver, unl. in W. u. organ. Lösungsmm. Wird die bei der zweiten Elektrolyse entstehende goldbraune Lsg. an der Luft oxydiert, so färbt sie sich carminrot u. aus ihr läßt sich ein *Oxalat*,  $\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  vom vierwertigen Mo isolieren. Rotes Pulver, stark hygroskopisch, ll. in W., die wss. Lsg. wird weder durch  $\text{CaCl}_2$  noch durch Alkalien gefällt, es liegt dem-

nach Komplexsalzbildung vor. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1311—18. Birmingham, Univ.) TAUBE.

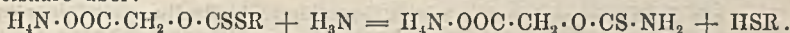
## D. Organische Chemie.

**D. L. Tabern, W. R. Orndorff und L. M. Dennis, Germanium XII. Tetraalkyl- und Tetraarylverbindungen des Germaniums. Tetraäthoxygermanium.** (XI. vgl. DENNIS u. LAUBENGAYER S. 2290). Als Ausgangsprod. bei der Darst. organ. Ge-Verbb. diente  $\text{GeCl}_4$ , das durch Suspendieren von  $\text{GeO}_2$  in  $\text{HCl}$  u. nachfolgender Dest. hergest. wurde. Sein Verh. bei den synthet. Grignard-, Fittig- u. Friedel-Crafts-Rkk. wurde untersucht, die letzte Rk. führte jedoch nicht zur Synthese. Es wurden dargest. *Germaniumtetraphenyl*,  $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , nach GRIGNARD aus Phenylmagnesiumbromid u.  $\text{GeCl}_4$ , nach FITTIG aus Brombenzol u.  $\text{GeCl}_4$  bei Ggw. von Na-Draht. F. 225—226°. Analog dem  $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  stellen Vf. auch *Zinn-tetraphenyl*,  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  dar, F. 223°. *Germaniumtetra-p-tolyl*,  $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_4$  nach FITTIG aus p-Bromtoluol u.  $\text{GeCl}_4$  + Na mit besserer Ausbeute als nach GRIGNARD, aus  $\text{CHl}_f$  u. Bzl., F. 224°, leichter l. als die entsprechende Phenylverb., zers. sich beim Erhitzen zum Kp. *Germaniumtetrapropyl*  $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$  aus Propylmagnesiumbromid u.  $\text{GeCl}_4$ , farblose, bewegliche Fl., löst Jod, ohne damit bei 50° zu reagieren. D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9539. F. —73°. *Germaniumtetra-i-amyl*,  $\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4$ , nach GRIGNARD Kp. 163—164°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9147. *Tetraäthoxygermanium*  $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  durch Rk. von A. mit  $\text{GeCl}_4$  bei Ggw. von Na, ohne dieses findet keine Rk. statt. Kp. 185—187°, farblose, bewegliche Fl., stark hygroskop., gibt an der Luft leicht  $\text{GeO}_2$  ab, F. —81°. *Germaniumtetraäthyl*,  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  wurde ebenfalls nach GRIGNARD dargest. Kp. 162,5° Best. der Brechungsindices ergab, daß die Werte von DENNIS u. HANCE (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 370; C. 1925. I. 2161) ungenau sind, neue Werte sind angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2039—44. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) JOSEPHY.

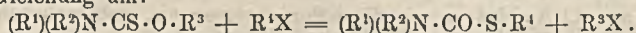
**H. Mazurewitsch, Darstellung der primären acyclischen Amine durch Reduktion der Oxime mittels des aktiven Aluminiums.** Bei der Darst. aliphat. Amine durch Red. der Phenylhydrazone bzw. Oxime der entsprechenden Aldehyde u. Ketone kann das Na-Amalgam (vgl. TAFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1924; 22. 1854; C. 89. II. 308) mit Erfolg durch Al-Amalgam ersetzt werden, dessen Herst. (vgl. LIEBEN, Monatshefte f. Chemie 16. 228; C. 95. II. 12) u. Behandlung einfacher ist. Die Red. erfolgt in wss.-alkoh. Lsg.; bei Verwendung der Oxime dest. man das Amin aus dem Reaktionsgemisch unmittelbar ab, bei Verwendung der Phenylhydrazone wird die Lsg. zunächst genau nach Lackmus neutralisiert, Anilin mit Ä. oder mit Wasserdampf entfernt u. das Amin aus dem Rückstande isoliert; wollte man die Nebenprodd. gewinnen, so filtrierte man zunächst die reduzierte Lsg. von gefülltem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u. wusch den Nd. mit A. u. W. vom Adsorbierten ab. Die Rk. vollzieht sich in zwei Stadien: 1.  $\text{R}\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{R}\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$  u. 2.  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$  bzw.  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Einige der Zwischenprodd. sowie einige als Nebenprodd. entstandene acycl. Hydrazoverbb. u. sekundäre Amine konnten isoliert werden. — Versuche: *i-Propylamin*. Aus 124 g Phenylhydrazon des Acetons in 1 Liter A. + 150 ccm W. mit 64 g Al-Amalgam. Ausbeute: 28 g eines bei 35—45° sd. Prod. Daneben entsteht *Di-i-propylamin*. — *2-Aminobutan*. Aus 65 g Phenylhydrazon des Methyläthylketons u. 32 g Amalgam, Kp. 65—68°. Daneben entsteht *Di-i-butylhydrazin*,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , Kp. 136—146°, dessen *Oxalat* bei 144—145° (unter Zers.) u. dessen Verb. mit 2 Moll. Phenylsenföf,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ , bei 145—146° (unter teilweiser Zers.) schm. — *2-Aminopentan*. Aus 50 g bzw. 30 g Phenylhydrazon des Methylpropylketons wurden 4,5 bzw. 5,7 g Amin, Kp. 90—95° bzw. 87—92° erhalten. —

*n-Amylamin*. Aus 70 g Phenylhydrazon des *n*-Valeraldehyds erhielt man 12,5 g Amin, Kp. 95—103°. — *i-Amylamin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ . Aus 25 g *i*-Valeraldehyd wurden durch Red. des Phenylhydrazons ca. 12 g Amin, Kp. 93—101°, erhalten. Daneben entstehen 4,5 g einer bei 173—175° sd. Fl., die vielleicht mit *Di-i-amylhydrazin*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_8\text{H}_{11}$ , ident. ist. Sie gibt ein *Oxalat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (?), fettige Schuppen (aus A.) F. 157—159°, mit Phenylsenföln in Ä. eine *Verb.*  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{CS}$ (?), Schuppen (aus verd. A.), F. 148—149,5°, mit Phenylisocyanat eine *Verb.*  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$ (?), Nadeln (aus A.), F. 230—230,5°. — *1-Aminoheptan*. Aus Phenylhydrazon des Önanthaldehyds, Kp. 151—156°. Die Ausbeute ist gering. Als Nebenprod. erscheint *s. Heptylphenylhydrazin*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Kp. 271—275°, das ein *Oxalat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Schuppen (aus verd. A.), F. 205—207° (Zers.), ll. in A., wl. in W., mit Phenylsenföln eine *Verb.*, Tafeln (aus A.), F. 150—151°, mit Phenylisocyanat das *1-Heptyl-2,4-diphenylsemicarbazid*(?),  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Krystalle (aus Bzl.), F. 224—225° oder Nadeln (aus A.), F. 225—225,5°, liefert. — Bei Red. der Oxime (von Aceton, Methyläthylketon u. Önanthaldehyd) erhält man die Amine in geringerer Ausbeute, aber in größerer Reinheit. Bei Red. des *Campher*- u. des *Carvonoxims* erhält man nur Spuren der Amine. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1033—43.) BIKERMAN.

**Bror Holmberg**, *Stereochemische Studien*. IX. *Über Carbothionäpfelsäuren*. (VIII. vgl. S. 2213.) Glykolsäure addiert in alkal. Lsg.  $\text{CS}_2$  unter B. von Xanthogenat u. geht in ein  $\alpha,\delta$ -dithiocarbon- oder carbothionglykolsaures Salz über (vgl. HOLMBERG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 291. 75. 173. 79. 257. 84. 634; C. 1905. I. 1228. 1907. I. 1490. 1909. I. 1472. 1912. I. 1550). Mit Haloidestern bildet dieses Estersäuren vom Typus  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CSSR}$ , die leicht zerfallen; mit  $\text{NH}_3$ , primären oder sekundären Aminen gehen letztere in Amidocarbothion- oder Thiocarbin-glykolsäure über:

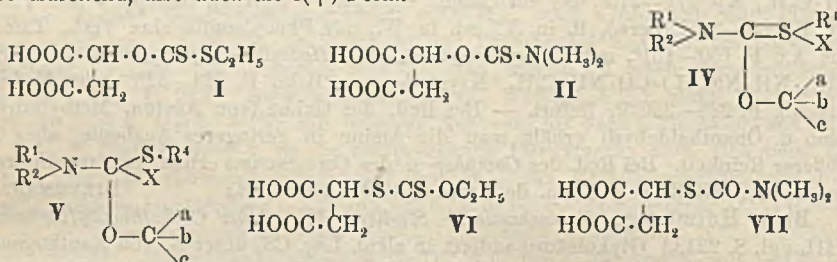


Durch Umsetzung der *l-Äpfelsäure* mit Alkali u.  $\text{CS}_2$  u. Einw. von Äthylbromid auf das primäre entstehende Carbothionat (neben welchem beträchtliche Mengen Carbonat u. Trithiocarbonat entstehen) wird die *Äthylcarbothionoläpfelsäure* (I) in leidlicher Ausbeute erhalten. Die so entstehende rechtsdrehende Form von I ist als *l*(+)-Form zu bezeichnen, denn sie besitzt die Konfiguration der *l-Äpfelsäure*, da sie aus dieser entstanden ist u. auch wieder zu dieser zers. wird, wobei in keinem Fall Eingriffe auf das  $\alpha$ . C-Atom gemacht werden. Dasselbe gilt von den durch Einw. von Aminen entstehenden *Amidocarbothionäpfelsäuren* [Dimethyl-(II) u. Diäthylderiv. (III)]. Diese beiden letzten setzen sich mit Halogenverb. nach folgender Gleichung um:



Als intermediäres Additionsprod. kann man IV oder V annehmen; in beiden Fällen ist eine konfigurative Umstellung in der nächsten Phase der Rk. erschwert oder unmöglich. Mit dem Äthylester der *l*(+)-Form von II u. Bromessigsäure wurde so rechtsdrehender *Brombernsteinsäureäthylester* erhalten, welcher auch aus der rechtsdrehenden freien Säure direkt dargestellt u. zu ihr verseift werden kann. Auf Grund dieser neuen B. ist diese Form somit als *l*(+)-Form zu betrachten; daraus folgt auch für die rechtsdrehenden Chlor- u. Jodbernsteinsäuren die *l*-Konfiguration u. für die linksdrehenden Formen die *d*-Konfiguration. — Für die linksdrehenden Xanthogen- u. Mercaptobernsteinsäuren wurde schon früher (vgl. Archiv für Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 8; C. 1917. I. 1079) die *d*-Konfiguration angenommen. Da sich I u. *Äthylcarbothionoläpfelsäure* oder *Xanthogenbernsteinsäure* (VI) konstitutionell nur dadurch unterscheiden, daß sie ein O- u. ein S-Atom an vertauschten Plätzen enthalten, so erscheint die Annahme zulässig, daß die Formen dieser Säuren, welche die gleiche Drehungsrichtung aufweisen, auch von derselben Konfiguration

sind. Wenn also die l(+)-Form von I mit der rechtsdrehenden Brombernsteinsäure konfiguratv zusammengehörig ist, so ist dies auch für die platzisomere, rechtsdrehende Form von VI anzunehmen, woraus sich also für ihren Antipoden u. für die aus diesem durch Einw. von  $\text{NH}_3$  entstehende Mercaptobernsteinsäure die Bezeichnung als d(-)-Formen ergibt. Hiermit stimmen auch die Drehungsverhältnisse bei dem Säurepaar II u. *Dimethylamidocarbothioläpfelsäure* (VII); denn während die hier aus der l(-)-Äpfelsäure erhaltene Thionsäure rechtsdrehend u. somit die l(+)-Form ist, zeigte sich die von KALLENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 330; C. 1923. I. 673) aus der d(-)-Brombernsteinsäure unter solchen Bedingungen, daß eine Umstellung anzunehmen war, gewonnene Thionsäure ebenfalls rechtsdrehend, also auch als l(+)-Form.



Versuche. l(+)-*Äthylcarbothiolonäpfelsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$  (I), aus l-Äpfelsäure u.  $\text{CS}_2$  (+ NaOH in wss. Lsg. 2 Tage bei gewöhnlicher Temp. turbinieren), Abtrennung des ungel.  $\text{CS}_2$  u. Umsetzung des Prod. mit Äthylbromid (2 weitere Tage turbinieren), das sich hierbei ausscheidende gelbe Öl (Gemisch von nichtverbrauchttem Äthylbromid u. Trithiokohlensäureäthylester, Kp. 243–244°) wurde entfernt, die wss. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. mit Ä. extrahiert, blaßgelbe wetzsteinartig zugespitzte Prismen oder dicke schmale Täfelchen aus w. W., F. 147–148° (bei langsamem), F. 150–151° (bei schnellem Erhitzen), ll. in A., Ä., wl. in k. Chlf., zl. in w. Chlf., wl. in  $\text{CCl}_4$ , ll. in w. W., wl. in k. W.;  $[\alpha]_D = +28,2^\circ$ ,  $+26,55^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +67,2^\circ$ ,  $+63,2^\circ$  (in absol. A.);  $[\alpha]_D = +24,8^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +59,2^\circ$  (in Essigester);  $[\alpha]_D = +33,5^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +79,7^\circ$  (in Aceton);  $[\alpha]_D = +44,1^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +105,1^\circ$  (in W.). — *Saures Anilinsalz*, weiße, seidenglänzende, flache Prismen, F. 89–91°. — Durch Erhitzen der Säure erfolgte teilweise Racemisation, wobei gleichzeitig Zers. erfolgte, so daß es nicht möglich war, die Racemisation messend zu verfolgen. Die Zers. der Säure durch Kochen in alkal. Lsg. führte zu einem Gemisch von Äpfelsäuren, das aus 87% l- u. 17% d-Säure bestand. — d,l-*Äthylcarbothiolonäpfelsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$ , aus d,l-Äpfelsäure wie die l-Form gewonnen, schwach schwefelgelbe, flache, schräg abgeschnittene Prismen, F. 162–163° (Zers.). Ba-Salz, schräge Täfelchen oder dünne Prismen. *Saures Anilinsalz*, farblose, seidenglänzende, flache Nadeln, F. 85–87°. — l(+)-*Dimethylamidocarbothionäpfelsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$  (II), aus I u. Dimethylamin in wss. Lsg. (1 Tag im offenen Gefäß stehen lassen), Eindunsten lassen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Lösen in W., Ausäthern, farblose, glasklare, kurze Prismen oder flächenreiche Tafeln aus w. W., F. 75–78° (lufttrocken), erstarrt danach u. schm. von neuem bei ca. 110° (Zers.), die entwässerte Säure hat F. 117–118,5° (Zers.); wasserfrei:  $[\alpha]_D = +50,9^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +112,7^\circ$  (in absol. A.);  $[\alpha]_D = +28,55^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +63,2^\circ$  (in W.). — Der Äthylester von II wurde mit Bromessigsäure in Bzl. gel. u. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Lsg. verschiedene Male nach verschiedenen Zeiten auf Zimmertemp. abgekühlt u. polarisiert wurde; die ursprüngliche Rechtsdrehung ging auf 0° zurück u. dann etwas nach links über. Die zuletzt auftretende geringe Linksdrehung ist wahrscheinlich auf Nebenrkk. zurückzuführen; als Hauptprod. entsteht rechtsdrehender Brombernsteinsäureäthylester,

der dann allmählich racemisiert wird. — *d,l*-Dimethylamidocarbothionäpfelsäure,  $C_7H_{11}O_6NS + H_2O$ , aus *d,l*-Äthylcarbothionäpfelsäure u. Dimethylamin in wss. Lsg., farblose, flächenreiche Tafeln oder flache Prismen aus w. W., F. 76—78° (lufttrocken), F. 116—117° unter Zers. (im Vakuum entwässert). — *l*(+)-Diäthylamidocarbothionäpfelsäure,  $C_9H_{15}O_6NS + H_2O$ , aus I u. Diäthylammoniumchlorid in wss. Lsg. (+ NaOH), F. 70—72° (entwässert),  $[\alpha]_D = +58,4^\circ, +59,4^\circ, [M]_D = +145,6^\circ, +148,1^\circ$  (in absol. A.). — *d,l*-Diäthylamidocarbothionäpfelsäure,  $C_9H_{15}O_6NS$ , aus der *d,l*-Form von I, Prismen aus w. W., F. 122—124° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1822—33.) ZANDER.

**Bror Holmberg und Wilhelm Rosén, Stereochemische Studien. X. Über *l*-Menthylxanthogenamide.** (IX. vgl. vorst. Ref.) Die nach der Methode von HOLMBERG u. SUNESSON (Svensk Kem. Tidskr. 35. 226; C. 1924. I. 1773) dargestellte *l*-Menthylxanthogenessigsäure wurde nur als dickfl. Öl erhalten u. deshalb gleich in *l*-Menthylxanthogenacetamid übergeführt. Aus der *l*-Menthylxanthogenessigsäure wurden mittels der betreffenden Basen in wss. Lsgg. die *l*-*O*-Menthyl-, *l*-*O*-Menthyl-*N*-methyl- u. *l*-*O*-Menthyl-*N*-dimethylxanthogenamide oder -thionurethane in kristallisiertem Zustande gewonnen. Die entsprechenden Äthyl-, Diäthyl- u. Phenylderiv. wurden nur als Öle erhalten u. deshalb nicht weiter untersucht. — Durch Einw. von Bromessigsäure (vgl. vorst. Ref.) wurde aus allen drei Xanthogenamiden rechtsdrehendes Menthylbromid erhalten, dessen ster. Einheitlichkeit aber noch unentschieden ist. Vf. nehmen aber als wahrscheinlich an, daß das bei der Umsetzung eines *l*-Menthylxanthogenamids mit Bromessigsäure entstehende *d*-Bromid von derselben Konfiguration wie das *l*-Menthol selbst ist, u. daß die eventuelle Beimengung eines diastereomeren, linksdrehenden Bromids auf späteren Vorgängen bei den übrigen nicht sehr glatt verlaufenden Rkk. beruht.

Versuche. *l*-Menthylxanthogenacetamid,  $C_{13}H_{23}O_2NS_2$ , aus *l*-Menthol in Xylol u. Na (+ einigen Pt-Tetraedern zur Zerteilung des Na) (5 Stdn. bei 140—145° turbinieren), Abkühlen auf 30° u. Zusatz von  $CS_2$  in Xylol; das *l*-Menthylnatriumxanthogenat wurde am nächsten Tage abgesaugt, lufttrocken in A. gel. u. mit Chloracetamid (in A. gel.) versetzt; das so erhaltene Xanthogenacetamid hatte F. 98 bis 99°, schwach gelbliche, flächenreiche, kurze Prismen oder dicke Täfelchen aus A. (mit W. gefällt),  $[\alpha]_D = -64,5^\circ, [M]_D = -186,5^\circ$  (in absol. A.);  $[\alpha]_D = -68,7^\circ, [M]_D = -198,7^\circ$  (in Bzl.). — *l*-*O*-Menthylxanthogenamid (*l*-*O*-Menthylthionurethan), aus *l*-Menthylxanthogenessigsäure u.  $NH_3$ , schmale, weiße Prismen aus A., F. 147,5 bis 148,5°.  $[\alpha]_D = -112,5^\circ, [M]_D = -242,1^\circ$  (in absol. A.);  $[\alpha]_D = -120,1^\circ, [M]_D = -258,4^\circ$  (in Bzl.). — *l*-Menthylurethan,  $C_{11}H_{21}O_2N$ , aus vorigem durch Behandlung mit  $H_2O_2$ , weiße, haarfeine Nadeln aus A. (durch W. gefällt), F. 165—166°;  $[\alpha]_D = -81,4^\circ, [M]_D = -162,1^\circ$  (in absol. A.);  $[\alpha]_D = -85,2^\circ, [M]_D = -169,7^\circ$  (in Chlf.); daneben entstand eine Verb.  $C_{32}H_{38}O_2N_2S$ , die der von DEBUS (LÆBIGS Ann. 82. 277 (1852)) durch Oxydation des Äthylxanthogenamids mittels nitroser Gase oder  $CuCl_2$  erhaltenen Verb.  $C_6H_{11}O_2N_2S$  analog sein dürfte, dünne, weiße Prismen aus A., F. 105—106°. — Bei der Einw. von Bromessigsäure auf *l*-Menthylxanthogenamid in Bzl. (1 Tag stehen lassen) entstand Amidocarbothiolglykolsäure oder Carbaminthioglykolsäure, F. 139° (Zers.); aus der benzol. Mutterlauge wurde ein rechtsdrehendes Menthylbromid mit folgenden Konstanten isoliert:  $Kp_{15} 103—105^\circ, D_{20} 1,160, n_{D,20} = 1,4855, [\alpha]_D = +23,3^\circ$ ; ein anderes Präparat hatte  $[\alpha] = +30,5^\circ$ . — *l*-*O*-Menthyl-*N*-methylxanthogenamid (*l*-*O*-Menthyl-*N*-methylthionurethan),  $C_{12}H_{23}ONS$ , aus *l*-menthylxanthogenessigsäurem Na u. Methylamin, zentimeterlange Prismen oder dicke, schmale Tafeln aus A., F. 91—92°,  $[\alpha]_D = -106,0^\circ, [M]_D = -243,0^\circ$  (in absol. A.);  $[\alpha]_D = -114,1^\circ, [M]_D = -261,7^\circ$  (in Bzl.). Bei der Einw. von Bromessigsäure wurde *N*-Methylamidocarbothiolglykolsäureanhydrid (3-Methyl-2,4-diketothiazolidin) erhalten,  $C_4H_6O_2NS$ , F. 40,5—41,5°; daneben entstand rechtsdrehendes

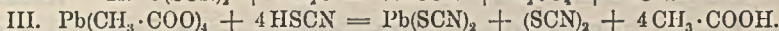
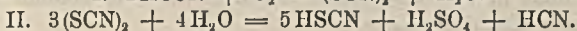
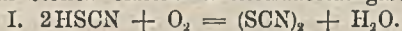
Menthylbromid vom Kp.<sub>10</sub> 96—97°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,168,  $n_D^{20} = 1,4856$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +22,7^\circ$ . — *l*-O-Menthyl-N-dimethylxanthogenamid (*l*-O-Menthyl-N-dimethylthionurethan), C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>ONS, mit Dimethylamin wie das Monomethylderiv., farblose Prismen aus A., F. 26,5—27°,  $[\alpha] = -107,7^\circ$ ,  $[M]_D = -261,9^\circ$  (in absol. A.);  $[\alpha]_D = -106,2^\circ$ ,  $[M]_D = -258,5^\circ$  (in Bzl.). Die Einw. von Bromessigsäure ergab Dimethylamidocarbothiologlykolsäure, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS, F. 93,5—94,5°, u. Menthylbromid vom Kp.<sub>10</sub> 95—96°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,165,  $n_D^{20} = 1,4846$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +26,6^\circ$ . Nach 6-std. Erhitzen im Wasserbad, wobei es sich braungelb verfärbte u. einige teerige Tropfen absetzte, hatte das Menthylbromid Kp.<sub>20</sub> bis 111°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,166,  $n_D^{20} = 1,4848$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +26,7^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1834—42. Stockholm, Univ., Organ.-chem. Lab.) ZANDER.

Peter Klason, *Beitrag zur Konstitution des Fichtenholzlignins*. V. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 375; C. 1925. I. 1488). Die heutigen Abfallaugen scheinen einen wesentlich niedrigeren Gehalt an S zu haben: 4,4 u. 4,6% anstatt 5,67%. Für die Lignosulfosäure nimmt Vf. 3C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> an, indem er den Coniferylaldehyd als Einheit benutzt, für das Naphthylaminsalz 3C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — H<sub>2</sub>O, wenn es in salzsaurer u. 3C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 2C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — H<sub>2</sub>O, wenn es in nahezu neutraler gefüllt wird. — Mit PAe. u. CH<sub>3</sub>OH extrahiertes Holzpulver gibt nach dem Kochen mit nahezu ges. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 55° ein β-Naphthylaminsalz 3C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — H<sub>2</sub>O. — Man kann also mit dem SO<sub>2</sub>-Gehalt in einer Lignosulfosäure nicht niedriger kommen, als 1 Mol. SO<sub>2</sub> auf 3 Moll. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. — Neben dieser, bei der Sulfitkochen zuerst u. als Hauptmenge der Sulfonsäuren der Abfallauge entstehenden Säure enthält die Lauge auch noch Säuren mit mehr SO<sub>2</sub>. Die Lignosulfosäuren sind nicht mit Kohlenhydraten kombiniert. — Durch wiederholtes Sättigen der Abfallauge mit SO<sub>2</sub> u. Kochen bei 120° wurde der S-Gehalt des Naphthylaminsalzes auf 8,34% erhöht, so daß anscheinend eine Sulfonsäure des einfachen Coniferylalkohols vorliegt, deren Naphthylaminsalz die Formel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — H<sub>2</sub>O hat; bei der Fällung des Salzes in neutraler Lsg. wird ein Salz der Zus. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 2C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — H<sub>2</sub>O erhalten. — Das aus salzsaurer Lsg. gefüllte Salz 3C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — H<sub>2</sub>O ist gelb u. wird als inneres NH<sub>2</sub>-Salz aufgefaßt, das in neutraler Lsg. gefüllte Salz 3C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 2C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — H<sub>2</sub>O ist rot. — Das mit α-Naphthylaminhydrochlorid aus der Säure in neutraler Lsg. gefüllte rote Salz ist ein Gemisch der beiden Salze. — β-Naphthylaminhydrochlorid gibt mit Paraldehyd ein Prod. von der Zus. [CH<sub>2</sub>·CHO]<sub>3</sub> + 2C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — 2H<sub>2</sub>O, F. 135°; beim Erwärmen gibt die Mischung eine dunkelrotbraune, teerartige Substanz. — Metaldehyd ist auch in der Wärme viel beständiger gegen das Naphthylaminsalz. — Man kann daher die Kondensationsprodd. zwischen den polymeren Aldehyden u. Naphthylamin als Deriv. des Paraldehyds ansehen. — Die im, besonders alten, Zimtaldehyd enthaltenen polymeren Verbb. werden nach Entfernung des Zimtaldehyds mittels SO<sub>2</sub> (B. von Zimtaldehydsulfosäure) mit β-Naphthylaminhydrochlorid gekuppelt u. geben Prodd., die auf ein Gemisch von [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : CH·CHO]<sub>3</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : CH·CHO hindeuten. Der monomere Aldehyd wird mittels SO<sub>2</sub> entfernt, Zimtparaldehydsulfosäure als Ba-Salz, an das SO<sub>2</sub> fast nie lose gebunden ist, erhalten, u. aus diesem mit Naphthylaminhydrochlorid ein Salz von der Zus. [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : CH·CHO]<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N — H<sub>2</sub>O, F. unscharf 160°, gewonnen. — Der Zimtparaldehyd vermag nicht mehr als 1 Mol. SO<sub>2</sub> fest zu binden. — Bei längerem Erhitzen mit SO<sub>2</sub> auf 130—135° spaltet sich der Paraldehyd in seine Komponenten. — Die α-Lignosulfosäure entspricht also genau dem Zimtparaldehyd u. das α-Lignin ist dementsprechend als Coniferylparaldehyd anzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1761—64.)

BUSCH.

H. P. Kaufmann und F. Kögler, *Die Darstellung von Rhodan aus Rhodanwasserstoffsäure*. Da das nach Gleichung I. gebildete W. nicht genügt, um das

gebildete *Rhodan* nach II. völlig zu zerstören, gelingt es, in wasserfreien Lösungsmitteln befindliche *HSCN* durch O-haltige Stoffe teilweise in  $(\text{SCN})_2$  überzuführen, u. zwar durch Einw. von trockenem  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{PbO}_2$  auf festes  $\text{NaSCN}$  in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{Chlf.}$  oder Ä. u. 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Neben der Oxydation der *HSCN* zu  $(\text{SCN})_2$  findet eine Umsetzung der *HSCN* mit den gebildeten niederen Oxydationsstufen der Metalle statt, bei der wieder W. entsteht u. dadurch weitere Zerstörung der gebildeten  $(\text{SCN})_2$ . — Bessere Ausbeuten an  $(\text{SCN})_2$  werden bei der Dehydrierung der *HSCN* mit O-freien Stoffen erzielt. Bleitetraacetat gibt in Eg. oder  $\text{Chlf.}$  mit



*HSCN* in  $\text{CCl}_4$  nach III. *Bleirhodanid* u. freies *Rhodan*. —  $(\text{SCN})_2$ -Lsgg. wurden durch Bleitetraacetat (in  $\text{Chlf.}$ ) unter B. von *Bleirhodanid*, Bleisulfat u. wenig Bleisulfid zers. — Das  $(\text{SCN})_2$  wurde als *4-Rhodannaphthol*-(1), F.  $113^\circ$ , identifiziert (der früher, KAUFMANN u. LIEPE, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 145; C. 1923. III. 612 angegebene F.  $87^\circ$  ist unrichtig). — Die Darst.-Methode gestattet den Schluß, daß bei Einw. von Oxydationsmitteln aus *HSCN* allgemein primär freies  $(\text{SCN})_2$  gebildet wird; dies unterliegt bei Ggw. von W. sofort der Hydrolyse, so daß schließlich  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HCN}$  resultieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1553—56. Jena, Univ.) BUSCH.

H. J. Prins, *Die polare Natur des Benzolkerns im Zusammenhang mit der Theorie der induzierten, abwechselnden Polarität*. Krit. Bemerkungen zu den von VAN DUIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 585; C. 1925. I. 1859) mitgeteilten, der Theorie der induzierten, abwechselnden Polarität widersprechenden Verss. Vf. ist der Ansicht, daß dieser Widerspruch als Folge einer zu formalen Auffassung sowohl der Polarität im Allgemeinen, wie von der induzierten Polarität im Besonderen zu betrachten ist. (Chem. Weekblad 22. 365—67. Hilversum.) K. WOLF.

C. W. A. Lely, *Brühl und die Benzolstruktur*. Ergänzende Bemerkungen zu einer Mitteilung von SCHOORL (Chem. Weekblad. 22. 343. [1925] BRÜHL unterschied zwischen einem „neutral“ konjugierten System, bestehend aus einer geschlossenen Kette konjugierter Doppelbindungen (Bzl.) u. einem „akt.“ konjugierten System, das nicht in sich geschlossen ist. (Vgl. SMILES-HERZOG, Chem. Konstitution u. physikal. Eigenschaften, S. 311—13). Nun zeigen Pyrrol, Thiophen u. Furfuran auch keine Exaltation, trotz der Tatsache, daß diese als Fünferinge mit zwei Doppelbindungen aufgefaßt werden, worin also nie von einem „geschlossenen“ demnach „neutral“ konjugierten System die Rede sein kann. Statt hieraus die notwendige Konsequenz zu ziehen, daß die Molekularrefraktion also im Widerspruch ist mit der Annahme konjugierter Doppelbindungen, nimmt man seine Zuflucht zu der merkwürdigen Voraussetzung, daß ein N-, S- oder O-Atom mit einer Doppelbindung auch ein konjugiertes System bilden kann, wodurch dann die dreifache „geschlossene“ Konjugierung bei Pyrrol usw. realisiert u. die Übereinstimmung im opt. Verh. mit Bzl. erklärt ist. Vf. erscheint diese „Erklärung“ etwas weit her gesucht u. wirft die Frage auf: welcher plausible Grund besteht dann wohl für die Abwesenheit der Exaltation der Molekularrefraktion bei allen diesen sogen. Ringverb. mit „akt.“ oder „neutraler“ Konjugierung der Doppelbindungen? In diesem Zusammenhang weist Vf. hin auf die gleichzeitige Abwesenheit von noch etwas anderem, als gemeinsames Kennzeichen aller genannten Stoffe, nämlich die Abwesenheit eines ungesätt. Charakters. Beide Kategorien von Erscheinungen lassen sich also unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringen u. Vf. folgert, daß der richtigste Ausgangspunkt unserer Betrachtung sein wird: die Abwesenheit von Doppelbindungen. (Chem. Weekblad. 22. 371—72. s'Gravenhage.) K. WOLF.

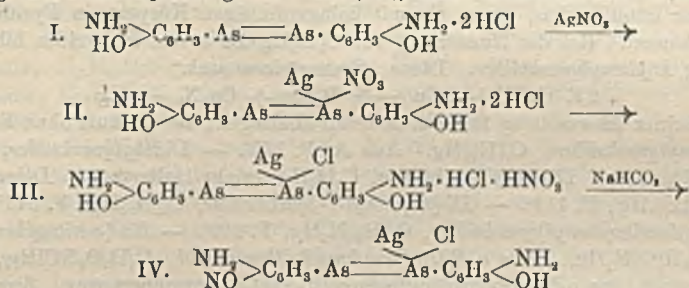
Malcolm Percival Applebey und Percival Davies, *Einige physikalische Eigenschaften von Anilin und wässrigen Anilininlösungen*. Vf. bestimmen D.,

Brechungsindex, Viscosität u. F. von reinem *Anilin* u. von *Anilin-Wassergemischen*. Es ergibt sich für reines Anilin:  $D_{20}^{20}$  1,02315, für die gesätt. Lsg. von W. in Anilin:  $D_{20}^{20}$  1,02393. Der Brechungsindex genügt der Formel  $n_p^{20} = 1,58685$  bis  $0,00270 p$  ( $p =$  W.-Gehalt in %). Die absol. Viscosität von frisch dest. Anilin beträgt 0,04468; sie fällt auch bei Ausschluß von Licht u. Feuchtigkeit innerhalb einiger Tage merklich. Für den F. von reinem Anilin wurde  $-5,980^\circ$  gefunden; die eutekt. Mischung mit 2,575% W. schm. bei  $-11,85^\circ$ . Die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen in den Gemischen weisen auf Assoziation des W. in Anilinslg. u. des Anilins in wss. Lsg. hin. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1836—40. Oxford, Inorganic Chemistry Labor.) KRÜGER.

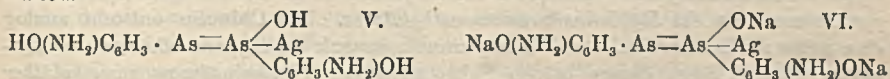
**H. Ley** und **R. Grau**, *Über Zerfallskonstanten organischer Komplexe (teilweise nach Versuchen von W. Emmerich)*. Da sich experimentell die exakte Definition der Farbe von Komplexen wie von *Trinitrobenzol* mit *N-Dimethylanilin* (vgl. LEY u. PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 363; C. 1921. I. 785) u. den Homologen nur in gel. Zustände erbringen läßt, ist es notwendig, zugleich auch den Zerfallsgrad bzw. die Zerfallskonstante  $k$  der Komplexe  $A_n N_m$  zu ermitteln, wo  $k = \frac{(C_N^m \cdot C_A^n)}{C_{A_n N_m}}$  ist;  $C_N$  bedeutet die Konz. des Nitrokörpers,  $C_A$  die des Amins,  $C_{A_n N_m}$  die des unzerfallenen Komplexes ( $C$  sind Mole pro Liter). — Vff. prüfen die verschiedenen Methoden zur Best. der Konstante. — Nach der Methode von BEHREND (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 265; C. 92. II. 818), die auf der Messung von Löslichkeitsänderungen in geeigneten heterogenen Systemen beruht, werden die Konstanten des Komplexes *Trinitrobenzol* + *N-Dimethylanilin* im Mittel zu 0,69, des Komplexes *Trinitrobenzol* + *N-Dimethyl-p-toluidin* im Mittel zu 0,57 bestimmt. Analog mit *N-Dimethyl-o-toluidin* angestellte Verss. ergaben überraschenderweise keine Erhöhung der Löslichkeit, sondern eine Erniedrigung. Anscheinend findet hier eine Superposition zweier Wrkgg. statt: ein Löslichkeitseffekt, der die Sättigungskonz. des  $NO_2$ -Körpers herabdrückt u. ein Komplexbildungseffekt, der aber nur äußerst gering sein kann. — Der gleiche Löslichkeitseffekt wurde auch bei *1,3,4-N-Dimethylzylidin* u. *1,3,2-N-Dimethylzylidin* gefunden; er findet nur statt bei N-dialkylierten Verbb., während die primären Amine sich normal verhalten u. die Sättigungskonz. des *Trinitrobenzols* vergrößern. — Mittels einer photometr. Best.-Methode, die auf der Messung der Extinktionskoeffizienten beruht u. deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind, der die von BEHREND (l. c.) vorzuziehen ist, wurde die Zerfallskonstante für *Trinitrobenzol* + *N-Dimethylanilin* zu 0,55 im Mittel bestimmt, für *Trinitrobenzol* + *N-Dimethyl-o-toluidin* zu 3,03 bis 3,82; die erhaltenen  $k$ -Werte sind aber wahrscheinlich zu niedrig. — Schließlich wurde noch versucht, durch Messung der Kp.-Erhöhung des Chlf. durch gleichmolare Gemische von *Trinitrobenzol* u. Amin die  $k$ -Werte zu ermitteln. Die gefundenen Werte, für *Trinitrobenzol* + *N-Dimethylanilin* 0,20, für *Trinitrobenzol* + *N-Dimethyl-p-toluidin* 0,28 u. für *Trinitrobenzol* + *N-Dimethyl-o-toluidin* ca. 0,3 sind aber zu klein. — Man hat es beim *N-Dimethylanilin*- u. den analogen Komplexen mit ziemlich beträchtlichen Absorptionseffekten zu tun, die darauf schließen lassen, daß die im Chromophor beteiligten Elektronen stark gelockert sind. — Zur Konst. der Komplexe ist noch von Interesse, daß das anomale Verh. des *N-Dimethyl-o-toluidins* im Vergleich zu den anderen in keiner Beziehung zu dem basenbildenden Charakter des Amins steht. — Aus der Hydrolyse der Chlorhydrate bzw. Acetate wurden auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen folgende *Dissoziationskonstanten*  $k_a$  gefunden: *N-Dimethylanilin*  $1,47 \times 10^{-9}$ ; *N-Diäthylanilin*  $2,70 \times 10^{-8}$ ; *N-Dimethyl-o-toluidin*  $1,08 \times 10^{-8}$ ; *N-Dimethyl-p-toluidin*  $4,19 \times 10^{-9}$ . — Angaben über Ausführungen der Löslichkeits-Bestst. u. Messungen der Extinktionskoeffizienten vgl. Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1765—75. Münster, Univ.) BUSCH.



A. Binz, H. Bausch und E. Urbschat, *Zur Kenntnis des Silbersalvarsans*. IV. (III. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 551; C. 1924. I. 1770.) Vff. erhalten beim Zusammengeben wss. Salvarsan- (I.) u. Silbernitratlsg. u. Fällen der entstehenden roten Lsg. mit  $\text{NaHCO}_3$  eine gelbe Verb. (IV.), deren B. durch das Schema:



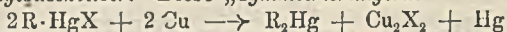
dargestellt wird. Durch Oxydation geht hierbei ein As-Atom aus dem 3- in den 5-wertigen Zustand über. Das so entstehende Diaminodioxyarsenobenzolmonosilberchlorid (IV.) verhält sich wie ein schwer zersetzliches Säurechlorid. Durch Soda findet keine Abspaltung des Halogens statt. Diese wird erst durch Zugabe von  $\text{NaOH}$  erreicht, wobei die *Diaminodioxyarsenobenzolmonosilbersäure* (V.), die sich von der Arsensäure ableitet, entsteht. Ihr Na-Salz ist *Silbersalvarsan* (VI.). Diese Auffassung erklärt, daß die durch Fällen mit  $\text{CO}_2$  aus ihrer  $\text{NaOH}$ -Lsg. erhaltene Monosilbersäure (V.) in Soda leichter l. ist als Diaminodioxyarsenobenzol. Die Salvarsanbase ist durch die Vereinigung mit Silberhydroxyd stärker sauer geworden. Analog der Verb. IV. wurde das Diaminodioxyarsenobenzolmonosilberbromid erhalten.



Experimentelles. *Einw. von Hydrazin auf Salvarsansilberverb.*  $\text{AgNO}_3$  mit Hydrazinhydrat ergibt sofortige N-Entw. unter Abscheidung von Ag. 1,7 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  u. 0,1 g Salvarsan in 10 cem  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1 cem Hydrazinhydrat geben 0,48 cem N ( $16^\circ$ , 754 mm). Käufliches Silbersalvarsan u. Hydrazin geben keine N-Entw., ebensowenig Salvarsan u.  $\text{AgNO}_3$  1 Stunde geschüttelt u. dann mit Hydrazinhydrat versetzt. — *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolmonosilberchlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot \text{AgCl}$ . Hellgelbrote Substanz, unl. in  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., ll. mit dunkelbrauner Farbe in  $\text{NaOH}$  u.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , mit gelbroter Farbe in stark verd.  $\text{HCl}$ . — *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolmonosilbersäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot \text{Ag}$ . Unl. in  $\text{W}$ , merklich l. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ll. mit dunkelbrauner Farbe in  $\text{NaOH}$  u.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . — *Dichlorhydrat von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolmonosilberchlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot \text{AgCl} \cdot 2\text{HCl}$ . Aus dem Monosilberchlorid oder aus V. mit konz.  $\text{HCl}$ . Gelbrote Substanz, vor dem Trocknen in  $\text{H}_2\text{O}$  ll., danach wl. Durch Fällen von käuflichem Ag-Salvarsan mit  $\text{HCl}$  wird dieselbe Verb. erhalten. — *Dinitrat von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolmonosilberchlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot \text{AgCl} \cdot 2\text{HNO}_3$ , braungelb. — *Sulfat von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolmonosilberchlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot \text{AgCl} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Braungelbes Pulver, unl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . — Die durch Mischen von Salvarsan u. Silbernitrat in wss. Lsg. entstehende Substanz (IV.) wurde nicht isoliert, sondern direkt mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jod titriert. Es tritt keine völlige Oxydation ein, sondern die Rk. ist bis zu einem gewissen Grade umkehrbar des entstandenen HJ wegen. Es wurden 7,9 (7,45) Atome Jod auf 1 Mol. Salvarsan verbraucht, während die Theorie 8 verlangt. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 740–43. Berlin, Chem. Inst. d. Landw. Hochschule.)

URBSCHAT.

Fr. Hein und K. Wagler, *Eine neue Methode zur Darstellung symmetrischer Organoquecksilberverbindungen*. Beim Vers., Hg-Alkyle unter Luftabschluß in Pyridin mit metall. Cu in Rk. zu bringen, wird Hg nicht durch Cu verdrängt. Die auftretende gelbgrüne Farbe ist die Lösungsfarbe von Cu-Halogeniden in Pyridin, die sich immer dann bilden, wenn Cu mit halogenhaltigen Körpern in Pyridin in Berührung kommt. Bei der Umsetzung von  $C_6H_5Hg \cdot Br$  u. Cu in Pyridin bildete sich neben Hg *Diphenylquecksilber*. Diese „Symmetrierungsrk.“



ist allgemeiner Anwendung fähig u. anderen überlegen; sie verläuft ohne Erwärmen. — *Diphenylquecksilber*,  $C_{12}H_{10}Hg$ . Aus A. F. 125°. — *Diäthylquecksilber*,  $C_4H_{10}Hg$  (nicht isoliert). — *Dimethylquecksilber*,  $C_2H_6Hg$  (nicht isoliert). — *Dibenzylquecksilber*,  $C_{14}H_{14}Hg$ , F. 111°. — *Di-[naphthyl-1-]quecksilber*,  $C_{20}H_{14}Hg$ , F. 243°. — *Bis-[p-dimethylaminophenyl]quecksilber*,  $C_{16}H_{20}N_2Hg$ , F. 169°. — *Bis-[o-nitrophenyl]quecksilber*,  $C_{12}H_8O_2N_2Hg$ . Aus *o-Nitrophenylquecksilberchlorid*,  $C_6H_4O_2NClHg$ , F. 184°, das seinerseits aus *o-Nitrobenzolsulfinsäure* u.  $HgCl_2$  gewonnen war. Aus A. bezw. Aceton. Schwachgelbe Nadelchen, F. 206—207° (unkorr.); ll. in Pyridin, h. Aceton,  $CS_2$ , l. in w. Ä., Bzl., Chlf., A., wl. in  $CCl_4$ . Beim Kochen mit konz. HCl Abspaltung von Nitrobenzol. — *Bis-[p-chlorphenyl]quecksilber*,  $C_{12}H_8Cl_2Hg$ . Aus *p-Chlorphenylquecksilberchlorid*,  $C_6H_4ClHg$ , F. 228°, aus *p-Chlorbenzolsulfinsäure*. Aus h. Aceton. Nadelchen, F. 242—243° (unkorr.), ll. in Pyridin u. h. Aceton, ziemlich l. in w. Chlf. u. Ä. — *Bis-[p-bromphenyl]quecksilber*,  $C_{12}H_8Br_2Hg$ . Aus Aceton, F. 244—245° (unkorr.); ll. in Pyridin, wl. in k. Aceton u. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1499—1509.)

SCHUSTER.

Moritz Kohn und Georg Löff, *Über den Styphninsäuremonomethyläther und über ein neues Trinitroquajacol, das 2-Oxy-1-methoxy-3,4,5-trinitrobenzol*. Der *Styphninsäuredimethyläther* addiert 1 Mol. Pyridin unter B. des gelben *N-Methylpyridiniumsalzes des Styphninsäuremonomethyläthers*. Mit Chinolin entsteht analog eine gelbe Additionsverb., das *N-Methylchinoliniumsalz des Styphninsäuremonomethyläthers*. Durch Zers. dieser beiden Salze wird der *Styphninsäuremonomethyläther (1-Methoxy-3-oxy-2,4,6-trinitrobenzol)* erhalten. Zu lange Erwärmung ist hierbei zu vermeiden, da sonst Verseifung zur *Styphninsäure* erfolgt. — Die Verseifung des *Dimethyläthers* zur freien Säure erfolgt leicht u. vollständig durch Kochen mit  $HBr$  u. Eg., ebenso mit  $KOH$ ; auf letztere Art läßt sich auch der *Monomethyläther* leicht entmethylieren. — Bei der Behandlung des *Trinitroveratrols (1,2-Dimethoxy-3,4,5-trinitrobenzol)* mit  $HBr$  u. Eg. in der Hitze ( $1\frac{1}{4}$  Stde.) wird nur eine Methoxylgruppe verseift unter B. eines *Trinitroquajacols*, des *1-Methoxy-2-oxy-3,4,5-trinitrobenzols*, F. 143—149° (Zers.), das als einbas. Säure reagiert. Die Entmethylierung des *Trinitroveratrols* erfolgt in gleichem Sinne bei der Einw. von Pyridin oder Chinolin, wobei das *N-Methylpyridinium-* bzw. *-chinoliniumsalz des Trinitroquajacols* entsteht. Hierbei wird dieselbe Methoxylgruppe verseift wie bei der Einw. von  $HBr$  u. Eg.

Versuche. *Styphninsäuredimethyläther*; die Nitrierung des *Resorcindimethyläthers* nach HÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1042 [1878]) u. nach SUDBOROUGH u. PICTON (Journ. Chem. Soc. London 89. 592; C. 1906. II. 32) verlief mit explosiver Heftigkeit; die Nitrierung wurde deshalb stufenweise vorgenommen: 25 g *Resorcindimethyläther* werden nach u. nach in dem 6-fachen Vol. konz.  $H_2SO_4$  gel. u. unter Kühlung in ein Gemisch von 150 cem rauchender  $HNO_3$  u. 150 cem konz.  $H_2SO_4$  eingetragen, schließlich werden noch 50 cem rauchender  $HNO_3$  zugegeben; man läßt  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Eiskühlung stehen, gießt auf Eisstücke u. krystallisiert aus A. um, Ausbeute 50% der Theorie. — *N-Methylpyridiniumsalz des Styphninsäuremonomethyläthers*,  $C_{13}H_{12}O_2N_2$ , aus vorigem durch Erhitzen mit Pyridin ( $\frac{3}{4}$  Stdn. Wasserbad), feine, gelbe Nadeln aus A., F. 131—132°, zers. sich heftig bei der Er-

hitzung über den F. — *N-Methylchinoliniumsalz des Styphninsäuremonomethyläthers*,  $C_{17}H_{11}O_8N_4$ , aus dem Dimethyläther durch Einw. von Chinolin bei Wasserbadtemp. ( $\frac{1}{3}$  Stdn.), feine, gelbe Nadeln aus W., F. 151°. — *Styphninsäuremonomethyläther* (1-Methoxy-3-oxy-2,4,6-trinitrobenzol),  $C_7H_5O_8N_3$ , aus dem N-Methylpyridinium- oder -chinoliniumsalz durch Einw. von verd. HCl, Extraktion mit Bzl., Einengen der benzol. Lsg. u. Füllen der Substanz durch PAe., hellgelb, krystallin., F. 80°. — *Pyridinsalz*,  $C_{12}H_{10}O_8N_4$ , glänzende, gelbe Nadeln, zers. sich bei 140–145°. — *Chinolinsalz*,  $C_{16}H_{12}O_8N_4$ , feine, glänzende, gelbe Nadeln, F. 165–174° (Zers.). — *Styphninsäure*, a) aus dem Dimethyläther durch Kochen mit Eg. u. rauchender HBr (2 Stdn. Rückfluß), Eintragen in W., F. 172° aus W.; b) aus dem Monomethyläther durch Erhitzen mit Kalilauge auf dem Wasserbad (2 Stdn.) u. Ansäuern mit HCl, F. 173–174° aus W. — *3,4,5-Trinitroveratrol*, aus Veratrol (dieses durch Methylierung von Brenzcatechin mit 20%ig. KOH u. Dimethylsulfat nach vorherigem Zusatz von Na-Hydrosulfit) durch stufenweise Nitrierung; das durch Einw. von verd. HNO<sub>3</sub> in essigsaurer Lsg. erhaltene Mononitroderiv. (vgl. MOUREU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 647 [1896]) wird durch Einw. von rauchender HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) unter Kühlung in die Dinitroverb. (4,5-Dinitroveratrol) übergeführt u. diese durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. rauchende HNO<sub>3</sub> in die Trinitroverb. umgewandelt, wobei energ. mit Eis gekühlt wird; schließlich wird  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 80° erwärmt (bei Entw. nitroser Gase sofort abbrechen u. kühlen) u. in W. gegossen, F. 145° aus A. — *N-Methylpyridiniumsalz des Trinitroguajacols*,  $C_{13}H_{12}O_8N_4$ , aus vorigem durch Erhitzen mit Pyridin im Salzwasserbad, tiefrote Nadeln aus A., F. 120°. — *N-Methylchinoliniumsalz des Trinitroguajacols*,  $C_{17}H_{14}O_8N_4$ , aus Trinitroveratrol u. Chinolin, leuchtend-rote Nadeln aus W., F. 161–162°. — *Trinitroguajacol* (1-Methoxy-2-oxy-3,4,5-trinitrobenzol),  $C_7H_5O_8N_3$ , a) aus Trinitroveratrol durch Entmethylierung mit Eg. u. HBr (D. 1,78), b) aus dem N-Methylpyridiniumsalz, c) aus dem N-Methylchinoliniumsalz durch Zerlegung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lichtgelb, körnig-krystallin. M. aus W., F. 143–149° (Zers.), l. in W., A. u. Ä., l. in KOH mit roter Farbe. — *Pyridinsalz*,  $C_{12}H_{10}O_8N_4$ , scidig glänzende, dunkelgelbe Nadeln, F. 158° (Zers.). — *Chinolinsalz*, glänzende, dunkelgelbe Nadeln, F. 201° (Zers.). — *Benzoylderiv.*,  $C_{14}H_9O_9N_3$ , weiße, glitzernde Krystalle aus A., F. 146°. (Monatshefte f. Chemie 45. 605–15. Wien, Handelsakad.)

ZANDER.

**Moritz Kohn und Leon Wilhelm Guttmann**, *Zur Kenntnis der Bromsubstitutionsprodukte des Hydrochinons*. 7. Mitt. über Bromphenole. (6. Mitt. vgl. KOHN u. WEISZBERG, Monatshefte f. Chemie 45. 295; C. 1925. I. 2624.) HABERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1034 [1878]) erhielt durch Einw. von Br auf den *Hydrochinondimethyläther* einen Dibromhydrochinondimethyläther vom F. 142°, dessen Konst. nicht festgestellt wurde. Aus dem Entmethylierungsprod., dem 2,5-Dibromhydrochinon, beweisen Vf. jetzt die Konst. als *1,4-Dimethoxy-2,5-dibrombenzol* (I); eine weitere Bestätigung ergab die Synthese aus 2,5-Dibromhydrochinon durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. Kali. Die Nitrierung von I ergab dieselbe gelbe Verb. vom F. 188°, die schon NÖLTING u. WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3251 [1890]) dargestellt haben; das Reaktionsprod. ist jedoch keine Nitroverb., wie genannte Autoren angaben, sondern *2,5-Dibromchinon*. Der *Tribromhydrochinondimethyläther* ergab bei der Nitrierung *Bromanil*; offenbar ist ein Teil des Ausgangsmaterials durch die HNO<sub>3</sub> zerstört worden, wobei HBr frei geworden ist, welche dann das durch Oxydation der Methylreste der beiden Methoxylgruppen entstandene Tribromhydrochinon in Tetrabromhydrochinon überführte; aus letzterem entsteht schließlich durch weitere Oxydation Bromanil. In Übereinstimmung mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus steht die kleine Ausbeute an Bromanil. Die Bromierung des *Hydrochinonmonomethyläthers* ergab ein Dibromderiv., das jedoch nicht krystallisierte; durch Methylierung wurde dieses in den Dimethyläther

übergeführt, der sich als ident. mit I erwies; dem Dibromprod. kommt demnach die Formel *1-Oxy-4-methoxy-2,5-dibrombenzol* zu. Ferner wurde die Nitrierung des *2,6-Dibromhydrochinondimethyläthers* untersucht; das zur Darst. dieses Äthers erforderliche *2,6-Dibromhydrochinon* kann aus *2,6-Dibromchinon* durch Red. mit  $\text{SO}_2$  gewonnen werden; letzteres entsteht bei der Oxydation des Tribromphenolbroms mit rauchender  $\text{HNO}_3$ . Während I bei der Nitrierung *2,5-Dibromchinon* lieferte, verläuft die Nitrierung des *2,6-Dibromhydrochinondimethyläthers* völlig normal; die Methoxylgruppen bleiben intakt, unter Eintritt zweier Nitrogruppen entsteht *2,6-Dibrom-3,5-dinitrohydrochinondimethyläther*.

Versuche: *2,5-Dibromhydrochinon*, aus Hydrochinon u. 2 Moll. Br in Eg.-Lsg. bzw. -Suspension, die sich beim Abkühlen abscheidenden Krystalle werden nach 32 Stdn. abgesaugt, F. 184—186° aus verd. A. — *1,4-Dimethoxy-2,5-dibrombenzol* (I), aus vorigem mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg., nadelförmige Krystalle aus A. u. dann aus Eg., F. 142°, vor ident. mit dem nach HABERMANN dargestellten Prod.; es folgen die genauen kristallograph. Messungen der nach beiden Vers. gewonnenen Prodd. — Die Entmethylierung des Äthers von HABERMANN mit Eg. u. rauchender HBr ergab das gleiche *2,5-Dibromhydrochinon* wie I; beide ergaben dasselbe *Benzoat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$ , weiße faserige Nadeln, F. 216°. — *2,5-Dibromchinon*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ , aus I durch Einw. von rauchender  $\text{HNO}_3$  (Eiskühlung, einige Min. stehen lassen) u. Eingießen in k. W., gelbe, glänzende Krystalle aus A., F. 188—189°. — *Tribromhydrochinon*, aus Hydrochinon u. 3 Moll. Br in Eg.-Lsg., Absaugen nach 8—10 Tagen (Tetrabromhydrochinon) u. Fällung aus dem Filtrat durch Zusatz von W., weiße, seidenglänzende Nadeln aus Chlf., F. 135°. — *Dimethyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}_2$ , feine weiße Nadeln aus A., F. 101—103°. — *Bromanil*, aus vorigem durch Behandlung mit rauchender  $\text{HNO}_3$ , gelbe, goldglänzende Blättchen aus A., F. gegen 300°;  $a:b:c = 1,3904:1:2,8895$ ,  $\beta = 102^\circ 03\frac{1}{2}'$ . — *Tribromchinon*, aus vorigem durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$ , dünne gelbe Blättchen; folgen kristallograph. Angaben. — *Hydrochinonmonomethyläther*, aus Hydrochinon ( $\frac{1}{2}$  Mol.) u. Dimethylsulfat (1 Mol.) in Ggw. von Alkali, farbloses Öl, Kp. 242—250°, welches erstarrt; die Bromierung ergab ein schlecht kristallisierendes Prod., das nach der Behandlung mit Dimethylsulfat I ergab. — *2,6-Dibromchinon*, aus Phenol durch Bromierung über das Tribromphenolbrom, Entfernung von Tribromphenol durch 0,1% ig. Alkali u. Behandlung des Phenolbroms mit rauchender  $\text{HNO}_3$  unter Kühlung, F. 131° aus A.,  $a:b:c = 0,5977:1:3,4703$ , Krystallklasse rhomb.-pyramidal. — *2,6-Dibromhydrochinon*, aus vorigem durch Red. mit  $\text{SO}_2$ . — *Dimethyläther*, F. 56° aus verd. A., kristallograph. Angaben. — *2,6-Dibrom-3,5-dinitrohydrochinondimethyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6$ , aus vorigem durch Behandlung mit rauchender  $\text{HNO}_3$  unter Eiskühlung, lichtgelbe Krystalle aus wenig A., F. 150—152°, Ausbeute fast theoret., folgen die kristallograph. Angaben; ist nicht mit dem *2,6-Dibromhydrochinondimethyläther* isomorph. (Monatshefte f. Chemie 45. 573—88.) ZANDER.

Moritz Kohn und Georg Löff, *Zur Kenntnis der Brom- und der Bromnitroresorcine*. 8. Mitt. über Bromphenole. (7. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Dem von ZEHENTER (Monatshefte f. Chemie 8. 296 [1887]) durch direkte Bromierung des Resorcins dargestellten Dibromresorcin vom F. 110—112° kommt die Konst. des *4,6-Dibrom-1,3-dioxybenzols* zu. Durch Methylierung entsteht aus diesem der von HÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1041 [1878]) durch Bromierung des Resorcindimethyläthers erhaltene Dibromresorcindimethyläther vom F. 137—138° (TIEMANN u. PARRISIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 2365 [1880]) geben F. 141° an), dessen Konst. bisher nicht festgestellt worden ist; nach der angegebenen B. kommt diesem die Konst. des *4,6-Dibrom-1,3-dimethoxybenzols* zu. Die weitere Einw. von Br auf den Äther von HÖNIG verläuft nur langsam unter B. des Tribromresorcindimethyläthers; das Br-Atom kann nur in Stellung 2 eingetreten sein. Der so erhaltene *2,4,6-Tribromresorcin-*

*dimethyläther* hatte F. 60—61°, während TORREY u. HUNTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 203; C. 1911. I. 810) für ihr aus dem Ag-Salz des Tribromresorcinmonomethyläthers mit Jodmethyl erhaltenes Prod. F. 68—69° angaben. Die Konst. des Dimethyläthers wird jedoch durch die Entmethylierung bewiesen, die zum 2,4,6-Tribromresorcin führte. Die Methylierung des letzteren, die nur geringe Ausbeuten gab (Schwarzfärbung der Lsgg.), ergab einen Dimethyläther vom F. 62°, der mit dem aus dem Äther von HÖNIG erhaltenen Bromierungsprod. ident. war. Eine brauchbare Darst. für den Tribromresorcindimethyläther ergab die Methylierung des 2,4,6-Tribromresorcin-1-monomethyläthers (vgl. BENEDIKT, Monatshefte f. Chemie 1. 368 [1880]), wobei der Dimethyläther in guter Ausbeute erhalten wurde, F. 69°, wie TORREY u. HUNTER (l. c.) angeben. — Bei der Einw. von Alkalinitrit in Eg. auf den 2,4,6-Tribromresorcin-1-monomethyläther erfolgt Austausch eines Halogenatoms gegen die Nitrogruppe; es wird jedoch nicht ein zur Methoxygruppe o-ständiges Br eliminiert wie bei anderen Halogenphenolen (vgl. THIELE u. EICHWEDE, LIEBIGS Ann. 311. 363; C. 1900. II. 373 u. ZINCKE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 561; C. 1900. II. 435), sondern das zur Methoxygruppe p-ständige Br-Atom unter B. des 2,6-Dibrom-4-nitroresorcin-1-monomethyläthers, welcher bei der Entmethylierung in 2,6-Dibrom-4-nitroresorcin übergeht. Die Einw. von Alkalinitrit verläuft hier also in demselben Sinne wie beim 2,4,6-Tribromresorcin, aus welchem DAHMER (LIEBIGS Ann. 333. 360; C. 1904. II. 1115) ein Dibromnitroresorcin erhielt, dem die Konst. des 2,6-Dibrom-4-nitro-1,3-dioxybenzols zukommen muß, da das zweite mögliche Prod., das 4,6-Dibrom-2-nitro-1,3-dioxybenzol, bereits von WESELSKY u. BENEDIKT (Monatshefte f. Chemie 1. 886 [1880]) dargestellt worden ist.

Versuche. 4,6-Dibromresorcin, aus Resorcin in CCl<sub>4</sub>-Lsg. u. etwas weniger als 2 Moll. Br unter Kühlung, Zusatz von etwas W. zur Absorption des HBr, F. 110—112° aus W. — *Dimethyläther*, aus vorigem mit Dimethylsulfat u. Kali, weiß, F. 138° aus A.; war mit dem Dibromresorcindimethyläther, der nach HÖNIG (l. c.) durch Bromierung des Resorcindimethyläthers dargestellt wurde, ident. — 2,4,6-Tribromresorcindimethyläther, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, a) aus 4,6-Dibromresorcindimethyläther durch Bromierung, F. 60—61° (nicht ganz rein erhalten); Beweis der Konst. durch Entmethylierung mit Eg. u. rauchender HBr (1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzen) zum 2,4,6-Tribromresorcin, F. 111°; b) aus 2,4,6-Tribromresorcin durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. 20%ig. KOH, nachdem vorher etwas Na-Hydro-sulfit zugesetzt wurde, um sonst auftretende Schwärzungen zu vermeiden, weiße, grobe Krystallnadeln aus A., F. 62° (Misch-F. mit dem vorigen Präparat 61°), Ausbeute sehr gering; c) aus 2,4,6-Tribromresorcinmonomethyläther (diesen aus Resorcinmonomethyläther durch Bromierung in Eg. u. Umkrystallisation aus A.) durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. KOH, glitzernde, weiße Nadeln aus A., F. 69° (vgl. TORREY u. HUNTER, l. c.). — 2,6-Dibrom-4-nitroresorcin-1-monomethyläther (3-Oxy-1-methoxy-2,6-dibrom-4-nitrobenzol), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>, aus 2,4,6-Tribromresorcinmonomethyläther in Eg.-Lsg. u. der gleichen Gewichtsmenge festem KNO<sub>3</sub> (über Nacht stehen lassen) u. Eingießen in W., intensiv gelbe, prismat. Nadeln aus A., F. 122°. K- u. Na-Salz, gelb, wl.; Ag-Salz, rot, wl. — 2,6-Dibrom-4-nitroresorcin, aus vorigem durch Entmethylierung mit Eg. u. rauchender HBr (D. 1,78) (1¼ Stdn. zum Sieden erhitzen) u. Eingießen in W., braune Nadeln aus CCl<sub>4</sub>, F. 146°. (Monatshefte f. Chemie 45. 589—95.)

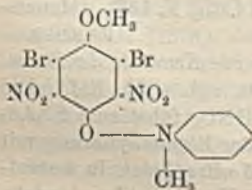
ZANDER.

Moritz Kohn und Salomea Straßmann, Ein Beitrag zur Kenntnis der Brom- und Bromnitrophenole. 9. Mitt. über Bromphenole. (8. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Nitrierung des 2,3,4,6-Tetrabromanisols mit k., rauchender HNO<sub>3</sub> führt zum 2,3,4,6-Tetrabrom-5-nitroanisol, das sofort krystallin. ausfällt; bei der Entmethylierung mit Eg. u. rauchender HBr ergibt letzteres das 2,3,4,6-Tetrabrom-5-nitrophenol. In wesentlich anderer Richtung verläuft die Nitrierung des 2,3,4,6-Tetrabromphenylacetats,

welche zum 2,3,6-Tribrom-5-nitrochinon führte. Das 2,4,6-Tribromanisol ist durch Nitrierung leicht in 2,4,6-Tribrom-3-nitroanisol überführbar; durch Einw. eines Gemisches von rauchender  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelingt die Einführung einer zweiten Nitrogruppe, wobei in guter Ausbeute 2,4,6-Tribrom-3,5-dinitroanisol erhalten wird, dessen Entmethylierung zum 2,4,6-Tribrom-3,5-dinitrophenol führt. — *m*-Bromphenol liefert bei der Einw. von 2 Moll. Br in Eg.-Lsg. ein Tribromphenol, dem wahrscheinlich die Konst. des 3,4,6-Tribromphenols zuzuteilen ist; die zweite in Frage kommende Konst. wäre 2,3,4-Tribromphenol. Die Methylierung dieses Prod. ergab 3,4,6- (oder 2,3,4)-Tribromanisol, das bei der Nitrierung 3,4,6-Tribrom-2-nitroanisol (oder 2,3,4-Tribrom-6-nitroanisol) ergab; die Wahrscheinlichkeit der angegebenen Konst. ergab sich aus der Entmethylierung des Tribromnitroanisols, wobei ein Tribromnitrophenol mit zum Hydroxyl o-ständiger Nitrogruppe erhalten wurde.

Versuche. 2,3,4,6-Tetrabrom-5-nitroanisol,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{NBr}_4$ , aus 2,3,4,6-Tetrabromanisol durch Nitrierung mit rauchender  $\text{HNO}_3$  unter Kühlung u. Zusatz von W., nachdem alles in Lsg. gegangen ist, kleine Nadelchen aus A., F.  $122^\circ$ . — 2,3,4,6-Tetrabrom-5-nitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{NBr}_4$ , aus vorigem durch Entmethylierung mit Eg. u. rauchender HBr (1 Stde. unter Rückfluß erhitzen) u. Eingießen in W., silberglänzende Schuppen aus verd. A., F.  $162^\circ$ . — Tribromnitro-*p*-benzochinon,  $\text{C}_{10}\text{O}_4\text{NBr}_3$ , aus Tetrabromphenylacetat (dieses aus Tetrabromphenol u. Acetanhydrid, weiße Krystalle aus verd. A., F.  $105^\circ$ ) durch Einw. eines Gemisches von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. rauchender  $\text{HNO}_3$  u. Eingießen in W., Krystalle aus Chlf., F.  $285^\circ$ . — 2,4,6-Tribrom-3,5-dinitroanisol,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_3$ , aus 2,4,6-Tribromanisol durch Nitrierung mit einem Gemisch von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. rauchender  $\text{HNO}_3$  (einige Stdn. stehen lassen) u. Eingießen in W., weiße, prismat. Nadeln aus verd. A., F.  $148^\circ$ . — 2,4,6-Tribrom-3,5-dinitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_3$ , aus vorigem durch Entmethylierung mit Eg. u. rauchender HBr, F.  $196^\circ$ . — Tribromphenol, aus *m*-Bromphenol durch Bromierung in Eg. unter Kühlung (einige Zeit stehen lassen) u. Eingießen in W., F.  $78^\circ$  aus Eg. — Tribromanisol (1-Methoxy-3,4,6 [oder 2,3,4]-tribrombenzol),  $\text{C}_7\text{H}_6\text{OBr}_3$ , aus vorigem mit Dimethylsulfat u. Kali u. fraktionierter Dest. des Reaktionsprod. (Kp.  $290-300^\circ$ ), blättrige Krystalle aus verd. A., F.  $67^\circ$ . — Tribromnitroanisol (1-Methoxy-3,4,6-tribrom-2-nitrobenzol oder 1-Methoxy-2,3,4-tribrom-6-nitrobenzol),  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{NBr}_3$ , aus vorigem durch Einw. von k. rauchender  $\text{HNO}_3$  u. Eingießen in W., fast farblose Nadeln aus verd. A., F.  $105^\circ$ . (Monatshefte f. Chemie 45. 597—603.) ZANDER.

**Moritz Kohn und Richard Marberger, Über Chlornitroäther und Bromnitroäther des Hydrochinons, sowie des Toluhydrochinons und die Beweglichkeit der Halogenatome in denselben.** 10. Mitt. über Bromphenole. (9. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Verss. zur Entmethylierung des 2,6-Dibrom-3,5-dinitrohydrochinondimethyläthers (I) mit Eg. u. rauchender HBr waren ohne Erfolg; unter Abspaltung von elementarem Br erfolgte offenbar Red. der Nitrogruppen. I addiert Pyridin bei der Siedetemp. des letzteren; das Reaktionsprod. ist in W. vollständig l., beim Ansäuern entsteht eine gelbe Fällung von 2,6-Dibrom-3,5-dinitrohydrochinon-1-monomethyläther, welcher ein rotes, in W. wl. K-Salz u. ein orangerotes, leichter l. Ag-Salz gibt; letzteres ergibt mit Jodmethyl wieder I. Die Einw. des Pyridins auf I vollzieht sich demnach in der Weise, daß durch direkte Addition das *N*-Methylpyridiniumsalz des 2,6-Dibrom-3,5-dinitrohydrochinon-1-monomethyläthers von nebensteh. Konst. entsteht. — Der 2,6-Dichlor-3,5-dinitrohydrochinondimethyläther (II) wurde a) durch Red. des *m*-Dichlorechinons von KEHRMANN u. TISLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 40. 480 [1889]) u. Methylierung des Reduktionsprod., b) durch Nitrierung des 2,6-Dichlorhydrochinondimethyläthers dargestellt. Durch Behandlung mit Pyridin erfolgt auch hier Entmethy-



lierung der zwischen den beiden Nitrogruppen stehenden Methoxylgruppe unter B. des *2,6-Dichlor-3,5-dinitrohydrochinon-1-monomethyläthers*. — Zur Darst. des *Dinitro-bromtoluhydrochinonmonomethyläthers* (1-Methoxy-4-oxy-2-methyl-3,5-dinitro-6-brombenzol) (IV) diente o-Kresol als Ausgangsmaterial. Durch Bromierung wurde letzteres in *1-Methyl-2-oxy-3,5-dibrombenzol* umgewandelt u. dieses durch Oxydation mit Chromsäure in *Bromtoluchinon* (vgl. KEHRMANN, MUSZMANN u. FACCHINETTI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2023; C. 1916. I. 94) übergeführt. Mit SO<sub>2</sub> entstand hieraus *2-Methyl-6-bromhydrochinon*, das mit Dimethylsulfat in den Dimethyläther übergeführt wurde. Letzterer wurde zum *6-Brom-2-methyl-3,5-dinitrohydrochinon-dimethyläther* (III) nitriert u. dieser durch Behandlung mit Pyridin über das *N-Methylpyridiniumsalz des Bromdinitrotoluhydrochinonmonomethyläthers* in IV übergeführt. — Zur Unters. der Beweglichkeit der Halogenatome in I, II u. III wurden diese Äther mit Anilin umgesetzt. Bei Wasserbadtemp. erfolgte schon reichliche Entw. von Halogenwasserstoff, doch konnten hier keine einheitlichen Reaktionsprodd. gefaßt werden. Bei der Siedetemp. des Anilins ergaben I u. II dieselbe dunkelrote Verb., den *2,6-Dianilino-3,5-dinitrohydrochinon-1-monomethyläther*. III ergab bei der gleichen Behandlung den *2-Methyl-3,5-dinitro-6-anilinohydrochinon-1-monomethyläther*.

Versuche. *2,6-Dichlor-3,5-dinitrohydrochinondimethyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (II), aus *2,6-Dichlorchinon* durch Red. mit SO<sub>2</sub> zu *2,6-Dichlorhydrochinon*, Methylierung des letzteren zum Dimethyläther, Nitrierung des Äthers mit rauchender HNO<sub>3</sub> unter Eiskühlung, weiße Krystalle aus A., F. 121—123°; monoklin, a : b : c = 0,98746 : 1 : 1,75961, β = 90° 42' 44"; zweite Modifikation (aus A. + Aceton), rhomb., a : b : c = 0,89446 : 1 : 1,61190. — *2,6-Dichlor-3,5-dinitrohydrochinon-1-monomethyläther*, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus II durch Köchen mit Pyridin (ca. 20 Min.), bis das Reaktionsprod. vollständig l. in W. ist, aus der wss. Lsg. wird mit 20%ig. KOH das rote K-Salz krystallin. gefällt u. durch 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegt, lange schwefelgelbe Krystalle aus CCl<sub>4</sub> u. danach aus Bzl. + PAc., F. 97°; monoklin, anscheinend prismat., a : b : c = 1,12679 : 1 : 0,90567, β = 93° 59,5'. — *2-Methyl-6-brom-3,5-dinitrohydrochinondimethyläther*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br (III), aus *Bromtoluchinon* (F. 93,5°) durch Red. mit SO<sub>2</sub> zum *3-Bromtoluhydrochinon* (*2-Methyl-6-bromhydrochinon*), Methylierung des letzteren mit Dimethylsulfat u. KOH zum Dimethyläther u. Nitrierung desselben mit rauchender HNO<sub>3</sub> unter Eiskühlung, weiße, glänzende, faserige Krystalle aus A., F. 124—126°. — *1-Methoxy-4-oxy-2-methyl-3,5-dinitro-6-brombenzol*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br (IV), aus III durch Behandlung mit sd. Pyridin, Reinigung über das rote K-Salz, F. 86°, aus CCl<sub>4</sub>, lichtgelb. — *2,6-Dibrom-3,5-dinitrohydrochinon-1-monomethyläther*, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus dem Dimethyläther (I) durch Entmethylierung mit sd. Pyridin, schwefelgelbe, säulenförmige Krystalle aus CCl<sub>4</sub>, F. 135 bis 137°; die Methylierung des Ag-Salzes mit Jodmethyl ergab wieder I. — *2,6-Dianilino-3,5-dinitrohydrochinon-1-monomethyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus I sowohl als auch aus II durch Behandlung mit sd. Anilin (bei Einsetzen der Rk. Flamme ausdrehen), Eingießen in W. u. Ansäuern mit konz. HCl, dunkelrote, seidig glänzende, faserige M., F. 181° (Zers.). — *2-Methyl-3,5-dinitro-6-anilinohydrochinon-1-monomethyläther*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus III durch Erhitzen mit Anilin bis zum Sieden, Eingießen in W. u. Ansäuern mit konz. HCl, dunkelrote, glänzende, blätterige Krystalle aus CCl<sub>4</sub> oder Bzl. + PAc., F. 138—139° (Zers.). (Monatshefte f. Chemie 45. 649 bis 662.)

ZANDER.

Moritz Kohn und Sara Grün, *Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers und des Nitrohydrochinondimethyläthers*. 11. Mitt. über *Bromphenole*. (10. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu der Bromierung des *Hydrochinonmonomethyläthers* in essigsaurer Lsg. (vgl. KOHN u. GUTTMANN, S. 2263; 7. Mitt. viertvorst. Ref.) erhält man bei der direkten Bromierung oder bei der Bromierung in CCl<sub>4</sub> mit

drei Moll. Br einen *Tribromhydrochinonmonomethyläther* (I), dem offenbar die Konst. des 1-Methoxy-4-oxy-2,3,5-tribrombenzols zukommt. Durch Methylierung erhält man aus diesem den Dimethyläther, der mit dem aus Tribromhydrochinon durch Methylierung erhaltenen Prod. übereinstimmt. Eine Bestätigung der für I angenommenen Konst. ergab das Verh. von I gegen HNO<sub>3</sub> in Eg., wobei Austausch eines o-ständigen Br-Atoms gegen eine Nitrogruppe erfolgte; für das Reaktionsprod. kamen zwei Formeln in Frage, zwischen denen noch nicht entschieden worden ist: 3-Nitro-2,5-dibromhydrochinon-1-monomethyläther u. 5-Nitro-2,3-dibromhydrochinon-1-monomethyläther. — Ferner wurde das Verh. des *Nitrohydrochinondimethyläthers* gegen Br untersucht; bei der direkten Bromierung ohne Lösungsm. entsteht (unter Elimination der Nitrogruppe) der *Tetrabromhydrochinondimethyläther*, F. 191—192°, der auch aus Bromanil durch Red. zu Tetrabromhydrochinon u. Methylierung des letzteren erhalten wurde.

Versuche. *2,3,5-Tribromhydrochinon-1-monomethyläther*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> (I), aus Hydrochinonmonomethyläther durch Verreiben mit überschüssigem Br oder Versetzen mit 3 Moll. Br in CCl<sub>4</sub>-Lsg., schneeweiße, lange Nadeln aus Eg., F. 145°. — *Tribromhydrochinondimethyläther*, aus I u. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. (Schütteln) F. 101—102° aus A. — *Nitrodibromhydrochinonmonomethyläther* (3-Nitro-2,5-dibromhydrochinon-1-monomethyläther oder 5-Nitro-2,3-dibromhydrochinon-1-monomethyläther), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>, aus I u. KNO<sub>3</sub> in Eg.-Lsg. (3 Stdn. unter zeitweisigem Schütteln stehen lassen) u. Eingießen in W., längliche Prismen aus Eg., F. 170° (Zers.), liefert mit NH<sub>3</sub> u. Alkalien rote Salze u. ein dunkelpurpurotes Ag-Salz. — *Tetrabromhydrochinondimethyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, aus Nitrohydrochinondimethyläther durch Übergießen mit Br, weiße, glänzende, prismat. Krystalle, F. 190—191°; daneben entsteht ein gelber Körper, der in Alkalien l. war u. dadurch leicht abgetrennt werden konnte, da der Dimethyläther in verd. Alkalien unl. ist. Bestätigt wurde die Konst. des Äthers vom F. 190—191° durch die Darst. aus Bromanil, das mit Eg. u. rauchender HBr nach SARAUF (LIEBIGS Ann. 209. 122 [1881]) in Tetrabromhydrochinon übergeführt wurde; das Verf. von SARAUF wurde dadurch abgeändert, daß zur Entfernung des abgespaltenen Br etwas SO<sub>2</sub> zugesetzt wurde, um die Rückbildung von Bromanil durch das freie Br zu vermeiden. Durch Methylierung des Reaktionsprod., des Tetrabromhydrochinons, wurde derselbe Dimethyläther vom F. 190—191° wie aus dem Nitrohydrochinondimethyläther erhalten. (Monatshefte f. Chemie 45. 663—67. Wien, Handelsakad.)

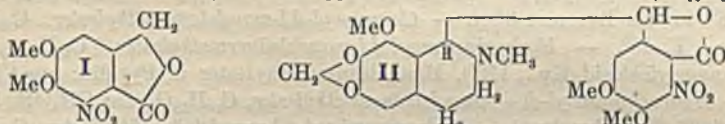
ZANDER.

Oscar L. Brady und Gerald Bishop, *Isomerie der Oxime*. XXII. Die Konfiguration von Aldoximen. (XXI. vgl. BRADY u. KLEIN, S. 288.) Von den beiden isomeren *2-Chlor-5-nitrobenzaldoximen* gibt die *anti*-Form (nach HANTZSCH) bei der Hydrolyse mit 0,25-n. NaOH 4 Stdn. bei 50° kein ionisiertes Cl, die *syn*-Form analog nach 1 Std. 27%, nach 4 Stdn. 53% des Cl in ionisierter Form. Beim Kochen mit n. NaOH verändert sich die *anti*-Form kaum, während die *syn*-Form quantitativ *5-Nitrosalicylsäurenitril* liefert. Vff. werten diese Resultate theoret. aus. Die Oximierung von *2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd* liefert *α-2-Chlor-5-nitrobenzaldoxim*, als *α-Acetyl-2-chlor-5-nitrobenzaldoxim*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl aus verd. A. F. 110° analysiert. Das *α*-Oxim liefert mit sehr konz. HCl behandelt *β-2-Chlor-5-nitrobenzaldoxim*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl aus Bzl., F. 176°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1357—62. London, Univ.) TAUBE.

Inanendra Nath Rây und Robert Robinson, *Die Nitrierung des m-Mekonins*. Ebenso wie die Nitrierung des *Bromnitroveratrols* verläuft auch die des *m-Mekonins* den Substitutionsregeln widersprechend. Es entstehen in beiden Fällen *6-Nitroderiv.* Vff. leiten ab, daß diese Ergebnisse jedoch im Einklang stehen mit der Elektronentheorie der Valenz u. folgern daraus weiter, daß das *6-Nitro-m-mekonin* (I) besonders leicht Kondensationen eingeht. In der Tat reagiert es leicht mit *Cotarnin* unter B. von *Anhydrocotarnin-6-nitro-4,5-dimethoxyphthalid* (II). Die Darst. von



*m*-Mekonin wurde verbessert. 50 g Veratrumsäure in 250 ccm h. Eg. werden mit 260 ccm konz. HCl u. 60 ccm 40%ig. CH<sub>2</sub>O. 12 Stdn. auf 100° erhitzt, durch vorsichtiges Verd. mit W. erst teerige Nebenprodd., dann mit viel W. u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das *m*-Mekonin abgeschieden. Aus verd. A. 30 g vom F. 155°. — Daraus mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) bei 0° 6-Nitro-4,5-dimethoxyphthalid = 6-Nitro-*m*-mekonin, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N (I),



aus Eg. Nadeln vom F. 183—184°, wl. in h. A., verhält sich wie ein Lacton. Gibt nicht wie Nitromekonin mit sd. Alkalien intensive Färbungen. — *Anhydrokotarnin-6-nitro-4,5-dimethoxyphthalid*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (II), aus den Komponenten in sd. A. Aus Toluol + A. rechteckige Platten vom F. 200° (Zers.). Es ist gegen h. verd. HCl beständig, wird aber von sd. Essigsäure allmählich in Kotarniniumacetat u. Nitromekonin gespalten. — 6-Amino-4,5-dimethoxyphthalid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, durch Red. von I mit SnCl<sub>2</sub> + HCl bei 100°. Aus verd. A. faserige Nadeln vom F. 158°, l. in konz. HCl, wird aber mit W. wieder gefüllt. Gibt mit β-Naphthol eine rote Diazoverb. — Daraus wie üblich, 6-Brom-4,5-dimethoxyphthalid, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br, aus W. + wenig A. prismat. Nadeln vom F. 223°. — Das gleiche Prod. wurde aus 2-Amino-*veratrumsäure* über 2-Brom-*veratrumsäure*, aus verd. Essigsäure Krystalle vom F. 200°, u. Umsetzung derselben mit CH<sub>2</sub>O in Eg. u. konz. HCl 10 Stdn. bei 100° erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1618—23. Manchester, Univ.) OHLÉ.

Karl Freudenberg und Laura Markert, *Die Konfiguration der Mandelsäure. 6. Mitt. über sterische Reihen.* (5. vgl. FREUDENBERG u. HUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 148; C. 1925. I. 948.) Da Vergleiche opt. Werte sehr bedenklich sind, wenn der Einfluß des Lösungsm. nicht ausgeschaltet wird (vgl. FREUDENBERG u. RHINO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1547; C. 1924. II. 2027), wurden weitere Belege für die Konfiguration der aus Amygdalin stammenden Mandelsäure als *d*(-)-Mandelsäure beigebracht u. die früheren (vgl. FREUDENBERG, BRAUNS u. SIEGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 193; C. 1923. I. 827) Feststellungen bestätigt. — Ein Vergleich der molekularen Drehung bei gelbem Hg-Licht  $[M]_{578}^{20}$  der Benzoyl-, Acetyl-, Hydrocinnamoyl-, Toluol-*p*-sulfonyl- u. freien Hydroxyverb. der Methyl- u. Äthylester u. Amide der *d*(-)-Mandelsäure, *d*(-)-Hexahydromandelsäure u. *d*(-)-Milchsäure (vgl. Tab. im Original) bringt eine Bestätigung des Satzes, daß analoge Verb. gleicher Konfiguration gleichen Veränderungen unterworfen, eine entsprechende Verschiebung ihrer Drehung erleiden. Die Grenzen dieses Verf. der Konfigurationsbest. geben sich zu erkennen bei den OH-haltigen Verb., die nicht ohne weiteres mit den Estern verglichen werden dürfen. — Auch die Resultate von WOOD u. COMLEY (Journ. Chem. Soc. London 125. 2630; C. 1925. I. 839) über Hexahydromandelsäure u. Milchsäure zeigen, daß die links-Hexahydromandelsäure mit der *d*(-)-Milchsäure übereinstimmt u. also mitsamt der Mandelsäure aus Amygdalin der *d*-Reihe angehört.

Versuche. Zur Messung der Rotationsdispersion diente Licht von 434, 546, 578 u. 637  $\mu$ . Die Resultate sind in einer Tab. im Orig. zusammengestellt. — *d*(-)-Mandelsäure, aus Amygdalin mit HCl (D. 1,19) auf dem Wasserbade; aus Bzl.;  $[\alpha]_{578}^{20} = -153^{\circ}$  (in 4%ig. wss. Lsg.). — *d*(-)-Mandelsäuremethylester, aus Bzl. + Lg. (3:1), F. 58°;  $[M]_{578} = -293$  bis  $-285^{\circ}$  (in Acetylentetrachlorid, bei verschiedenen Konz.). — *d*(-)-Mandelsäureäthylester, Kp.<sub>18</sub> 137°; aus CH<sub>3</sub>OH, F. 34°;  $[M]_{578} = -234^{\circ}$  (überschmolzen). — Acetyl-*d*(-)-mandelsäuremethylester, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus Ester, Pyridin, Essigsäureanhydrid bei 40°; Kp.<sub>1</sub> 100°;  $[M]_{578} = -324^{\circ}$  (überschmolzen). Der i. Ester hat denselben Kp. — Acetyl-*d*(-)-mandelsäureäthylester,

$C_{19}H_{14}O_4$ , Kp.<sub>1</sub> 101°;  $[M]_{578} = -280^\circ$  (überschmolzen). — *Benzoat des d,l. u. d(-)-Mandelsäuremethylesters*,  $C_{16}H_{14}O_4$ ; aus  $CH_3OH$ , F. 76°; der akt. Ester wird nicht fest: Kp.<sub>2</sub> 165°;  $[M]_{578} = -433^\circ$ . — *Benzoyl-d(-)-mandelsäureäthylester*,  $C_{17}H_{18}O_4$ ; Kp.<sub>2</sub> 166°; desgl. die inakt. Verb.;  $[M]_{578} = -404^\circ$ . — *Cinnamoylmandelsäuremethylester*,  $C_{18}H_{18}O_4$ , aus  $CH_3OH$ , F. 81°; der akt. Ester geht bei der Dest. (Kp.<sub>2</sub> 208°) in das Racemat über. — *Cinnamoyl-d,l.-mandelsäureäthylester*,  $C_{19}H_{18}O_4$ , aus Pae., F. 59°. — *Hydrocinnamoyl-d,l.-mandelsäuremethylester*,  $C_{18}H_{18}O_4$ , aus *Hydrocinnamoylchlorid* (Kp.<sub>15</sub> 112°), Mandelsäuremethylester u. Pyridin; aus  $CH_3OH$ , F. 65°. — *Hydrocinnamoyl-d(-)-mandelsäuremethylester*,  $C_{18}H_{18}O_4$ , aus  $CH_3OH$ , F. 34°;  $[M]_{578} = 330^\circ$  (überschmolzen). — *Hydrocinnamoyl-d,l.-mandelsäureäthylester*,  $C_{19}H_{20}O_4$ , Kp.<sub>2</sub> 182°. — *Hydrocinnamoyl-d(-)-mandelsäureäthylester*,  $C_{19}H_{20}O_4$ , Kp.<sub>1</sub> 172°;  $[M]_{578} = -279^\circ$  (überschmolzen). — *d(-)-Mandelsäureamid*, aus Methylester in  $CH_3OH$  bei 0° mit  $NH_3$ ; F. 122–123°;  $[M]_{578} = -112$  bzw.  $-115^\circ$  (in Aceton, Konz. 5,04 bzw. 12,62);  $-137$ ,  $-139$ ,  $-144^\circ$  (in Pyridin-Ameisensäure 1:1. Konz. 24,22, 14,61, 4,96). — *d(-)-Hexahydromandelsäure*, F. 129° (die Bezeichnung als *l-Hexahydromandelsäure* für diese Säure von WOOD u. COMLEY l. c. läßt sich nicht aufrecht erhalten); die Drehung wurde bestimmt in Eg., A., Chlf.; in Eg. erfolgt keine Zunahme der Drehung, in absol. A. nimmt die Drehung dauernd ein wenig zu; auf lösungsm.-freie Substanz extrapoliert ergibt sich in Übereinstimmung mit den in Eg. erhaltenen Werten für  $[M]_{578} = -40,4^\circ$ . — *d(-)-Hexahydromandelsäuremethylester*,  $[\alpha]_{578}^{20} = -24,3^\circ$ ;  $[M]_{578} = -41,9^\circ$ . — *Acetyl-d(-)-hexahydromandelsäuremethylester*,  $C_{11}H_{18}O_4$ , Kp.<sub>0,5</sub> 87–88°,  $[M]_{578} = +29,7^\circ$ . — *Benzoyl-d(-)-hexahydromandelsäuremethylester*,  $C_{16}H_{20}O_4$ , Kp.<sub>0,5</sub> 127–128°;  $[M]_{578} = -38,6$ . — *Hydrocinnamoyl-d(-)-hexahydromandelsäuremethylester*,  $C_{18}H_{24}O_4$ , Kp.<sub>0,5</sub> 161–162°;  $[M]_{578} = +28,5^\circ$ . — *p-Toluolsulfonyl-d(-)-hexahydromandelsäuremethylester*,  $C_{10}H_{22}O_5S$ , Kp.<sub>0,5</sub> 187°;  $[M]_{578} = +89,8^\circ$ . — *d(-)-Hexahydromandelsäureamid*, aus W., F. 158°; wl. in Ä.;  $[M]_{578} = +75,5^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1753–60. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

**Joseph Kenyon und Harold Edward Mead Priston, Alkohole der Hydroaromatischen und Terpenreihe. IV.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchylalkohole und Ester derselben.** (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2304; C. 1925. I. 494.) Die Red. des *d-Fenchons* liefert ein Gemisch von Fenchylalkoholen, welche über das saure phthalsäure Salz u. *p*-Nitrobenzoat in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Fenchylalkohol (Kp.<sub>14</sub> 86° bzw. Kp.<sub>12</sub> 83°) getrennt werden können. Zur Aufklärung der Beziehung zwischen der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form werden eine Reihe von Estern hergestellt, in denen die Anzahl der C-Atome in der Säure geradlinig wächst, u. die opt. Eigenschaften dieser Ester untersucht. Desgleichen zur Analogie eine Reihe von Estern des *Borneols* u. *i-Borneols*. Die Kurven der spezif. Drehung der Bornylester ähneln im Aussehen denen der  $\alpha$ -Fenchylester, diejenigen der *i*-Bornylester denen der  $\beta$ -Fenchylester. Irgendwelche Regelmäßigkeiten lassen sich aus diesen Kurven nicht ableiten. Ferner weisen Vff. darauf hin, daß die übliche Formel des *i*-Borneols mit einem tertiären Alkoholhydroxyl mit der leichten Veresterung desselben nicht im Einklang steht u. schlagen für Borneol u. *i*-Borneol geometr. Isomerie vor. — Aus dem sauren *d-Fenchylphthalat*, F. 146°,  $[\alpha]_{5461} = +27,0^\circ$ , *Mg-Salz* aus verd. A. F. 290 bis 295° läßt sich mit  $Na_2CO_3$   $\alpha$ -Fenchylalkohol, F. 47°, Kp.<sub>20</sub> 94°,  $[\alpha]_{5461} = -15,0^\circ$  herstellen, *p*-Nitrobenzoat, aus A. F. 103–109°,  $[\alpha]_{5461} = -19,6^\circ$  in Bzl. u.  $-23,2^\circ$  in  $CS_2$ , *p*-Chlorbenzoat, aus A. F. 73–74°. Das gesamte Gemisch der Fenchylphthalate wird über das *Mg-Salz* (s. o.) fraktioniert u. aus dem leichter l. Teil der  $\beta$ -Fenchylalkohol als *p*-Nitrobenzoat, aus A. F. 82–83° isoliert. Daraus entsteht bei der Verseifung  $\beta$ -Fenchylalkohol, F. 3–4°, Kp.<sub>18</sub> 91°,  $[\alpha]_{5461} = -27,9^\circ$  saures  $\beta$ -Fenchylphthalat, aus Eg. F. 153°,  $[\alpha]_{5461} = +13,3^\circ$ . Die Oxydation beider Alkohole liefert *d*-Fenchon, als Oxim identifiziert. Ferner werden die Dichten,

Kpp. u. Drehungen bei verschiedenen Wellenlängen folgender Ester gegeben:  $\alpha$ -Fenchylformiat, Kp.<sub>21</sub> 97°,  $\alpha$ -Fenchylacetat, Kp.<sub>10</sub> 99°,  $\alpha$ -Fenchylpropionat, Kp.<sub>21</sub> 115°,  $\alpha$ -Fenchyl-*n*-butyrat, Kp.<sub>21</sub> 127°,  $\alpha$ -Fenchyl-*n*-valerianat, Kp.<sub>15</sub> 135°,  $\alpha$ -Fenchyl-*n*-hexoat, Kp.<sub>17</sub> 152°,  $\alpha$ -Fenchyl-*n*-heptoat, Kp.<sub>10</sub> 160°,  $\alpha$ -Fenchyl-*n*-octoat, Kp.<sub>25</sub> 176°,  $\alpha$ -Fenchyl-*n*-nonoat, Kp.<sub>16</sub> 185°,  $\alpha$ -Fenchyllaurat, Kp.<sub>14</sub> 207—209°,  $\alpha$ -Fenchylmyristat, Kp.<sub>2</sub> 190—195°. —  $\beta$ -Fenchylformiat, Kp.<sub>11</sub> 83,5°,  $\beta$ -Fenchylacetat, Kp.<sub>12</sub> 90°,  $\beta$ -Fenchylpropionat, Kp.<sub>11</sub> 102°. — *l*-Bornylformiat, Kp.<sub>14</sub> 94°, *l*-Bornylacetat, Kp.<sub>11</sub> 103°, *l*-Bornylpropionat, Kp.<sub>12</sub> 114°, *l*-Bornyl-*n*-butyrat, Kp.<sub>15</sub> 125°, *l*-Bornyl-*n*-valerianat, Kp.<sub>12</sub> 136°. — *d*-*i*-Bornylformiat, Kp.<sub>15</sub> 94°, *l*-*i*-Bornylacetat, Kp.<sub>12</sub> 117°, *d*-*i*-Bornylpropionat, Kp.<sub>16</sub> 119°, *l*-*i*-Bornyl-*n*-butyrat, Kp.<sub>14</sub> 125°, *d*-*i*-Bornyl-*n*-valerianat, Kp.<sub>14</sub> 136°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1472—87. Battersea, Polytechn.) TAUBE.

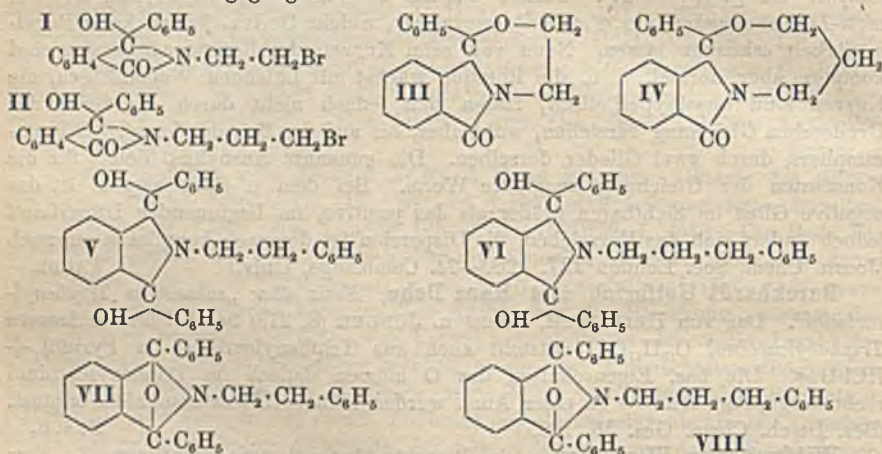
John Outram Cutter, Henry Burgess und Thomas Martin Lowry, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen. XVI. Halogenderivate des Camphers. Optische Überlagerung in den Campherreihen.* (XV. vgl. LOWRY u. CUTTER, Journ. Chem. Soc. London 127. 604; C. 1925. I. 2537.) Es wird der Einfluß eines im Campherol. durch Einführen von Halogen neu entstehenden asymm. C-Atoms auf die Drehung u. Rotationsdispersion untersucht. Für  $\alpha$ - u.  $\alpha'$ -Chlorcampher ist  $[M]_{5461} = 111,8 \pm 41,9^{\circ}$ , während das Mittel für Campher u.  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorcampher  $[M]_{5461} = 113,5^{\circ}$  ist. Desgleichen für  $\alpha$ - u.  $\alpha'$ -Bromcampher  $[M]_{5461} = 111,5 \pm 212,6^{\circ}$ , Mittel für Campher u.  $\alpha, \alpha'$ -Dibromcampher  $[M]_{5461} = 113,6^{\circ}$ .  $\alpha\beta$ - u.  $\alpha'\beta$ -Dibromcampher  $[M]_{5461} = 25,7 \pm 270^{\circ}$ , Mittel für  $\beta$ -Bromcampher u.  $\alpha, \alpha', \beta$ -Tribromcampher ca.  $[M]_{5461} = 27^{\circ}$ . Ferner werden untersucht  $\pi$ -Bromcampher,  $\alpha, \pi$ - u.  $\alpha', \pi$ -Dibromcampher u.  $\alpha, \alpha', \pi$ -Tribromcampher, welche Derivv. jedoch keine Regelmäßigkeit erkennen lassen. Neun von zehn Kurven der Rotationsdispersion sind komplex aber normal, d. h. die Rotation wächst mit fallenden Wellenlängen, die Kurven sind quasihyperbolisch, lassen sich jedoch nicht durch ein Glied der Drudeschen Gleichung darstellen, wohl aber, bis auf das Beispiel des  $\alpha', \beta$ -Dibromcamphers, durch zwei Glieder derselben. Die genannte Ausnahme liefert für die Konstanten der Gleichung imaginäre Werte. Bei dem  $\alpha'$ -Bromcampher ist das negative Glied im Sichtbaren größer als das positive, im beginnenden Ultraviolett jedoch ändert sich das Vorzeichen, die Dispersion ist demnach komplex u. anormal. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1260—74. Cambridge, Univ.) TAUBE.

Burckhardt Helferich und Hans Dehe, *Notiz über „salzsaures Triphenylcarbinol“.* Das von HELFERICH, MOOG u. JÜNGER (S. 279) beschriebene salzsaure Triphenylcarbinol  $C_{18}H_{17}OCl$  entsteht auch aus Triphenylcarbinol in Pyridin + HCl-Gas. Die bas. Eigenschaften des O müssen danach im Triphenylcarbinol recht ausgeprägt sein. — In einer Anm. werden frühere Literaturangaben ergänzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1605.) BUSCH.

Wilfred Alan Wightman, *Die Raumstruktur von cyclo-Paraffinen. I. Neue Ansichten über die Mohrsche Theorie und die Isomerie der Dekahydronaphthaline.* Vf. gibt eine Reihe von Modellen für die möglichen Isomeren des Dekahydronaphthalins u. diskutiert dieselben. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1421—24. Leeds, Univ.) TAUBE.

Edward de Barry Barnett, *Notiz über 2-Chlor-3,5-dinitrobenzamid.* 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoylchlorid, aus 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure u.  $COCl_2$ . — Gibt mit  $NH_4Cl$  in  $CCl_4$  2-Chlor-3,5-dinitrobenzamid,  $C_7H_4O_2N_3Cl$ , farblose Nadeln, aus W., F. 180°. — 2-Chlor-3,5-dinitrobenzanilid,  $C_{13}H_8O_2N_3Cl$ , schwefelgelbe Nadeln, aus Bzl., F. 177°. — 1-*l*'-Chlor-3',5'-dinitrobenzoylaminoanthrachinon,  $C_{21}H_{10}O_7N_3Cl$ , aus 1-Aminoanthrachinon in Tetrachloräthan + Säurechlorid u. Chinolin; goldgelbes kryst. Pulver, aus Nitroblz., F. 278°. — 2-*l*'-Chlor-3',5'-dinitrobenzoylaminoanthrachinon,  $C_{21}H_{10}O_7N_3Cl$ , schwachgelbe Nadeln, aus Nitroblz. u. Amylalkohol, F. 302°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1610—11. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) BUSCH.

**Moritz Kohn und Robert Lakner, Über die bei der Einwirkung des Magnesiumphenylbromids auf das  $\beta$ -Bromäthylphthalimid und das  $\gamma$ -Brompropylphthalimid entstehenden Verbindungen.** Bei der Einw. von Phenyl-MgBr auf  $\beta$ -Bromäthylphthalimid u.  $\gamma$ -Brompropylphthalimid reagieren die Imide nur mit einem Mol. Grignardverb. analog den Beobachtungen von BEIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 987. 139. 61; C. 1904. I. 1446. II. 599) u. von SACHS u. LUDWIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 385; C. 1904. I. 668), wobei die Verb. I bezw. II entstehen. I u. II addieren leicht 1 Mol. Pyridin, wobei sie in die quaternären Pyridiniumsalze übergehen. Bei der Einw. von wss. Alkalien auf I entsteht o-Benzoylbenzoesäure; II liefert mit Alkalien einen indifferenten Körper, dem die Konst. IV zuzuteilen ist. Dieselbe Verb. entsteht auch aus II durch Einw. von Na-Methylat in methylalkoh. Lsg., sowie von Na-Äthylat in äthylalkoh. Lsg.; es erfolgt also kein Austausch von Halogen gegen Alkoxy, sondern nur HBr-Abspaltung. Die Einw. von Na-Methylat u. Na-Äthylat auf I ergab eine Verb., der ebenfalls wie IV eine cycl. Konst. (III) zuzuschreiben ist. Die B. der o-Benzoylbenzoesäure durch Einw. von Alkali auf I vollzieht sich offenbar über III; III wird unter Aufnahme von 2 Moll. W. unter Abspaltung von Äthylenimin zers.; dann erfolgt Anhydrierung des Zwischenprod. — Bei der Einw. von Phenyl-MgBr auf III u. IV wurden Verb. erhalten, denen die Formeln  $C_{28}H_{23}ON$  (VII) u.  $C_{29}H_{24}ON$  (VIII) zukommen. Hier sind demnach 2 Moll. Mg-Verb. addiert u. nachher 1 Mol. W. abgespalten. Als Zwischenprod. sind die ditertiären Alkohole V u. VI anzunehmen, die unter Abspaltung von W. in VII u. VIII übergegangen sind.

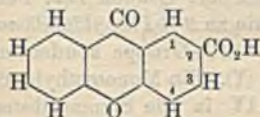


**Versuche.** 2-( $\beta$ -Bromäthyl)-3-phenyl-3-oxo-i-indolinon-(I),  $C_{16}H_{14}O_2NBr$  (I), aus N- $\beta$ -Bromäthylphthalimid u. Phenyl-MgBr in äth. Lsg., Eingießen in W. u. Zers. durch verd.  $H_2SO_4$ , dünne Nadelchen aus Bzl., F. 189—191°. — *Pyridiniumsalz*,  $C_{16}H_{14}O_2N \cdot (Br)NC_5H_5$ , aus vorigem u. Pyridin bei 120°. — *Pikrat des Pyridiniumsalzes*,  $C_{17}H_{21}O_9N_5$ , aus vorigem mit Na-Pikrat. — *Au-Doppelsalz des Pyridiniumsalzes*,  $C_{21}H_{19}O_2N_2Cl_2Au$ , aus der wss. Lsg. des mit AgCl entbromten Pyridiniumsalzes u.  $AuCl_3$ . — 2-( $\gamma$ -Brompropyl)-3-phenyl-3-oxo-i-indolinon-(II),  $C_{17}H_{16}O_2NBr$  (II), aus N- $\gamma$ -Brom-n-propylphthalimid u. Phenyl-MgBr in äth. Lsg., dünne Nadeln aus Bzl., F. 169—171°. — *Pyridiniumsalz*,  $C_{17}H_{16}O_2N \cdot (Br)NC_5H_5$ . — *Au-Doppelsalz des Pyridiniumsalzes*,  $C_{22}H_{21}O_2N_2Cl_2Au$ , aus dem mit AgCl entbromten Pyridiniumsalz. — *o-Benzoylbenzoesäure*,  $C_{14}H_{10}O_3$ , aus I durch Einw. von Kalilauge (4 Stdn. unter Rückfluß erhitzen), Ansäuern mit  $H_2SO_4$ , F. 124°. — *Verb.*  $C_{17}H_{16}O_2N$  (IV), aus II durch Einw. von Kalilauge oder Na-Alkoholat, weiße Krystalle aus verd. A., F. 126

bis 128°, kurze, dicke Prismen, monoklin-domat. (?),  $a : b : c = 1,8912 : 1 : 2,5078$ ,  $\beta = 93^\circ 21\frac{3}{4}'$ . — Verb.  $C_{18}H_{13}O_2N$  (III), aus I durch Erhitzen mit Na-Äthylat im Ölbad, F. 148°, aus A., ungefähr sechseckige Blättchen von ziemlich starker Doppelbrechung, bei langsamem Abkühlen oder Verdunsten in der Kälte erhält man rhombendodekaederähnliche Krystalle, rhomb. System,  $a : b : c = 0,95190 : 1 : 0,78311$ ,  $\alpha = 1,6256$ ,  $\beta = 1,6699$ ,  $\gamma = 1,6748$ . — Verb.  $C_{28}H_{23}ON$  (VII), aus III u. Phenyl-MgBr in äth. Lsg. (1 Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzen), Eingießen in W., Zers. der Mg-Verb. durch  $NH_4Cl$ , weiße, körnige Krystalle aus Bzl. durch Zusatz von A., F. 172°. — Verb.  $C_{29}H_{25}ON$  (VIII), aus IV u. Phenyl-MgBr, weiße Krystalle aus Bzl. durch Zusatz von A., F. 149°. (Monatshefte f. Chemie 45. 617 bis 630. Wien, Handelsakad.) ZANDER.

**Richard Anschütz, Walter Stoltenhoff und Fritz Voeller, Über zwei gemischte Anhydromonoxybenzoesäuren und ihre Umwandlung in Xanthoncarbonsäuren.** Wie die Anhydrosalicylsäure aus o-Tolylsalicylsäure (vgl. ANSCHÜTZ u. CLASSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 680; C. 1922. I. 1034) wurden entsprechend die Anhydro-o,p'- u. -o,m'-oxybenzoesäure dargestellt, die auch als Diphenyläther-o,p'- u. -o,m'-dicarbonsäure bezeichnet werden können.

Versuche. (Bearbeitet von Fritz Voeller:) O-p-Tolylsalicylsäure, aus Lg., F. 126°. Ag-Salz  $C_{14}H_{11}O_5Ag$ : weiß, lichtempfindlich. — Anhydro-o,p'-oxybenzoesäure,  $C_{14}H_{10}O_5$ , aus Acetylentetrachlorid, F. 220°; ll. in A.,  $CH_3OH$  u. sd. Eg. —  $C_{14}H_8O_5Ag_2$ . —  $C_{14}H_8O_5Ca + H_2O$ , wl. in W., verwittert an der Luft. —  $C_{14}H_8O_5Cu$ , grün, l. in viel W. — Methylester,  $C_{14}H_8O_5(CH_3)_2$ , Krystalle, aus  $CH_3OH$ , F. 72,5°. — Äthylester,  $C_{14}H_8O_5(C_2H_5)_2$ , schwach gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 229°. — Dichlorid,  $C_{12}H_6O(COCl)_2$ , Nadeln, aus Acetylentetrachlorid, F. 165°. — Diamid,  $C_{12}H_6O(CONH_2)_2$ , Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 238°. — Dianilid,  $C_{20}H_{20}O_3N_2$ , aus A., F. 215°; wl. in A., unl. in h. W. — Xanthon-2-carbonsäure,  $C_{14}H_8O_4$  (nebenst.), aus der Anhydro-o,p'-oxybenzoesäure mit konz.  $H_2SO_4$ , Acetylchlorid oder Thionylchlorid oder aus deren Chlorid mit wasserfreier Oxalsäure; aus Eg. oder Nitroblz., F. 305°. —  $C_{14}H_7O_4Ag$ . —  $(C_{14}H_7O_4)_2Ca$ , unl. in A., swl. in W. —  $(C_{14}H_7O_4)_2Cu + H_2O$ ,



grün. — Methylester,  $C_{16}H_{10}O_4$ , Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 185°. — Äthylester,  $C_{16}H_{12}O_4$ , Nadeln, aus A., F. 152°. — Xanthon-2-carbonsäurechlorid,  $C_{14}H_7O_3Cl$ , schwachgelbe Nadeln, aus Chlf., F. 173°. — Amid,  $C_{14}H_9O_3N$ , F. gegen 324° (Zers.), unl. — Anilid,  $C_{20}H_{15}O_3N$ , weiße Nadeln, aus A., F. 271°. — (Bearbeitet von Walter Stoltenhoff:) O-m-Tolylsalicylsäure, F. 95°. — Anhydro-o,m'-oxybenzoesäure,  $C_{14}H_{10}O_5$ , aus Acetylentetrachlorid, F. 215°; ll. in Eg., A.,  $CH_3OH$ , fast unl. in W., Ä. —  $C_{14}H_8O_5Ag_2$ . —  $C_{14}H_8O_5Cu$ , wl. in W. — Methylester,  $C_{16}H_{14}O_5$ , Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 92°. — Äthylester,  $C_{18}H_{18}O_5$ , Öl, Kp.<sub>15</sub> 181°; F. 44°. — Dichlorid,  $C_{12}H_6O(COCl)_2$ , aus der Säure +  $PCl_5$ . — Diamid,  $C_{14}H_{12}O_3N_2$ , Nadeln, aus Nitroblz., F. 284°. — Dianilid,  $C_{28}H_{20}O_3N_2$ , Blättchen, aus  $CH_3OH$ , F. 232°. — Xanthon-1- oder -3-carbonsäure,  $C_{14}H_8O_4$ , aus Diphenyläther-o,m'-dicarbonsäurechlorid in Acetylentetrachlorid mit Oxalsäure bei 145°; Nadeln, aus Nitroblz., F. 312°; unl. in W., Ä., wl. in sd. A. —  $C_{14}H_7O_4Ag$ . —  $(C_{14}H_7O_4)_2Cu + H_2O$ , grün. — Methylester,  $C_{15}H_{10}O_4$ , weiße Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 212°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1736—41. Bonn, Univ.) BUSCH.

**O. Seide, Über das 2-Amino-3-methylpyridin. Erwiderung an C. Räth.** Nach RÄTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 346; C. 1925. I. 1605) mit reinstem synthet.  $\beta$ -Picolin hergestelltes 2-Amino-3-methylpyridin zeigte Kp.<sub>11</sub> 102—103° (korr.), über das Pikrat gereinigt Kp.<sub>11</sub> 103° (korr.); F. 26—26,4° (mit eingesenktem Anschützthermometer). Chlorhydrat,  $C_6H_8N_2, HCl + H_2O$ , Nadeln aus A. + Ä., F. 68—75° lufttrocken. — Die B. von 6-Amino-3-methylpyridin konnte nicht beobachtet werden. — Die Base von RÄTH vom F. 103—104° scheint  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -methylpyridin zu sein;

wahrscheinlich hat er „ $\beta$ -Picolin gereinigt“ benutzt, das nur Spuren von  $\beta$ -Picolin enthält u. zum größten Teil aus  $\gamma$ -Picolin besteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1733—34. Moskau, Techn. Hochsch.) BUSCH.

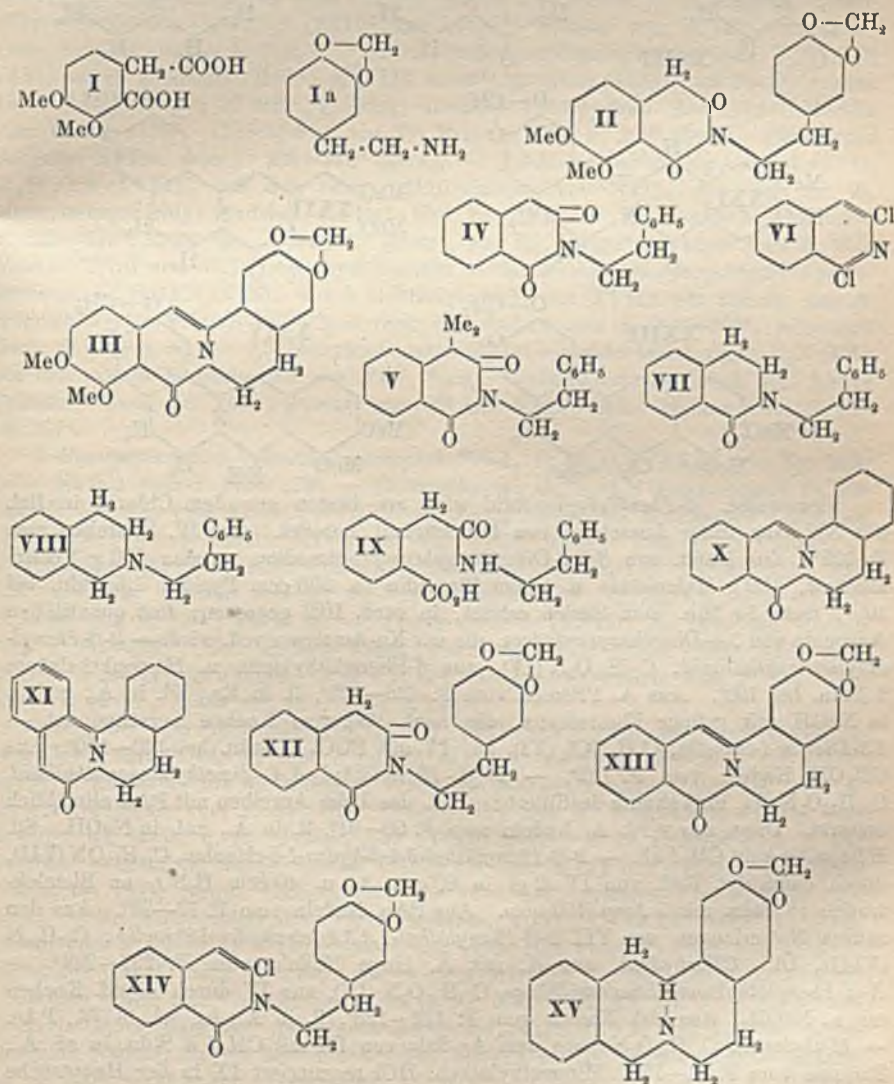
**Stephan Gambarjan**, *Benzoylperoxyd und sekundäre Amine*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4003; C. 1909. II. 1926.) Die Spaltung des Benzoylperoxyds durch sekundäre Amine verläuft auf die von Vf. früher (l. c.) am Beispiel des Diphenylamins angenommene Weise u. liefert O-Benzoylhydroxylamine (vgl. GELISSEN u. HERMANS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 766; C. 1925. I. 2553).

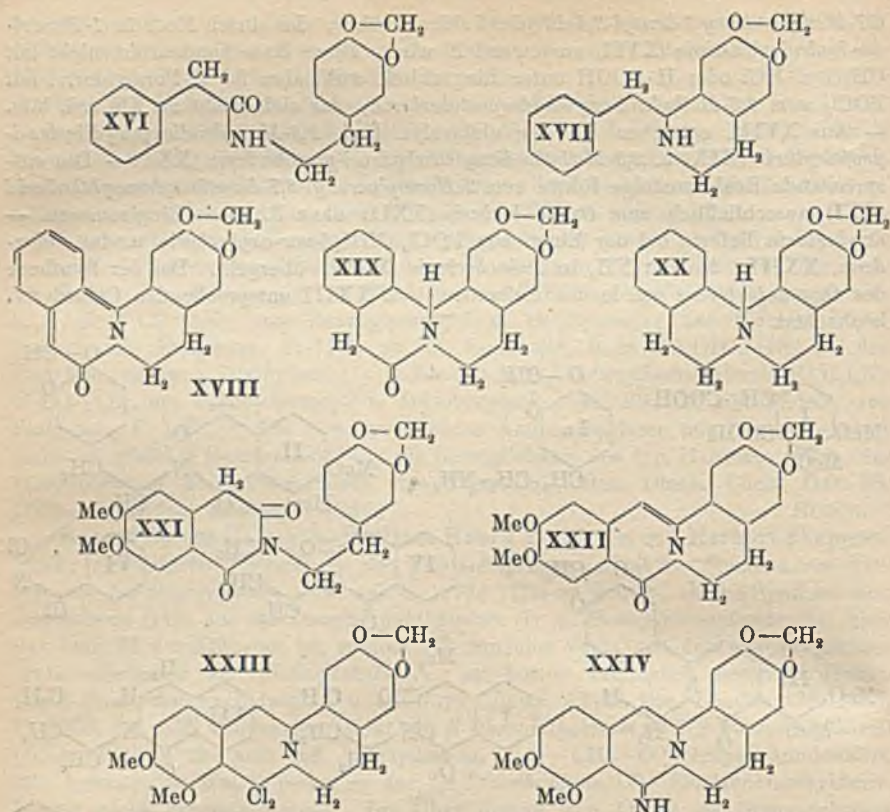
Verss.: O-Benzoyl-N-oxypiperidin,  $C_{12}H_{15}O_2N$ , aus Benzoylperoxyd u. Piperidin in Ä.; F. 62°; reduziert Feblingsche Lsg.; ll., außer in W. — Gibt bei der Red. mit Zn u. Eg. Benzoesäure u. Piperidin. — O-Benzoyl-N,N-diäthylhydroxylamin,  $(C_2H_5)_2N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Benzoylperoxyd u. Diäthylamin; das Bisulfat bildet Nadeln, aus Essigester, F. 134°, wl. in Essigester, ll. in  $CH_3OH$ . Gibt bei der Red. Benzoesäure u. Diäthylamin. — O-Benzoyl-N,N-diisobutylhydroxylamin,  $(C_4H_9)_2N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Benzoylperoxyd u. Diisobutylamin, das Bisulfat gibt Nadeln, aus Essigester, F. 123°. — Die drei untersuchten Amine reagieren mit Benzoylperoxyd nicht mit gleicher Geschwindigkeit; die Beweglichkeit des typ. H-Atoms steigt vom Diisobutylamin über Diäthylamin zum Piperidin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1775—78. Erivan, Armenien, Univ.) BUSCH.

**Robert Downs Haworth, William Henry Perkin jr. und Herbert Sheppard Pink**, *Synthetische Versuche in der i-Chinolingruppe*. Teil V. *Synthese von Verwandten des Oxyberberins*. (IV. vgl. S. 1973.) Um zu prüfen, ob die Synthese von Oxyberberin (III) aus 3,4-Dimethoxyphthalsäure (I) u. Homopiperonylamin (Ia) über das Imid II durchführbar ist, stellten Vf. zunächst Verss. mit den unsubstituierten Muttersubstanzen an. Homophthalsäure, am besten zugänglich durch Oxidation von l-Hydrindon nach INGOLD u. PIGGOTT (Journ. Chem. Soc. London 125. 1483; C. 1923. III. 762) kondensiert leicht mit  $\beta$ -Phenyläthylamin zu 2- $\beta$ -Phenyläthylhomophthalimid (IV), das sich mit Aldehyden an der  $-CH_2-CO-$ Gruppe kondensiert. Mit Jodmethyl u. NaOH liefert es das 4,4-Dimethylderiv. (V). Ein Monomethylderiv. konnte nicht erhalten werden. Die Überführung von IV in die Stammsubstanz des Oxyberberins, Oxyprotoberberin (X), durch wasserentziehende Mittel gelang nicht. Von  $POCl_3$  in sd. Toluol wird es aufgespalten zu 1,3-Dichlor-i-chinolin (VI) von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1655 [1886]). Dieses negative Ergebnis führen Vf. auf die CO-Gruppe in Stellung 1 des i-Chinolinringes zurück. Aber die Red. dieser CO-Gruppe zur  $CH_2$ -Gruppe, ohne die CO-Gruppe in Stellung 3 zu verändern, gelang nicht. Von Zn-Staub oder Na-Amalgam u. Alkali wurde IV unter milden Bedingungen nicht angegriffen, bei energischerer Einw. hydrolysiert. Durch elektrol. Red. entstehen 2- $\beta$ -Phenyläthyl-3,4-dihydro-1-i-chinolon (VII) u. 2- $\beta$ -Phenyläthyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin (VIII). VII kondensiert nicht mit Aldehyden u. schließt bei der Einw. von  $POCl_3$  nicht den Ring. Von sd. NaOH wird IV zur N- $\beta$ -Phenyläthylhomophthalamidsäure, wahrscheinlich IX, aufgespalten, deren Methyl-ester mit  $POCl_3$  kein Oxyprotoberberin (X), sondern das Ringisomere Oxy-i-protoberberin (XI) in sehr geringer Ausbeute liefert.

Besser gelingt die Ringsynthese mit den substituierten Verbb. 2-Homopiperonylhomophthalimid (XII) läßt sich zwar gleichfalls mit  $POCl_3$  nicht in eine Substanz vom Oxyberberintypus (XIII) überführen, erleidet dabei aber nicht einen Zerfall wie IV, sondern gibt 3-Chlor-2-homopiperonyl-1-i-chinolon (XIV). Der Methyl-ester der entsprechenden Phthalamidsäure (entsprechend IX) liefert dagegen mit  $POCl_3$  ein Gemisch von 2,3-Methylendioxyoxyprotoberberin (XIII) u. dem Ringisomeren XVIII. XIII läßt sich elektrol. zum 2,3-Methylendioxytetrahydroprotoberberin (XV) reduzieren, das auch auf dem folgenden Wege synthetisiert worden ist, womit seine Konst. bewiesen ist. — N-Phenylacetylhomopiperonylamin (XVI) geht mit  $POCl_3$  in

6,7-Methylenedioxy-1-benzyl-3,4-dihydro-i-chinolin über, das durch Red. in 1-Benzyl-nor-hydrohydrastinin (XVII) umgewandelt wird. Diese Base kondensiert nicht mit  $\text{CH}_2\text{O}$  u.  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}\cdot\text{COOH}$  unter Ringschluß, wohl aber ihr N-Formylderiv. mit  $\text{POCl}_3$  zum 2,3-Methylenedioxydihydroprotuberberin, das sich leicht zu XV red. läßt. — Aus XVIII entstehen bei der elektrolyt. Red. 2,3-Methylenedioxyoxydihydro-i-protuberberin (XIX) u. 2,3-Methylenedioxytetrahydro-i-protuberberin (XX). — Die entsprechende Reaktionsfolge führte vom 2-Homopiperonyl-6,7-dimethoxyhomophthalimid (XXI) ausschließlich zum Oxy- $\psi$ -berberin (XXII) ohne B. eines Ringisomeren. — Oxyberberin lieferte bei der Einw. von  $\text{POCl}_3$  Methyl-nor-oxyberberin u. das Chlorderiv. XXIII, das mit  $\text{NH}_3$  in Iminoberberin (XXIV) übergeht. Bei der Synthese des Oxy- $\psi$ -berberins wurde das Auftreten eines XXIII entsprechenden Chlorderiv. beobachtet.





Versuche.  $\beta$ -Phenylpropionamid wird am besten aus dem Chlorid in Bzl. mit  $\text{NH}_3$ -Gas unter Ausschluß von Feuchtigkeit bereitet. Aus W. Blättchen vom F. 105°. Zur Darst. von  $\beta$ -3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure wurden 100 g Veratraldehyd, 130 g Malonsäure u. 5 ccm Piperidin in 250 ccm Pyridin 1,5 Stdn. bei 100°, dann 10 Min. zum Sieden erhitzt, in verd. HCl gegossen; fast quantitative Ausbeute von 3,4-Dimethoxyzimtsäure, die mit Na-Amalgam red. wird. — 2- $\beta$ -Phenyläthylhomophthalimid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$  (IV), aus  $\beta$ -Phenyläthylamin u. Homophthalsäure 3 Stdn. bei 180°. Aus A. Prismen vom F. 128–129°, ll. in Eg., wl. in Ä., gelb l. in NaOH mit grüner Fluoreszenz, die nach längerem Kochen verschwindet. — 1,3-Dichlor-i-chinolin,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NCl}_2$  (VI), aus IV mit  $\text{POCl}_3$  3 Stdn. bei 140–150°. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln vom F. 123°. — 2- $\beta$ -Phenyläthyl-4,4-dimethylhomophthalimid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$  (V), im Vakuum destillierbares Öl, das beim Anreiben mit PAe. allmählich erstarrt. Dann aus verd. A. Nadeln vom F. 60–61°, ll. in Ä., unl. in NaOH. Sd. HJ spaltet kein  $\text{CH}_3\text{J}$  ab. — 2- $\beta$ -Phenyläthyl-3,4-dihydro-1-i-chinolon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$  (VII), durch elektrolyt. Red. von IV (2 g) in 60 ccm A. u. 40 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Bleielektroden 16 Stdn. mit 5 Amp./150 qcm. Aus PAe. Nadeln vom F. 77–78°. Aus den sauren Mutterlaugen von VII 2- $\beta$ -Phenyläthyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$  (VIII), Öl. Chlorhydrat, aus A. mit Ä. lange Nadeln vom F. 227–229°. — N- $\beta$ -Phenyläthylhomophthalamidsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$  (IX), aus IV durch 12-std. Kochen mit n. NaOH. Aus Bzl. Nadeln vom F. 122–123°, ll. in A., Ä., wl. in W., PAe. — Methylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ , aus dem Ag-Salz von IX mit  $\text{CH}_3\text{J}$  8 Stdn. in sd. Ä.; Prismen vom F. 74–75°. Mit methylalkoh. HCl regeneriert IX in der Hauptsache



IV, ohne daß sich nennenswerte Mengen an Ester bilden. — *Oxy-i-protoberberin*,  $C_{17}H_{13}ON$  (XI), schwache Base. Aus Eg. gelbe Nadeln vom F. 234°, durchweg wl., in Ä. u. Eg. mit intensiv grüner Fluorescenz.

*2-Homopiperonylphthalimid*,  $C_{18}H_{15}O_4N$  (XII), aus A. oder Eg. Nadeln vom F. 156—157°, verhält sich wie IV. — *2-Homopiperonyl-4,4-dimethylhomophthalimid*,  $C_{20}H_{19}O_4N$  (entsprechend V), aus  $CH_3OH$  lange, mattgelbe, rektanguläre Prismen vom F. 126—127°. — *2-Chlor-2-homopiperonyl-1-i-chinolon*,  $C_{19}H_{14}O_3NCl$  (XIV), aus  $CH_3OH$  kurze Nadeln vom F. 128—129°. Läßt sich mit Cu-Pulver in sd. Chinolin nicht intramolekular kondensieren. — *N-Homopiperonylhomophthalamidsäure*,  $C_{18}H_{17}O_5N$  (entsprechend IX), aus 50%ig. Essigsäure Nadeln vom F. 158—159°. — *Methylester*,  $C_{19}H_{19}O_5N$ , aus Ä. lange Nadeln vom F. 95—96°. Daraus mit methylalkoh.  $NH_3$  das Amid,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ , aus verd.  $CH_3OH$  Nadeln vom F. 216°. — *2,3-Methylendioxyoxyprotoberberin*,  $C_{18}H_{15}O_3N$  (XIII), aus  $CH_3OH$  Nadeln vom F. 180°, schwache Base, ll. in Eg., wl. in Ä., Bzl. — *2,3-Methylendioxytetrahydroprotoberberin*,  $C_{18}H_{17}O_3N$  (XV), durch elektrolyt. Red. von XIII in 40%ig. alkoh.  $H_2SO_4$  an Pb-Elektroden bei 5 Amp./150 qcm 20 Stdn., gereinigt über das Chlorhydrat. Aus  $CH_3OH$  Nadeln vom F. 128—129°. *Chlorhydrat*, aus W. Prismen vom F. 270° (Zers.). *Pikrat*, aus A. gelbe Nadeln vom F. 208—210° (Zers.). — *2,3-Methylendioxyoxy-i-protoberberin*,  $C_{18}H_{15}O_3N$  (XVIII), aus den sauren Mutterlaugen von XIII. Aus Eg. mit W. lange orangefarbige Nadeln, die bei 100° W. verlieren u. scharlachrot werden. F. 225—226°, ll. in Eg., sonst wl. *Acetat*, aus Eg. hellgelbe Nadeln vom F. 250° (Zers.). Wird von W. schnell hydrolysiert. — *2,3-Methylendioxyoxydihydro-i-protoberberin*,  $C_{18}H_{16}O_3N$  (XIX), durch elektrolyt. Red. von XVIII wie üblich, aus A. Kügelchen vom F. 196—197°, aus verd. Eg. Nadeln vom F. 203—204°, schwache Base, durchweg wl. — *2,3-Methylendioxytetrahydro-i-protoberberin*,  $C_{18}H_{17}O_3N$  (XX), aus den sauren Mutterlaugen von XIX, Sirup. *Chlorhydrat*, aus verd. HCl kleine Prismen. Zers. bei 260°. *Pikrat*, aus  $CH_3OH$  lange, gelbe Nadeln vom F. 216 bis 217°.

*2-Homopiperonyl-6,7-dimethoxyhomophthalimid*,  $C_{20}H_{19}O_6N$  (XXI), aus Eg. hellgelbe Nadeln vom F. 178—179°. — *Dimethylderiv.*,  $C_{22}H_{23}O_6N$  (entsprechend V), aus  $CH_3OH$  Prismen vom F. 151°. — *3-Chlor-2-homopiperonyl-6,7-dimethoxy-1-i-chinolon*,  $C_{20}H_{18}O_6NCl$  (entsprechend XIV), aus Eg. gelbe Nadeln vom F. 163—164°. — *N-Homopiperonyl-4,5-dimethoxyhomophthalamidsäure*,  $C_{20}H_{21}O_7N$  (entsprechend IX), aus verd. Eg. Nadeln vom F. 181—182°. *Methylester*,  $C_{21}H_{23}O_7N$ , aus  $CH_3OH$  Prismen vom F. 136°, wl. in Ä. — *Oxy-ψ-berberin* (XXII), aus verd. Eg. Nadeln vom F. 267—268°. Bei einigen Verss. wurde ein Salz seines *Dichlorderiv.* (entsprechend XXIII) gewonnen. Aus  $CH_3OH$  orangegelbe Nadeln vom F. 204—205° (Zers.), l. in W., liefert mit sd. NaOH XXII.

*Benzyl-nor-hydrohydrastinin*,  $C_{17}H_{17}O_2N$  (XVII), aus *N-Phenylacetylhomopiperonylamin* (XVI) mit  $POCl_3$  in sd. Toluol 1,5 Stdn. u. nachfolgender Red. mit alkoh.  $H_2SO_4$  u. Zn-Staub, bis die intensive blaue Fluorescenz verschwunden ist. Aus Ä. mit PAe. Prismen vom F. 64—66°. *Chlorhydrat*, aus W. rechteckige Platten vom F. 110°, wl. in W. u. A. *Pikrat*, aus  $CH_3OH$  kurze, dicke Prismen vom F. 184 bis 185°. — *Benzylhydrohydrastinin*,  $C_{18}H_{20}O_2N$ , aus XVII mit  $CH_2O$  u.  $H-COOH$  8 Stdn. bei 180°, Sirup. *Chlorhydrat*, aus verd. HCl Prismen vom F. 174—175° (Zers.). — *2,3-Methylendioxydihydroprotoberberin*,  $C_{18}H_{16}O_3N$  (XXV), aus A. gelbe Nadeln vom F. 128—129°. *Chlorhydrat*, aus verd. HCl gelbe Prismen vom F. 250°. *Pikrat* aus viel A. oder Essigester lange orangefarbige Nadeln vom F. 254—255°. — Daraus durch Red. mit Zn-Staub u.  $H_2SO_4$  XV. Aus XV mit J in Ggw. von Na-Acetat *2,3-Methylendioxyprotoberberiniumjodid*,  $C_{18}H_{14}O_3NJ$ , aus viel W. lange mattgelbe Nadeln, die bis 300° nicht schm. *Chlorid*, aus W. leuchtendgelbe Nadeln, die bis 250° nicht schm. Daraus mit sd. KOH ein Gemisch von XXV u. XIII.

— *Iminoberberin*,  $C_{20}H_{18}O_4N_2$  (XXIV), aus viel A. hellgelbe Nadeln, die bis  $280^\circ$  nicht schm., durchweg wl. Regeneriert mit sd. NaOH *Oxyberberin*. *Chlorhydrat*, aus verd. HCl orangefarbige Platten, die bis  $280^\circ$  nicht schm. Zers. sich langsam durch Feuchtigkeit. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1709—23. Oxford, DYSON PERKINS Lab.)

OHLE.

**John Augustus Goodson** und **Thomas Anderson Henry**, *Echitamin*. Vff. bestätigen für das aus der Rinde von *Alstonia* (*Echites*) *congensis* isolierte *Echitamin* die von HESSE (LIEBIGS Ann. 203. 144 [1880]) aufgestellte Bruttoformel. *Echitamin* ist ein sehr leicht hydrolysierbarer Methyl ester. Es liefert ein Nitrosoderiv. u. eine Diacetylverb. Ferner enthält es eine  $NCH_3$ -Gruppe, jedoch ist noch zweifelhaft, ob eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe vorliegt. Daher bleibt noch offen, ob 1 oder 2 freie OH-Gruppen vorhanden sind. — Das Alkaloid sowie alle seine Deriv. gibt bei der Glyoxylsäurerk. von HOPKIN u. COLE intensive Blaufärbung, woraus Vff. auf einen Indolkern schließen. Bei der Dest. des *Echitamins* mit Alkali entsteht in der Tat eine indolähnliche Base. — Ferner wurde aus der Rinde von *A. congensis* ein Lacton,  $C_9H_{14}O_8$ , isoliert, das eine freie OH-Gruppe enthält.

Versuche. Es wurden die Rinden von Pflanzen von der Goldküste, aus Nigeria u. Kamerun untersucht. Am ergiebigsten sowohl an Gesamtalkaloiden wie an *Echitamin* erwiesen sich die von der Goldküste mit 0,30—0,56% bzw. 0,18 bis 0,34%. Die Alkaloide wurden aus der Rinde mit h. A. erschöpfend ausgezogen, die mit Essigsäure versetzten u. eingeeengten Extrakte zur Entfernung von Harzen u. anderen Verunreinigungen mit Ä., dann mit Chlf. ausgeschüttelt. Aus dem wss. Anteil wurden die Alkaloide mit Alkali gefällt, mit Chlf. extrahiert, u. aus A. mit HCl das *Echitaminchlorhydrat*,  $C_{22}H_{28}O_4N_2 \cdot HCl$ , abgeschieden, beim raschen Krystallisieren aus W. lange Nadeln vom F.  $295^\circ$  (Zers.) ohne Krystallwasser,  $[\alpha]_D^{15} = -58^\circ$  (W., c = 1); beim langsamen Krystallisieren aus W. dicke Prismen vom F.  $292^\circ$  (Zers.),  $[\alpha]_D^{15} = -54,3^\circ$  (W., c = 1,028) mit 1 Mol. Krystallwasser. *Bromhydrat*. Prismen mit  $1H_2O$ , F. (lufttrocken)  $258^\circ$ , F. ( $H_2O$ -frei)  $268^\circ$  (Zers.),  $[\alpha]_D^{15} = -43,5^\circ$  (W., c = 0,804) für das Hydrat. *Jodhydrat*, aus W. lange Prismen vom F.  $267^\circ$  (Zers.), wasserfrei. *Sulfat*, ll. in W. Nadelrosetten, die sich von  $275^\circ$  zers.,  $[\alpha]_D^{15} = -51,6^\circ$  (W., c = 2,58). *Nitrat*, aus W. spitze Pyramiden mit  $2H_2O$ . Lufttrocken F.  $127^\circ$ ,  $H_2O$ -frei F.  $176^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -51,4^\circ$ . *Neutrales Oxalat*,  $(C_{22}H_{28}O_4N_2)_2 \cdot H_2C_2O_4$ , gelatinöser Nd. *Saures Oxalat*,  $C_{22}H_{28}O_4N_2 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , aus W. Nadelrosetten vom F.  $238^\circ$  (Zers.). *Pikrat*, aus verd. A. Nadelrosetten mit  $2H_2O$ . *Diacetylechitaminchlorhydrat*, in Pyridin mit Acetanhydrid bei  $100^\circ$ . Aus Äthylacetat Nadeln vom F.  $271^\circ$  (Zers.). — Das freie *Echitamin* konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Eindampfen der Chlf.-Lsg. tritt zum Schluß leicht Zers. ein. Beim Verdünnen der alkoh. Lsg. mit W. scheidet sich langsam krystallin. Material aus, das aber bereits durch Verseifung entstanden ist. Dieses *Desmethylechitamin*,  $C_{21}H_{26}O_4N_2$ , erhält man schneller durch 6-std. Erhitzen von *Echitaminchlorhydrat* mit 0,24-n. NaOH auf  $120^\circ$ . Aus 70%ig. A. Prismen oder hexagonale Platten mit  $2H_2O$ . F.  $290^\circ$  (Zers.), F. ( $H_2O$ -frei)  $268^\circ$  (Zers.). *Chlorhydrat*, aus W. Prismen vom F.  $306^\circ$  (Zers.). — Aus *Echitaminnitrat* u.  $HNO_3$  bei  $100^\circ$  entsteht unter folgendem Farbenspiel: rot  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  gelb die Base  $C_{22}H_{28}O_4N_2(NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ , aus verd. A. rote Nadelchen, zers. sich in  $H_2O$ -freiem Zustand bei  $184^\circ$ , fast unl. in W., rot l. in A., gelb in Chlf. mit roter Fluorescenz. Die saure Lsg. ist gelb u. schlägt bei der Neutralisation scharf in rot um. — *Nitrosamin des Echitamins*, aus Ä. gelbe Nadelrosetten vom F.  $157^\circ$  (Zers.). Aus den von der Darst. des rohen *Echitaminchlorhydrats* herrührenden Mutterlaugen, sowie durch Ausschütteln der Ä.- u. Chlf.-Extrakte der essigsäuren, alkoh. Rindenauszüge mit verd. HCl wurde das *Lacton*  $C_9H_{14}O_8$  gewonnen. Aus h. W. Prismen oder lange Nadeln vom F.  $74-77^\circ$  (mit

1 H<sub>2</sub>O), F. (trocken) 103°,  $[\alpha]_D^{15} = +56,4^\circ$  (trockne Substanz in W., c = 2,5), zl. in W., Chlf., wl. in Ä. Enthält keine OCH<sub>3</sub>- u.  $\text{O} > \text{CH}_2$ -Gruppe. Na-Salz der entsprechenden Säure aus wenig W. mit viel A. hygroskop. Pulver. *Monoacetylderiv.*, amorph, regeneriert bei der Verseifung das ursprüngliche Lacton. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1640—48. London, Wellcome Chem. Research Lab.) OHLE.

**James Craik und Alexander Killen Macbeth**, *Studien über Glucoside*. Teil III. *Die Synthese des Thioindicans*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 717; C. 1923. III. 154.) *3-Oxy-1-thionaphthentetracetylglucosid*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>S, aus 1-Brom-tetracetylglucose u. 3-Oxy-1-thionaphthen in Chinolin 2 Stdn. bei 105—110° in CO<sub>2</sub>-Atm. u. Reacetylierung des Reaktionsprod. nach Abtrennung unumgesetzten Oxythionaphthens. Nach wiederholtem Umlösen aus 60%ig. A., Nadeln vom F. 106°,  $[\alpha]_D = +7,4^\circ$  (Aceton). Die Substanz krystallisiert sehr schwer. Mitunter wurde sie nur in syrupösem Zustand gewonnen. — *3-Oxy-1-thionaphthenglucosid = Thioindicans*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S, durch Verseifung vorst. Verb. mit Ba(OH)<sub>2</sub> oder besser mit alkoh. NH<sub>3</sub>. Aus verd. A. feine Nadeln vom F. 73,5°, l. in A., Aceton, unl. in Ä., PAe., W. Dreht schwach rechts. — Die Methode zur Best. des Indicans in Pflanzen mittels Iatin (vgl. ORCHARDSON, WOOD, BLOXAM, Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 4 [1907]) läßt sich auf dieses Glucosid übertragen, wenn man in alkoh. Lsg. arbeitet. In wss. Lsg. werden um etwa 50% zu niedrige Werte erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1637—40. St. Andrews, Univ.; Durham, Univ.) OHLE.

## E. Biochemie.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenchemie.

**G. Malfitano und M. Catoire**, *Sind die Stärkemicellen Komplexe verschiedener Ordnung der Amylosephosphate und der Amylosesilicate von Erdalkalien?* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1309; C. 1924. I. 644.) Vff. bejahen die im Titel aufgestellte Frage. Die Komplexe sind im Wernerschen Sinne zu verstehen. Das Zentralradikal ist PO<sub>4</sub> (oder SiO<sub>3</sub>); es ist von polymeren Stärkemoll. umgeben; an der Peripherie liegen austauschbare Metallionen. Die Theorie soll durch vier Belege gestützt werden: 1. Die Stärkekomplexe können verschiedener Größe sein: bewiesen durch die verschiedene Größe der Stärketeilchen in wss. Lsg. 2. Die Komplexe sind aus einem Elektrolyten u. einem Nicht-Elektrolyten gebaut: bewiesen durch die Unmöglichkeit, die Stärke von Phosphorsäure zu befreien; weder durch abwechselndes Erfrierenlassen u. Erwärmen wss. Lsgg. noch durch Maceration mit n. HCl während 3 Wochen gelingt es, phosphorsäurefreie Stärke zu erhalten. 3. Das zentrale Radikal ist gänzlich verkappt u. reagiert als solches nicht: bewiesen durch Unmöglichkeit, Phosphorsäure durch andere Anionen durch doppelten Umsatz zu ersetzen; dagegen kann das Kation durch Behandeln mit entsprechendem Metallsalz verdrängt werden; die Asche nimmt nach Bearbeitung mit NaCl ab, nach Bearbeitung mit MgCl<sub>2</sub> oder Alaun zu. Die Menge von PO<sub>4</sub> ändert sich auch infolge einer Maceration mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nicht. 4. Der Zustand der Komplexe hängt mit der Ionisation, d. h. mit der Natur u. der Wertigkeit seiner Elektrolyte zusammen. In der Tat ist die Dextrinbildung bei Erhitzung von der vorangehenden Behandlung der Stärke mit Elektrolyten abhängig. Sie tritt bei tieferen Temp. in saurer Stärke (H<sup>+</sup> in der Außensphäre) ein, als in der normalen, die ihrerseits weniger beständig ist, als die mit Ba(OH)<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub> vorbehandelte Stärke. Das Erwärmen mit absol. A. erhöht die Löslichkeit in W., das Erwärmen mit 75%ig. A. dagegen erniedrigt die Neigung zur Verkleisterung; diese schwer quellbare Stärke enthält fast keine wasserlösliche Asche. Die HCl fällt an Phosphaten u. Silicaten der Erdalkalien reichere Stärke, als die, die in der Lsg. bleibt. Im allgemeinen geht die Wasser-

löslichkeit der Stärke mit der Wasserlöslichkeit der Asche Hand in Hand. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1014—27.)

BIKERMAN.

S. L. Jodidi und J. G. Wangler, *Physiologische und biochemische Untersuchungen an Getreide*. IV. Über die Gegenwart von Aminosäuren und Polypeptiden in ungekeimten Roggenkörnern. (III. vgl. S. 1283.) Vf. stellten fest, daß auch ungekeimte Roggenkörner 3—6% Amino-N, u. 4,2—8,3% Polypeptid-N enthalten, wie Vf. es in vorhergehenden Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2137—44; Journ. Franklin-Inst. 198. 201—11; Journ. Agricult. Research 30. 587—92) für Weizen, Hafer u. Mais festgestellt hatten. Vf. sind der Ansicht, daß auch die ungekeimten Körner anderer Cerealien, wie Reis, Hirse usw., desgl. dieselben Substanzen enthalten. (Journ. Agricult. Research 30. 989—94.)

HAASE.

Carl G. Schwalbe und Gustav-Adolf Feldtmann, *Über ein Vorkommen der d-Glucuronsäure in pflanzlichen Faserstoffen*. (Vgl. HEUSER etc., Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 283; C. 1923. III. 368.) In gebleichtem Strohzeilstoff wurde mittels Extraktion mit  $\frac{1}{2}\%$ ig. NaOH unter Druck bei 130—135°, Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, daß die Lsg. ca.  $\frac{1}{2}\%$  freie Säure enthielt u. Erhitzen im Autoklaven auf 135° das V. von d-Glucuronsäure nachgewiesen; zur Identifizierung wurde das Cinchoninsalz, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub> benutzt; weiße Nadeln aus A., F. 202° (204°);  $[\alpha]_D = +139,9^\circ$  ( $+136,6^\circ$ ) ( $c = 2,096\%$ ,  $\alpha = 1,5^\circ$ , 0,5 dm); die entsprechenden Daten des galakturonsauren Cinchonins sind F. 158°;  $[\alpha]_D = +134^\circ$ . In dem Extrakt wurden nur 4,38% des von dem Ausgangszellstoff abgepaltenen Furfurols (16,13%) gefunden, in dem restierenden Zellstoff 66,49%, so daß also 29,13% Furfurol zerstört waren. — Zur Best. der Glucuronsäure wurden 100 g absol. gedachter, im Holländer aufgeschlagener, gebleichter Strohzeilstoff mit 2 l 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Stdn. im Autoklaven auf 135° erhitzt; nach dem so die Carbonate sicher zerstört waren, enthielt der zurückbleibende Stoff 0,4365 g Glucuron, der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Extrakt 0,5743 g, so daß also das Ausgangsprod. 1,01%, Glucuron enthalten mußte; die betreffenden Furfurolzahlen waren 7,9744 g + 7,1180 g = 15,0924 g; es waren also ca. 1% Furfurol durch die Kochung zerstört worden. — Bei der Darst. der Glucuronsäure auf alkal. Wege wurden 1,07% Glucuronsäure gefunden. — Im Weizenstroh wurden auf dieselbe Weise 4,10%, im Roggenstroh 4,11% Glucuronsäure nachgewiesen, aber nicht quantitativ isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1534—39. Eberswalde, Vers.-Stat. f. Holz- u. Zellstoffchemie.)

BUSCH.

E<sub>3</sub>. Tierphysiologie.

Léon Blum, M. Delaville und Chester M. Jones, *Untersuchungen über die Durchlässigkeit der Blutkörperchen*. Bei Behandlung von Hirudinplasma mit CO<sub>2</sub> findet sich eine Verminderung von PO<sub>4</sub> u. Harnsäure, eine Vermehrung von Na u. Ca im Plasma. (C. r. soc. de biologie 93. 704—06.)

MEIER.

Léon Blum und van Caulaert, *Der Mechanismus der „trockenen Chlorretention.“ Das Chlor*. Die Zurückhaltung von Cl scheint primär auf einer relativen Undurchlässigkeit der Niere für Cl zu beruhen. (C. r. soc. de biologie 93. 692—93. Straßburg, Med. Klinik.)

MEIER.

Léon Blum und van Caulaert, *Der Mechanismus der „trockenen Chlorretention.“ Natrium und Wasser*. Neben der Zurückhaltung von Cl scheidet die Niere Na vermehrt aus. Die Wasserverarmung beruht auf der relativen Vermehrung von Cl. (C. r. soc. de biologie 93. 694—95.)

MEIER.

Karl Löwenthal, *Zur Ätiologie der Arteriosklerose*. I. Die Beziehung des Lipidstoffwechsels zur Atherosklerose. Ergebnisse experimenteller Untersuchungen. Mäuse bekommen bei langdauernder Fütterung mit Öl u. Cholesterin (vgl. 0,015 g Cholesterin u. 0,3 g Erdnußöl), wenn man ihnen gleichzeitig Eiweiß füttert oder die Geschlechtsdrüsen entfernt, ausgedehnte atheromatöse Veränderungen der Aorta. (Therapie d. Gegenwart 66. 448—51. Berlin, Pathol. Inst. Krankenhaus Moabit.)

MEIER.

**Hans Knauer**, *Erfahrungen mit Hämoprotin*. Das Hämoprotin, Tierblutpräparat, scheint keine spezif. Wrkg. zu besitzen, sondern anderen Proteinkörpern ähnlich zu wirken. (Münch. med. Wchschr. 72. 1513—14. Berlin, Kinderklinik.) MEIER.

**J. Friedemann**, *Hautentzündung nach Barbitursäure*. Hautexanthem u. Schleimhautkatarrh nach *Somnifen* u. *Veronal* am gleichen Patienten. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1488—89. Berlin-Schöneberg.) MEIER.

**Helmuth Richter**, *Über Novalginbehandlung in der Oto-Rhinologie*. Bei mannigfachen schmerzhaften Affektionen sind *Novalgin* u. *Gardan* gut wirksam, ohne jegliche schädliche Nebenwirkung. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1487. Frankfurt a. M., Ohrenkl.) MEIER.

**W. Grunke**, *Über neuere Arzneimittel*. *Abasin*, Acetyl-Adalin, wirkt bei neurasthenischen Erregungszuständen beruhigend, ohne Müdigkeit hervorzurufen u. die geistigen Funktionen wesentlich zu beeinträchtigen. (Therapie d. Gegenwart 66. 446.) MEIER.

**Otto Fischer**, *Über Atophanylbehandlung*. Intravenöse Inj. von Atophanyl (Lg. enthaltend gleiche Gewichtsteile Na. salic. u. Atophan) hat bei gleich guter Wrkg. auf akuten Gelenkrheumatismus den Vorteil vor der Medikation per os, daß die oft sehr störenden Magen-Darmbeschwerden vermieden werden. (Therapie d. Gegenwart 66. 431—32. Med. Klinik, Hamburg-Eppendorf.) MEIER.

**A. Buschke und Erich Langer**, *Pellidol in der Gonorrhoeotherapie*. Vf. haben mit wss. Lsgg. von Pellidol gute Erfolge bei Gonorrhoe gesehen. (Münch. med. Wchschr. 72. 1518. Rud. Virchow Krankenhaus.) MEIER.

**Cramer**, *Kresival Bayer*. Kresival, Sirup mit 6% Kresol, erleichtert u. befördert bei Lungentuberkulose die Expectoration ausgezeichnet. (Münch. med. Wchschr. 72. 1515—16. Planegg bei München.) MEIER.

**Albert Cohn**, *Klinische Erfahrungen mit Gitapurin*. Neben dem Vorzug, kein Digitonin zu enthalten, hat Gitapurin eine raschere mehr strophantinähnliche Wrkg. auf das Herz als andere Digitalispräparate. (Therapie d. Gegenwart 66. 461. Neukölln-Berlin, Städt. Krankenhaus.) MEIER.

**Martin Nothmann und Joachim Kühnau**, *Über Salabrose, ein neues Ersatzkohlehydrat*. Salabrose, Tetraglucosan  $[(C_6H_{10}O_5)_4 + 2H_2O]$ , wird vom Diabetiker verwertet, ohne daß der Blutzucker oder die Glykosurie zunimmt. Die Ketonkörper werden vermindert oder ganz zum Verschwinden gebracht. Beim gesunden Kaninchen u. beim pankreaslosen Hund bewirkt es Vermehrung des Glykogens in der Leber. (Therapie d. Gegenwart 66. 425—20. Breslau, Med. Klinik.) MEIER.

**G. Joachimoglu und J. R. Spinner**, *Experimenteller Beitrag zur Ätiologie der Haaffkrankheit*. Als Ursache der Haaffkrankheit sind vermutungsweise flüchtige organ. As-verb. angenommen worden, die durch die Tätigkeit des aus Haaffschlamm gezüchteten Pilzes *Acaulum* entstehen. Demgegenüber lassen sich Mäuse in einer Atmosphäre, die reichlich solche As-Verb., durch einen ähnlichen Pilz gebildet, enthält, 50 Tage lang ohne Krankheitserscheinungen am Leben erhalten. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1483. Berlin, Pharmakol. Inst.) MEIER.

## G. Analyse. Laboratorium.

**J. W. Rebeck**, *Das Stoßen in siedenden Flüssigkeiten*. Neue Laboratoriumsanordnung zu seiner Verhütung. Um das Stoßen in sd. Fil. zu verhindern, legt Vf. auf den Boden des Siedegefüßes eine oder mehrere 3 cm lange, an dem einen Ende verschlossene Glasröhren von 2 mm lichter Weite, deren enge Öffnung mit scharfen Rändern versehen ist. Zu ihrer Anfertigung dreht man eine 50 cm lange Glasröhre von 2 mm lichter Weite mit mittelstarken Wänden in der Gebläseflamme, bis ein

1 cm langes Stück der Wandung zu einem Glasstab zusammengesunken ist, verengt dann im Abstand 3 cm das Lumen auf einer  $\frac{1}{2}$  cm langen Strecke auf  $\frac{1}{2}$  mm u. erzeugt im Abstand 3 cm von dieser Stelle abermals einen 1 cm langen Glasstab. Dieses Verf. wird fortgesetzt, bis 10 oder mehr derartiger Abschnitte entstanden sind, die dann an den verengten bezw. ganz zusammengeschnittenen Stellen durch scharfe Feilstriche voneinander getrennt werden. Die Röhren füllen sich nicht mit der Fl., sondern enthalten nur die Gasphase, mit der mithin die Fl. in dauernder Berührung ist. (Chem. Trade Journ. 77. 239. Toronto, Univ.) BÖTTGER.

**E. Albrecht** und **M. Dorneich**, *Ein automatisch arbeitendes Registrierphotometer*. Mit Abbildungen erläuterte Beschreibung. Durch die zu vermessende Platte fällt ein Lichtstrahl auf eine Thermosäule; ihr Strom fließt durch ein Spiegelgalvanometer, dessen Angaben auf einer rotierenden, mit lichtempfindlichem Papier bedeckten Trommel verzeichnet werden; die Versuchsplatte verschiebt sich senkrecht zur Strahlrichtung mit Hilfe eines, auf die Trommelbewegung gestimmten Mechanismus. (Physikal. Ztschr. 26. 514—18. Frankfurt, Univ.) BIKERMAN.

**Fritz Pregl**, „Das Nährungsverfahren“ bei der *Bereitung von Normallösungen*. Um sich bei Herst. von Normallsgg. von eventuellen Eichungsfehlern der dazu verwandten Büretten, Pipetten u. Meßkolben zu befreien, schlägt Vf. ein „Nährungsverfahren“ vor. So wird zur Herst. einer  $\frac{1}{10}$ -n. HCl erst eine Lsg. dargestellt, welche bestimmt mehr HCl im Liter enthält als verlangt wird. Durch eine  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge wird festgestellt, wieviel W. fehlt, aber nicht diese Menge zugegeben, sondern eine um ca. 10% geringere. Nach wiederholter Titration wird wieder eine geringere als notwendige Menge W. zugegeben. Jetzt wird die Lsg., die noch ca. 1% zu stark sein wird, in das endgültige Bürettengefäß übergegossen u. ihre Stärke weiterhin mit trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Urtitersubstanz best., um danach wieder kleinere als nötige Mengen W. zuzugeben u. so fort, bis zur richtigen Einstellung. Die Methode bewährt sich nicht nur bei großen u. kleinen Quantitäten, sondern führt auch außerordentlich rasch zum Ziel. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 23—27. Graz, Univ.) ULMANN.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**B. S. Evans**, *Ein neues colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Kobalt in Gegenwart von Nickel*. Es beruht auf der quantitativen B. von stark gefärbtem *Kobaltammin* (rosa), wenn Co in ammoniakal. Lsg. oxydiert wird. Man löst die Probe, wenn nötig mittels Säure, gibt die Lsg. in einen Neßlerschen Zylinder u. fügt 2 cem 20%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_3$  in leichtem Überschusse (2—5 cem Lsg. 1 : 1) zu. In einem zweiten Neßlerschen Zylinder gibt man 2 cem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. 2—5 cem  $\text{NH}_3$  u. füllt mit W. zu gleicher Höhe wie den ersten Zylinder auf. Dann gibt man 0,6 g Na-Peroxyd zu jedem Glase u. zum Vergleichszylinder eine Co-Lsg. bekannten Gehaltes u. vergleicht nach jedem Zusatze dieser nach etwa 2 Min. die Färbungen. Als Vergleichslsg. empfiehlt sich eine solche von 6,69 g Kobaltammoniumsulfat in 1 l; 1 cem = 0,0010 g Co. 0,01 g Co gibt noch eine starke, vergleichbare Färbung. Ggw. von Ni aber stört diese Farbkr. infolge der je nach der Konz. des  $\text{NH}_3$  von Purpurblau bis Grünblau schwankenden Färbung des Ni in überschüssigem  $\text{NH}_3$ . Es gelingt diese Ni-Färbung gleichmäßig bleibend zu machen, indem man den Überschuß an  $\text{NH}_3$  niedrig hält u. Na-Citrat zufügt; man erhält so eine Blaufärbung ohne jeden violetten Stich, die unabhängig von der Konz. ist. Zur Best. von Co neben Ni neutralisiert man nun die Lsg. fast mit  $\text{NH}_3$  u. gibt sie zu gleichen Teilen in 2 Neßlersche Gläser A u. B. Jedes der beiden erhält noch 2 cem 20%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2 cem  $\text{NH}_3$  (1 : 1) u. etwa 5 g Na-Citrat u. A außerdem noch 0,6 g Na-Peroxyd. A u. B gibt man in die beiden oberen Abteilungen eines Colorimeters nach WELPOLE. Die beiden Gläser C u. D der beiden unteren Abteilungen

erhalten jedes 5 ccm 20%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5 ccm  $\text{NH}_3$  (1 : 1) u. etwa 5 g Na-Citrat, u. *D* außerdem noch 0,6 g Na-Peroxyd. Der Inhalt von *D* wird dann mit Kobaltammoniumsulfat titriert bis die Färbungen übereinstimmen. Ist dies erreicht, so gibt man ein zweites Mal Na-Citrat zu *A* u. *B* u. Na-Peroxyd zu *A* u. *D* um sich zu versichern, daß die Farbrkk. vollständig waren. Einige Belegproben zeigen die Brauchbarkeit des Verf. — Von Stählen löst man 5 g mit Königswasser, neutralisiert fast mit  $\text{NH}_3$ , füllt mit in W. aufgeschwemmtem  $\text{ZnO}$ , füllt zu 500 ccm auf u. filtriert durch ein trocknes Filter. 150 ccm des Filtrats versetzt man mit 22,5 ccm  $\text{NH}_3$  (1 : 1), 7,5 ccm 20%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. etwa 0,6 g Na-Peroxyd u. läßt einige Min. stehen, ehe man vom  $\text{MnO}_2$ -Nd. abfiltriert. 120 ccm des Filtrates (= 1 g der Probe) gibt man in das Neßlerische Glas *A* des Colorimeters; die andern 3 enthalten 5 ccm 20%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5 ccm  $\text{NH}_3$  (1 : 1) u. 20 ccm W., *A* u. *B* erhalten noch 5 g Na-Citrat u. *D* etwa 0,6 g Na-Peroxyd. Die Farbe der Probe wird jetzt genau eingestellt durch Zugabe von Ni-Lsg. zu *B* u. von Co-Lsg. bekannten Gehaltes zu *D*, dessen Vol. ein Maß des Co in 1 g der Probe ist. Ist Ni nicht zugegen, so kann die Best. wie üblich in 2 Gläsern ausgeführt werden. Belegproben zeigen die Brauchbarkeit dieses Verf. (Analyst 50. 389—93. Woolwich.) RÜHLE.

**C. E. Richards**, *Die Bestimmung von Blei*. Sie beruht auf der Fällung des Pb aus schwach sauren Lsgg. mittels  $\text{SO}_2$ . Man gibt zu der sauren Pb-Lsg.  $\text{NH}_3$  in geringem Überschuß u. säuert schwach mit Essigsäure an. Dann leitet man  $\text{SO}_2$  hindurch bis sämtliches Pb gefällt u. die Lsg. mit dem Gase gesätt. ist, was bei 0,2 g Pb in 150 ccm Lsg. in etwa 10 Min. erreicht ist (Gelbwerden der Fl.). Man filtriert den Nd. ab, wäscht ihn aus, spült in überschüssige 0,1-n. Jodlsg. u. gibt konz. HCl zu bis die Lsg. klar ist. Dann verteilt man noch das Filter in der Lsg. u. titriert mit Thiosulfat zurück. Das Verf. ist bei Ggw. von Sn nicht brauchbar. (Analyst 50. 398—99.) RÜHLE.

**E. Rupp** und **K. Müller**, *Zur Quecksilberbestimmung in Zinnober u. dgl.* Bei der rhodantimet. Hg-Best. (vgl. RUPP, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 255. 191; C. 1917. II. 158) muß vollkommen halogenfrei gearbeitet werden. Bei Best. von HgJ oder Hg-J-Präparaten wird das Material daher mit KJ-Lsg. ausgezogen, die Lsg. reichlich ätzalkal. gemacht, mit verd. Formaldehyd versetzt u. das gefällte metall. Hg auf einem dichten Asbestpolster im Allihnrohr an der Saugpumpe gesammelt. Nach Lsg. mit  $\text{HNO}_3$  (1,4) wird mit W. verd. u. wie früher angegeben verfahren. (Vgl. auch TOMCEK, Chem.-Ztg. 49. 281; C. 1925. I. 2325.) (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 20—23. Breslau, Univ.) ULMANN.

**Theodor Heczko**, *Beitrag zur Bestimmung des Kupfers in Schwefelkiesen*. Cu-Verbb. mit  $\text{O}_2$  u. S, wie man sie im Laufe von Erzanalysen häufig erhält, sind all. in stark erhitztem  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (vgl. M. WEBSKY, Ztschr. f. anal. Ch. 11. 121.) Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, derartige Verbb. schnell in eine elektrolysierbare Form überzuführen, was Vf. zu einer Methode der Cu-Best. in Kiesen oder Erzen ausbaut. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 35—36. Leoben, Montanist. Hochsch.) ULMANN.

**Georg Spacu**, *Eine neue Methode zur Trennung des Kupfers von Quecksilber*. (Vgl. Bulet Soc. Stiinte Cluj. 1. 284. 352; C. 1922. IV. 737. 1923. II. 1052.) Zur Best. von Cu- u. Hg-Salzen nebeneinander wird ihre Lsg. auf 150 ccm verd., zum Sieden erhitzt, mit Pyridin im Überschuß versetzt, u. die 8—10-fache Menge der abgewogenen Substanz von  $\text{NH}_4\text{CNS}$  zugegeben. Das Cu scheidet sich als grüner, flockiger Nd. ab, während das Hg in Lsg. bleibt; ersteres wird abfiltriert, getrocknet u. geglüht, bis das anfangs entstehende  $\text{CuS}$  in  $\text{CuO}$  übergegangen ist u. als solches gewogen. Im mit HCl versetzten Filtrat wird das Hg mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt u. als Sulfid bestimmt. (Ztschr. f. anal. Chem. 67. 27—31. Cluj, Univ.) ULMANN.

**Georg Spacu**, *Zwei neue, sehr empfindliche Reaktionen zum Nachweis des Kupfers*. Vgl. vorst. Ref. u. Bulet Soc. Stiinte Cluj 2. 187; C. 1924. II. 2650.) Nach den

Verf. von Vf. lassen sich *Cu-Ionen*, bei Abwesenheit von Ferriionen, noch bei einer Verd. von  $1 : 500\,000 = 0,00002$  Cu in 10 ccm Lsg. deutlich nachweisen. Fügt man zu einer verd. Cu-Salzlsg. einige Tropfen eines Alkalirhodanides u. höchstens 2 Tropfen einer frisch bereiteten 2% alkohol. Tolidinlsg., so entsteht sofort nach dem Umschütteln ein Nd. der Zus.: [*Cu Tolidin*] [*SCN*]<sub>2</sub>, blau, flockig, unl. in W., ll. in A. — Fügt man zu einer verd., neutralen Cu-Lsg. 2 ccm KJ-Lsg. u. 3 Tropfen einer frisch bereiteten 1% alkohol. Benzidinlsg., so entsteht sofort nach dem Umschütteln ein Nd. der Zus.: [*Cu Benzidin*] [*J*]<sub>2</sub>, blau, flockig, unl. in W., wl. in A. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 31—32. Cluj, Univ.)

ULMANN.

H. Stammreich, *Die Goldbestimmung im Quecksilber*. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 76—78. — C. 1925. II. 729.)

JOSEPHY.

Oscar Cantoni, *Die Trennung der Alkalien in der Silicatanalyse*. Nach Vf. wird die alte Berzeliusmethode zur Alkalibest. in Silicaten bedeutend vereinfacht, wenn man nach dem HF-Aufschluß die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vollständig verjagt, die Sulfate schwach glüht, u. die M. mit h. W. auszieht. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 33—34. Mailand, Polytechn.)

ULMANN.

### Organische Substanzen.

Josef Wimmer, *Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol*. Das Verf. beruht darauf, daß die Alkohole mit einem großen Überschuß von Ameisensäure u. 0,5 ccm als Katalysator dienender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. die erheblich niedriger als die Alkohole selbst sd. Ester durch Abdest. aus dem Gleichgewichtssystem entfernt werden. Wegen der beträchtlichen Differenz der Kpp. ist eine quantitative Trennung durch Fraktionierung möglich. Ein für die Trennung der Ester brauchbarer App., der außerdem, was sich als durchaus notwendig erwies, gestattet, die letzten Reste von ihnen durch einen Luftstrom zu entfernen, wird beschrieben u. das Ergebnis von Kontrollverss. mitgeteilt. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 721—23. München, Konsortium für elektrochem. Industrie.)

BÖTTGER.

J. D. Bukschnewski, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd*. In einer calorimetr. Bombe aus Spezialstahl (bezogen von J. PETERS, Berlin NW. 21) mit Pt-Elektroden werden 2 g Aldehyd in O von 25 Atmosphären verbrannt, nachdem zuvor die Wände der Bombe mit 5—10 ccm dest. W. benetzt wurden. Das gesammte Cl ist dann in HCl umgewandelt, dessen Menge nach dem Ausspülen der Bombe u. dem Zusatz von HNO<sub>3</sub> titrimetr. mittels AgNO<sub>3</sub> bestimmt wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 723—24. Hamburg, Öffentl. chem. Labor. von Dr. G. WEISZ.)

BÖTTGER.

Kurt Täufel und Carl Wagner, *Über die oxydimetrische Bestimmung der Weinsäure und anderer organischer Stoffe*. Vf. geben ein Verf. zur oxydimetr. Best. von Weinsäure, Salicylsäure, Phtalsäure,  $\beta$ -Naphthol u. anderer organ. Stoffe an, welches auf der vollständigen Oxydation der betreffenden Verbb. zu CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in stark schwefelsaurer Lsg. beruht. (Vgl. HEIDENHAIN, Der Techniker 14. 66 u. STEINFELS, Seifensieder-Ztg. 42. 721; C. 1915. II. 982.) Die Methode ist auch anwendbar, wenn daneben Stoffe entstehen, welche sich einer weiteren Verbrennung entziehen, falls es gelingt, die Reaktionsbedingungen so zu gestalten, daß die nicht weiter oxydierbaren Stoffe in stöchiometr. Verhältnissen gebildet werden. — Die zu untersuchende Lsg. wird bis zu  $\frac{1}{2}$  oxydimetr. Äquivalentgewicht verd., 5 ccm davon mit 5 ccm n. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. u. 15 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorsichtig vermischt u. 15 Min. im sd. W.-Bade erhitzt. Zur jodometr. Best. des K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Überschusses wird nach Abkühlen mit ca. 200 ccm W. verd., 10 ccm n. KJ-Lsg. zugefügt u. mit  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. titriert. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 16 bis 20. München, Univ.)

ULMANN.



Hubert Thomas Stanley Britton, *Titration einiger zweibasischer Säuren und von Traubenzucker mit Hilfe der Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode*. Vf. berechnet die Ionisationskonstanten von Oxalsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. Traubenzucker auf Grund elektrometr. Titration mit 0,1-n. NaOH unter Anwendung der H-Elektrode. Die Säurelsgg. waren ca. 0,025 molar; für die Ableitung der Formeln wird angenommen, daß die Na-Salze bei dieser Verd. vollständig dissoziiert sind. Nach dem Massenwirkungsgesetz folgt dann:

$$1. K_1 = h^2(a + h) / [K_2(2c - a - h) - (ah + h^2 - hc)]$$

$$2. K_2 = [h^2(a + h) + K_1(ah + h^2 - hc)] / K_1(2c - a - h)$$

( $h = [H]$ ),  $c =$  molare Gesamtkonz. der Säure,  $a =$  Konz. der zugesetzten NaOH). Durch Einsetzen der  $h$ ,  $a$  u.  $c$ -Werte für 2 verschiedene Punkte der Titrationskurve bei 18° wurde gefunden:

	Oxalsäure	Weinsäure	Bernsteinsäure	Malonsäure
$K_1$ . . . .	0,17	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$9,21 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$
$K_2$ . . . .	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$9,65 \cdot 10^{-6}$	$5,30 \cdot 10^{-8}$	$4,41 \cdot 10^{-6}$

Oxalsäure ist in ihrer ersten Dissoziationsstufe eine so starke Säure, daß sie dem Massenwirkungsgesetz nicht genau folgt; der Dissoziationsgrad in 0,025-n. Lsg. beträgt 0,89. Für  $a = c$  erhält man aus 1. u. 2.:

$$K_2 \cdot K_1 = h^2(c + K_1 + h) / (c - h);$$

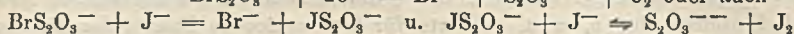
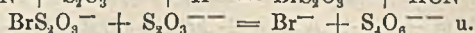
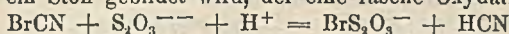
die von AUERBACH u. SMOLCZYK (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 83; C. 1924. II. 1373) gegebene Formel,<sup>1</sup> die auch die Abhängigkeit der  $[H]$  von der Salzkonz. nicht berücksichtigt, ist also nur gültig, wenn  $K_1$  sehr klein gegen  $c$  ist, so daß der Ausdruck  $(c + K_1 + h) / (c - h)$  sich 1 nähert. Vf. erhält daher aus seinen experimentellen Daten mit Hilfe der Gleichungen 1. u. 2. wesentlich bessere Konstanz von  $K_1$  u.  $K_2$ , als bei Anwendung der Formel von AUERBACH u. SMOLCZYK. Die Titrationskurve von 0,35-molarer Traubenzuckerlsg. mit 0,1-n. NaOH entspricht derjenigen einer einbas. Säure; unter der Annahme, daß das entstehende Na-Glucosid vollständig dissoziiert ist, ergibt sich:

$$K = [H][Gluc] / [H Gluc] = 5,77 \cdot 10^{-13}.$$

Bei der elektrometr. Titration von Malonsäure, Oxalsäure u. Weinsäure mit Hilfe der O-Elektrode zeigt sich, daß diese bei raschem Wechsel der  $p_{H^+}$  fehlerhafte Werte liefert; die algebraische Summe der EKK. der H- u. O-Elektroden an entsprechenden Punkten der Titrationskurven sind daher nicht konstant, sondern ändern sich namentlich am Endpunkt der Titration erheblich. Es werden Verf. angegeben, um durch geeignete Kalibrierung die O-Elektrode zur elektrometr. Best. der  $[H^+]$  brauchbar zu machen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1896—1917. South Kensington, Imperial Coll. of Sci. and Techn.) KRÜGER.

Rudolf Lang, *Jodometrische Bestimmung von Cyanverbindungen*. Um das vom Vf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 280. 144. 75; C. 1925. I. 1635. 2637) gebrachte Verf. auch bei Ggw. von oxydierbaren Stoffen durchführen zu können, wird eine neue Methode angegeben, welche sich auf das Prinzip von SCHULEK (Ztschr. f. anal. Ch. 62. 337; C. 1923. IV. 188) gründet u. auch auf Hg-Salze ausgedehnt wird. Die Bromierung von HCN u. HCNS mit Br-W. verläuft nach Vf. quantitativ in Lsg. beliebiger Acidität. Bei Hg-Salzen wendet man einen größeren Br<sub>2</sub>-Überschuß an u. läßt einige Zeit einwirken. Die Entfernung des überschüssigen Br<sub>2</sub> geschieht am raschesten mit Hilfe von Reduktionsmitteln; in phosphorsaurer Lsg. am besten mit Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, in salzsaurer mit Hydrazinsulfat. — Vf. untersucht näher die Einw. von Reduktionsmitteln auf Bromcyan BrCN. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiert in saurer Lsg. glatt (vgl. A. KURTENACKER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 243; C. 1921. III. 946). Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reagiert weit langsamer. SnCl<sub>2</sub>, Arsensulfat, Hydrazinsulfat, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, KCNS, KNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O u. Oxalsäure sind ohne Einw. Die Red. durch KJ verläuft sehr träge. — Jodcyanid, JCN, ist dagegen sehr leicht reduzier-

bar. Es wird durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , Stannosalz u. Jodid augenblicklich, durch Arsen- u. Hydrazinsulfat rasch u. in nicht zu verd. Lsg. auch durch HCNS mit nach außenhin merklichem Fortschritt der Rk. red. — *Cyanchlorid*,  $\text{ClCN}$ , wird sogar weder durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , noch durch Jodid in saurer Lsg. nach kürzerer Zeit red. — Unterss. des Mechanismus der BrCN-Titration führen Vf. zum Schluß, daß die Rk.:  $\text{BrCN} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{--} + \text{H}^+ = \text{Br}^- + \text{HCN} + \text{S}_4\text{O}_6^{--}$  stufenweise verläuft, wobei ein Stoff gebildet wird, der eine rasche Oxydation von Jodid bewirkt.



(vgl. F. RASCHIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2088; C. 1916. I. 89).

Zur Best. von *HCN* u. *HCNS* *nebeneinander*, wird erst die Summe beider Stoffe gefunden, u. darauf in einer zweiten Probe, nach Zerstörung des HCN (vgl. E. SCHULEK, Ztschr. f. anal. Ch. 65. 433; C. 1925. I. 2324) mittels Formaldehyd in schwach alkal. Lsg., das HCNS am besten in essigsaurer Lsg. titriert. — Zur Best. von *HCN*, *HCNS* u.  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  *nebeneinander* fällt man  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit  $\text{ZnSO}_4$  u. bestimmt die Summe von HCN u. HCNS. In einer zweiten Probe wird das Cyanid mittels Formaldehyd zerstört, mit Eisessig angesäuert, das  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gefällt u. HCNS allein bestimmt. In einer dritten Probe wird  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  nach Oxydation zu  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  an dessen Oxydationswert gegen Jodid gemessen. Ist auch noch  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  anwesend, so wird dieses in einer besonderen Probe durch Titration mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bestimmt. — Auch *CN-Verbb.* u. *Halogene nebeneinander* lassen sich gut bestimmen, u. zwar wird bei Vorhandensein von HCN-, HCNS-,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -, HJ-, HBr- u. HCl-Salzen alles, mit Ausnahme von Chlorid, welches argentometr. zu bestimmen ist, durch Titration mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gemessen. In 5 Proben wird ausgeführt die Best. von Jodid, Best. der Summe von Jodid u. Bromid, Best. der Summe von Jodid u. Ferrocyanid, Best. von Rhodanid u. Best. der Summe von Rhodanid u. Cyanid. Durch B. der entsprechenden Differenzen können alle 5 Stoffe leicht berechnet werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 1–15. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.)

ULMANN.

**Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G.**, Höllriegelskreuth (Erfinder: **Heinrich Kahle**, Pullach bei München), *Gasdichtebestimmung nach der Bunsenschen Ausströmungsmethode*, 1. dad. gek., daß eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Gases aus einem von 2 beiderseits einer Düse in einer geschlossenen Kreisleitung liegenden abgeschlossenen Gasräumen in den anderen zum Überströmen gebracht wird, indem z. B. in bekannter Weise eine das zu untersuchende Gas nicht absorbierende Sperrfl., z. B. Hg, in einer Verbindungsleitung beider Gasräume bewegt wird. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die am oberen u. unteren Ende durch eine geschlossene Kreisleitung verbundenen Behälter an einem kippbaren Träger befestigt u. gegen das obere, eine Verengung aufweisende Verbindungsrohr durch Hähne abschließbar sind. — Das untersuchte Gas geht nicht verloren, es kann zu beliebig oft wiederholten Bestst. benutzt werden. (D. R. P. 417349 Kl. 421 vom 3/7. 1924, ausg. 10/8. 1925.) KÜH.

„Ica“ A.-G., Dresden, *Vergleichsvorrichtung für Colorimeter*, 1. gek. durch eine mit Hämoglobin gefärbte trockene Schicht. — 2. dad. gek., daß die Schicht aus Gelatine besteht, die in fl. Zustande mit Hämoglobin untermischt ist. — Die Schicht kann durch einen Zusatz von HCl haltbar gemacht werden. (D. R. P. 416701 Kl. 42h vom 22/2. 1924, ausg. 25/7. 1925.)

KÜHLING.

**Neufeldt & Kuhnke**, Kiel (Erfinder: **Willy Nellissen**, Bielefeld, *Vorrichtung zum Anzeigen des Gehaltes der Luft an schädlichen Gasen, bei welcher das zu*

prüfende Luftgemisch einem eine Diffusionszelle umschließenden Raume zwangsläufig zugeführt wird u. vor dem Eintritt in diesen Raum eine Vorlage durchströmt, welche zur Absorption des Wassergehaltes der Luft geeignete Chemikalien (z. B.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  usw.) enthält, dad. gek., daß eine zweite mit denselben Chemikalien gefüllte Vorlage an der Austrittsstelle der analysierten Luft aus der Vorr. angeordnet ist. — Es werden Meßfehler vermieden, welche durch den Wassergehalt der die Vorr. umgebenden Luft verursacht werden können. (D. R. P. 416344 Kl. 421 vom 26/10. 1923, ausg. 13/8. 1925.)

KÜHLING.

## H. Angewandte Chemie.

### III. Elektrotechnik.

Ch. Féry, *Der Stand der elektrischen Elementeindustrie*. Vf. bespricht nacheinander die einzelnen, gebräuchlichsten Elemente u. die Vervollkommung, so das Leclanchéelement, die Trockenbatterien, Kupferoxydelement, Kupfersulfatelement, ein Element, dessen Depolarisator Luft ist, trockene insulfatisierbare Akkumulatoren u. endlich das Chromsäureelement. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 365—70.)

HAASE.

Süddeutsche Telefon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerke A.-G., Nürnberg, *Eisenwasserstoffwiderstände zur Konstanthaltung elektrischer Stromstärken*, 1. dad. gek., daß der Widerstandsdraht aus vakuumgeschmolzenem Fe besteht. — 2. dad. gek., daß das vakuumgeschmolzene Fe aus Elektrolyteisen besteht. — 3. dad. gek., daß der Widerstand bei der Herst. in einer Wasserstoffumhüllung so lange auf Glüh-temp. gehalten wird, bis der Eisendraht mit  $\text{H}_2$  gesätt. ist. — Die Widerstände verändern beim Gebrauch ihr Verh. gegen den durchgeleiteten Strom nicht. (D. R. P. 417810 Kl. 21e vom 10/5. 1923, ausg. 18/8. 1925.)

KÜHLING.

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Herstellung von Membranen aus Pergamentpapier für osmotische Zwecke*, dad. gek., daß das Pergamentpapier mit KOH oder NaOH behandelt wird. — Anwendung der hergestellten Membranen zur Dialyse von Seifenlsgg. (D. R. P. 418210 Kl. 12d vom 19/9. 1922, ausg. 27/8. 1925.)

KAUSCH.

Max Bamberger und Josef Nussbaum, Wien, *Alkalichloridelektrolyse* mit Hilfe eines horizontalen, aus Asbest mit darüber geschichtetem Gel ( $\text{Mg}[\text{OH}]_2$ , Erdalkalisilicat usw.) hergestellten Filterdiaphragmas. (Oe. P. 100562 vom 12/2. 1917, ausg. 25/7. 1925.)

KAUSCH.

Max Bamberger und Josef Nussbaum, Wien, *Alkalichloridelektrolyse* unter Zuhilfenahme von aus teilweise peptisierten oder teilweise ausgeflockten Gelen bestehenden Filterdiaphragmen. (Oe. P. 100563 vom 7/8. 1917, ausg. 25/7. 1925. Zus. zu Oe. P. 100562; vgl. vorst. Ref.)

KAUSCH.

James Clark Patten, übert. von: Harrie C. Pierce und Chad H. Humphries, Kokomo, V. St. A., *Elektrolytische Chromabscheidung*. Als Elektrolyt dient eine aus  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bezw.  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  u.  $\text{NH}_3$  hergestellte wss. Lsg. Elektrolysiert wird mit 14—125 Amp. je Quadratfuß. (A. P. 1545196 vom 5/5. 1924, ausg. 7/7. 1925.)

KÜHLING.

U. S. Smelting, Refining & Mining Company, Portland, übert. von: Frank F. Colcord, New York, *Elektrolytische Metallgewinnung*. Die Elektrolyse erfolgt unter Zusatz geringer Mengen des in W. gel. Abdampfdruckstandes der Sulfitzellstoffablauge (Zellpech) zum Elektrolyten. Außer Zellpech kann auch Leim zugesetzt werden. Das Verf. liefert besonders gute Ergebnisse bei der Herst. von Pb aus kieselfluorwasserstoffsäuren oder borfluorwasserstoffsäuren, von Cu aus schwefel-

sauren u. von Sn aus schwefelsauren oder kieselfluorwasserstoffsauren Lsgg. (A. P. 1544726 vom 28/8. 1924, ausg. 7/7. 1925.) KÜHLING.

**Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow (Erfinder: Karl Jung, Wolfen, Kr. Bitterfeld), *Aufhängevorrichtung für Tropfkörper*, 1. dad. gek., daß der Tropfkörper nach allen Richtungen schwenkbar an dem Zuflußrohr angebracht ist. — 2. dad. gek., daß die Drehung durch 2 übereinander angeordnete, gegeneinander verschiebbare Kugelkappen, von denen die eine mit dem Zuflußrohr fest verbunden ist, oder Teile solcher Kappen, ermöglicht wird. — Die Vorr. ist ausgezeichnet durch leichte Einstellbarkeit u. die einfache Art, die Tropfkörper zwecks Reinigung oder Erneuerung abzunehmen. (D. R. P. 416669 Kl. 12h vom 28/5. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KÜHLING.

**Drahtlose Heiz- und Widerstandskörper für Elektrizität G. m. b. H.**, Berlin-Tempelhof, *Herstellung elektrischer Kohlenstoff-Glüh-Heizkörper* von großer Lebensdauer, dad. gek., daß die Innenwände eines aus feuerbeständigem Material hergestellten Rohres mit einem Gemisch von Graphit u. einem Carbonat der Schwermetalle als Leiter bestrichen, luftdicht durch gleichzeitig die Kontakte bildende Stöpsel verschlossen u. darauf der Leiter unter Strom genommen wird, wobei infolge Zersetzung des Carbonats CO<sub>2</sub> im Innern des Rohres frei wird, welche den Leiter gegen Oxydation schützt. (D. R. P. 416776 Kl. 21h vom 4/7. 1924, ausg. 29/7. 1925.) KÜHLING.

**Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von in der Kälte duktilem Wolframdraht*, dad. gek., daß zunächst ein aus einem oder wenigen großen Wolframkristallen bestehender Wolframkörper hergestellt u. dieser dann durch mechan. Bearbeitung durch ein sprödes Stadium hindurch so lange bearbeitet wird, bis er in den in der Kälte biegsamen u. ziehbaren Zustand übergeht. — Die Erzeugnisse sind als Leuchtkörper in elektr. Glühlampen sehr geeignet. (D. R. P. 416700 Kl. 40a vom 18/8. 1922, ausg. 25/7. 1925.) KÜHL.

**Benno Bode**, Charlottenburg, *Elektrolyt für Bleisammler*, 1. bestehend aus einem Brei von Kristallen eines oder mehrerer neutraler oder saurer Sulfate der Alkalien, des Mg, des Al, des Sn oder deren Doppelsalze u. einer gesätt. Lsg. der genannten Sulfate in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der für Sammler üblichen D. — 2. bestehend aus einem dünneren Brei zwischen den Platten u. einem dickeren Brei oberhalb derselben. — Die mit dem Elektrolyten ausgestatteten Sammler erleiden geringeren Verlust an Spannung u. Kapazität als die bekannten Sammler. (D. R. P. 416909 Kl. 21b vom 21/12. 1924, ausg. 3/8. 1925.) KÜHLING.

## V. Anorganische Industrie.

**T. K. Sherwood**, *Absorption von Ammoniak*. Der Vergleich vom Vf. gesammelter Werte mit den nach den Formeln von KOWALKE, HOUGEN u. WATSON (Chem. Metallurg. Engineering 32. 506; 848) berechneten zeigt, daß die Formel für 1,0—4,5 molare Konz. gilt, aber die Extrapolation für niedere u. höhere Konz. gewagt ist. Die Formel 2 ist prakt. genau für über 4,5 molare Konz. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 704. Cambridge [Mass.]) JUNG.

**O. A. Hougén**, *Absorption von Ammoniak*. Erwidern (vgl. SHERWOOD, vorst. Ref.). Vf. gibt in einer Tabelle u. in Kurvenbildern die experimentellen (darunter noch nicht veröffentlichte, von W. E. Breitenbach bestimmte) u. die aus der Formel berechneten Werte für den Partialdruck von NH<sub>3</sub> in wss. Lsgg. wieder u. leitet die Berechnung ab. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 704—05. Madison [Wis.]) JUNG.

**E. Saxon**, *Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden. Verbesserte Laboratoriumsmethoden zur elektrolytischen Trennung*. (Vgl. S. 1624.) Vf. hat nach dem von ihm angegebenen Verf. unter Benutzung einer Eisenanode in 11 bzw. 12 Stdn.

Na-Amalgam mit 1,3 u. mit 3,4% Na dargestellt. Die Anode bestand im 1. Fall aus Fe-Pulver, im 2. aus einer Scheibe aus MELDRUMS säurebeständigem Metall u. war von einer Schicht pulverisiertem NaOH bedeckt, welches mit soviel W. versetzt war, daß eine Paste entstand. Gute Ergebnisse wurden wegen seiner großen Löslichkeit auch mit NaNO<sub>2</sub> erhalten. RbJ ist zur Elektrolyse besser geeignet als RbOH. Cs ließ sich elektrolyt. bisher nicht abscheiden, wohl aber Ba aus dem Gemisch von Ba(OH)<sub>2</sub> u. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Paste aus CaCl<sub>2</sub> gibt eine mäßig gute Ausbeute, wenn das als Kathode dienende Hg mit einer Petroleumschicht bedeckt ist. Mit dem innigen Gemisch gleicher Teile CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. CaJ<sub>2</sub> erhält man indes viel bessere Ergebnisse als mit einem der 3 Salze für sich. Anod. entstehen dann O, J u. Oxyde des N, die sich sämtlich mit dem abgeschiedenen Ca verbinden, weshalb man zweckmäßig eine kegelförmige Tonzelle mit nach unten gerichteter Spitze verwendet. (Chem. Trade Journ. 77. 236.) BÖTTGER.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Zweigniederlassung Mannheim und Friedrich Martin, Mannheim, Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd.** Weitere Ausbildung des Verf. zur Herst. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. BaCl<sub>2</sub> aus BaO<sub>2</sub> u. HCl gemäß D. R. P. 403253, dad. gek., daß zur Reinigung der erhaltenen Rohlg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> l. Phosphate u. Fluoride bezw. HF verwendet werden. (D. R. P. 418321 Kl. 12i vom 16/5. 1922, ausg. 27/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 403253; C. 1924. II. 2547.) KAUSCH.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G. Deutschland, Verwendung der Endgase der Schwefelsäurekonzentration zur Herstellung von Schwefelsäure.** Die Endgase werden in die Bleikammern einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Anlage geleitet. (F. P. 592561 vom 2/2. 1925, ausg. 5/8. 1925. D. Prior. 22/2. 1924.) KAUSCH.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Elbe, Tschechoslovakische Republik, Verfahren zur Oxydation von Stickstoffverbindungen.** Verf. zur Oxydation von NO, 1. dad. gek., daß NO-haltige Gase der Einw. hochaktiver Kohle ausgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß die Oxydation unterbrochen wird, sobald das Verhältnis von NO zu NO<sub>2</sub> ungefähr 1 : 1 beträgt. (D. R. P. 418322 Kl. 12i vom 16/9. 1922, ausg. 27/8. 1925.) KAUSCH.

**Nobels Explosives Co., Ltd., England, Salpetersäure.** Abfallsäure von Nitrierungen wird in ein- u. derselben Operation denitriert u. konz. (F. P. 592458 vom 29/1. 1925, ausg. 3/8. 1925. E. Prior. 11/2. 1924.) KAUSCH.

**Heinrich Danneel, Hamburg, Gleichzeitige Herstellung von Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid, vorzugsweise für Düngezwecke,** dad. gek., daß man SO<sub>2</sub>, Cl u. NH<sub>3</sub> in stöchiometr. Mengenverhältnissen aufeinander u. auf W., dieses in mindestens stöchiometr. entsprechender Menge, einwirken läßt. — Durch Fraktionieren lassen sich die Salze trennen, für Düngezwecke ist die Trennung überflüssig. (D. R. P. 417214 Kl. 12k vom 29/7. 1924, ausg. 8/8. 1925.) KÜHLING.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Deutschland, Phosphor, Phosphorsäureanhydrid und Phosphorsäure.** Die Abgase des elektr. Ofens, in dem Phosphate in Ggw. von SiO<sub>2</sub> u. Kohle erhitzt wurden, werden unmittelbar durch eine Kammer geleitet, die mit einem elektr. Staubabscheideapp. ausgestattet ist u. auf einer Temp., die höher als die Kondensationstemp. des roten P. ist, gehalten wird. Man kann auch Luft in das Gemisch der P-Dämpfe u. des CO, nachdem diese elektr. vom Staub befreit sind, einleiten. (F. P. 592379 vom 28/1. 1925, ausg. 1/8. 1925. D. Prior. 11/2. 1924.) KAUSCH.

**C. Conradty, Nürnberg, Verfahren und Einrichtung, um durch elektrische Einflüsse aus Kohle künstlichen Graphit im Großbetrieb herzustellen.** Die Rk. im Widerstandsofen geht in der Weise vor sich, daß durch Absaugen der Luft u. der entstandenen Gase aus dem Ofen für eine Druckverminderung im Ofenraum gesorgt wird. Der elektr. Ofen ist mit einem dicht schließenden Gehäuse z. B. aus Blech,

umgeben, an dem eine Absaugevorr. angebracht ist. (Oe. P. 99902 vom 13/3. 1918, ausg. 11/5. 1925. D. Prio. 1/11. 1917.) KAUSCH.

**B. Roos & Co.**, Berlin, *Herstellung von Schwefelnatrium*. Abänderung des Verf. zur Herst. von  $\text{Na}_2\text{S}$  nach D. R. P. 404410, dad. gek., daß man  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zuerst in einem Schacht- oder Drehofen für sich allein zum Schmelzen bringt u. dann in diesem Ofen auf die geschmolzene M. Kohle oder red. Gase einläßt. (D. R. P. 418313 Kl. 12 i vom 16/9. 1924, ausg. 27/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 404410; C. 1925. I. 149.) KAUSCH.

**Nitrogen Corporation**, V. St. A., *Natriumcarbonat und Stickstoff*. Eine ammoniakal. Lsg. wird in Türmen mit einem Gemisch von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{N}_2$  unter einem höheren als dem hydrostat. Druck der Fl. behandelt. (F. P. 592477 vom 6/1. 1925, ausg. 3/8. 1925.) KAUSCH.

**Jone Bertram du Faur**, Australien, *Gewinnung oder Ausscheidung von Eisenoxydhydraten und Calciumsulfat, die in sulfathaltigen Lösungen und Chloridlösungen enthalten sind*. Man fügt zu der Sulfatlsg.  $\text{CaCl}_2$ , filtriert das gefällte  $\text{CaSO}_4$  ab, setzt zu der Lsg. Kalkstein, Kreide oder künstliches  $\text{CaCO}_3$  in Pulverform, rührt um u. setzt sie der Luft unter Druck aus. Das gebildete  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wird abfiltriert. (F. P. 592323 vom 3/1. 1925, ausg. 31/7. 1925. Austr. Prior. 21/1. 1924.) KAUSCH.

**G. Shimadzu**, Kyoto, Japan, *Bleioxyde*. Man erzeugt ein Gemisch von  $\text{Pb}_3\text{O}$  mit metall. Pb dadurch, daß man Stücke von Pb in eine rotierende Trommel gibt u. Luft oder ein anderes oxyd. Gas hindurchschickt, während die Trommel etwa 25 Umdrehungen in der Min. macht. (E. P. 236368 vom 26/6. 1924, ausg. 30/7. 1925. Schwed. P. 57665 vom 14/6. 1923, ausg. 14/10. 1924.) KAUSCH.

**Chemical and Metallurgical Corporation, Ltd. und Stanley Cochran Smith**, England, *Bleicarbonat*.  $\text{PbCl}_2$  wird in Suspension ( $\text{NH}_3$ -Fl.) mit  $\text{CO}_2$  behandelt. (F. P. 592512 vom 30/1. 1925, ausg. 4/8. 1925. E. Prior. 30/1. 1924.) KAUSCH.

**Consortium für Naßmetallurgie**, Oker, Harz, *Bleisalze*. Pb-Erze, -Schlacken, -Abfälle usw. werden mit HCl, wenn nötig, sauer gemacht u. mit einer konz. Lsg. eines Alkali- oder Erdalkalichlorids behandelt. Die erhaltene Lsg. wird, wenn nötig, von Fe durch Oxydation mit Luft,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , Chloraten oder Nitraten befreit u. Metalle wie Ag durch Behandlung mit gekörntem oder schwammigem Pb entfernt. Die gereinigte Lsg. wird mit einem Salz oder einer Säure des Cr, W, Mo, U, As oder Sb behandelt. (E. P. 236440 vom 14/11. 1924, ausg. 30/7. 1925.) KAUSCH.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**L. M. Dennis und A. W. Laubengayer**, *Germanium*. XI. *Germanium-Gläser*. Vorl. Mitt. (X. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 790; C. 1925. I. 2325.) Analog den Silicatgläsern stellen Vff. Gläser her, die statt  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  enthalten, u. zwar sind die Zuss. von verschiedenen Arten, einem dichten Flint, Flint, Borat- u. Bahaltigen Ge-Glas, beschrieben. Die Ge-Gläser sind leichter homogen u. frei von Luftblasen herzustellen, als die Kieselsäuregläser, weil sie bei tieferen Temp. schmelzen als diese. Alle Ge-Gläser haben einen höheren Brechungsindex als die entsprechenden Si-Gläser. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1945—47. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) JOSEPHY.

**Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung** Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer G. m. b. H., Berlin, und Max Platzsch, Berlin-Schöneberg, *Aufbereitung von Ton*, 1. dad. gek., daß Tone aller Art mit einer Lsg. durchsetzt werden, welche durch Behandlung organ. Stoffe, wie Holzmehl, Torfmehl, Fruchtabfälle u. dgl. mit  $\text{SO}_2$  erhalten werden. — 2. dad. gek., daß die Lsg. durch Behandlung organ. Stoffe mit  $\text{SO}_2$  enthaltenden Heizgasen bereitet wird. —

Das Verf. ermöglicht die Durchführung der Aufbereitung von Tonen innerhalb weniger Wochen. Auch unplast., bisher nicht verarbeitbare Tone können nach dem Verf. aufbereitet werden. (D. R. P. 417361 Kl. 80b vom 13/7. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

**Ernest Martin**, Aix, *Herstellung eines Eisenzements*, 1. dad. gek., daß ein Gemisch von mindestens 2 Moll. CaO auf 1 Mol. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, u., falls Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden ist, 1 Mol. CaO auf 1 Mol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, möglichst ohne Gehalt an SiO<sub>2</sub>, hergestellt u. bei unter dem F. der M. liegender Temp. gebrannt wird. — 2. dad. gek., daß bei SiO<sub>2</sub> enthaltenden Ausgangsstoffen oder schwefelhaltigen Pyritabbränden 2 Moll. CaCO<sub>3</sub> auf 1 Mol. SiO<sub>2</sub> u. 1 Mol. CaCO<sub>3</sub> auf 1 Atom Schwefel zugesetzt wird. — Gebrannt wird zwischen 1100 u. 1300°. (D. R. P. 416765 Kl. 80b vom 5/6. 1924, ausg. 30/7. 1925. F. Priorr. 17/9. 1923 u. 4/2. 1924. Teilref. nach F. P. 571572 s. C. 1924. II. 2080.) KÜHLING.

**Wilhelm Knap** und **Franz Becker**, Mülheim, Ruhr, *Herstellung von Mauersteinen aus schmelzflüssiger Schlacke* u. brennfähigen Zuschlägen, wie Ton u. dgl., dad. gek., daß die schmelzfl. Schlacke unter Beimischung der Zuschläge zu einer formbaren steifen M. verarbeitet wird, aus der die Mauersteine unmittelbar geformt werden. — Zwecks Erleichterung der Zerteilung des Tons u. dgl. in der fl. Schlacke kann Asche, Bims Kies o. dgl. beigelegt werden. Die erhaltenen Steine sind nicht glasig u. splitterig. (D. R. P. 416767 Kl. 80b vom 1/5. 1923, ausg. 28/7. 1925.) KÜ.

**Johann Jakob**, Seebach-Zürich, *Herstellung von Kunststeinen* aus Verb. vom allgemeinen Typus SiO<sub>4</sub>R<sub>2</sub>“, wo R“ beliebige zweiwertige Metalle u. deren Mischungen bedeutet, ferner von Prodd., die basenreicher sind als das folgende äquimolekulare Gemenge SiO<sub>4</sub>R<sub>2</sub>“ + SiO<sub>3</sub>·SiO<sub>4</sub>R<sub>2</sub>“ u. von Verb. aller dreiwertigen Metalle vom Typus Al<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, sowie sämtlicher Prodd., die basenreicher sind als das äquimolekulare Gemenge Al<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + Al<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>·SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> u. ferner aller entsprechenden Mischungen zwei- u. dreiwertiger Metalle, dad. gek., daß man Sulfate mit entsprechenden Zusätzen schm. — Das Verf. erfordert niedrigere Temp. als bekannte ähnliche Verf., u. es werden deshalb Verluste durch Verflüchtigung vermieden. (D. R. P. 417360 Kl. 80b vom 23/12. 1924, ausg. 10/8. 1925.) KÜHLING.

**Rekord-Cement-Industrie G. m. b. H.**, Frankfurt a. M., und **Oskar Tetens**, Oerlinghausen, *Herstellung zementartiger Mörtelbildner*. (D. R. P. 407534 Kl. 80b vom 20/9. 1922, ausg. 17/7. 1925. — C. 1925. II. 1382 [A. P. 1536165].) KÜHLING.

**V. Lefebure**, London, *Putz*. Man setzt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu gemahlenem Anhydrit in Mengen von 1/8—2%. (E. P. 236695 vom 8/5. 1924, ausg. 7/8. 1925.) KAUSCH.

**Maschinenfabrik Oerlikon**, Oerlikon, Schweiz, *Herstellung einer leicht formbaren hochfeuerfesten Masse* unter Verwendung von Schamotte, Graphit, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, dad. gek., daß H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> mindestens im Verhältnis 4H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> gemischt in dem für die Anfeuchtung der M. benötigten W. gel. werden. — Es können keram. Massen beliebiger Zus. hergestellt werden. Diese trocknen rasch an der Luft, Risse bilden sich auch nicht, wenn das Trocknen durch Erwärmen beschleunigt wird. (D. R. P. 416766 Kl. 80b vom 24/6. 1924, ausg. 28/7. 1925. Schwz. Prior. 12/5. 1924.) KÜHLING.

**Rombacher Hüttenwerke**, Koblenz, und **Jegor Israel Bronn**, Hannover, *Kontinuierliches Sintern und Schmelzen von hochfeuerfesten Metalloxyden*, Gesteinen u. dgl. nach Pat. 368328, 1. dad. gek., daß das Gut durch die zwischen feststehenden Wänden in Richtung der Lichtbögen sich fortbewegende Ofensohle in dauernder Bewegung gehalten wird. — 2. Kanalofen mit bewegter Sohle zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Lichtbögen in der Bewegungsrichtung der Ofensohle verlaufen. — 3. dad. gek., daß die Ofensohle im Grundriß

knieförmig ist. — Verf. u. Ofen sind besonders zur Behandlung sehr zähbleibender oder zum Kleben an den Wandungen oder dem Herd neigender Stoffe geeignet. (D. B. P. 417375 Kl. 80c vom 13/3. 1923, ausg. 10/8. 1925. Zus. zum D.R.P. 368328; C. 1923. II. 847.)

KÜHLING.

Carl Buberl, Detroit, V. St. A., *Feuerfeste Massen*. 96,51 Teile Siliciumcarbid, 3,49 Teile Feldspat oder 2,54 Teile Emaille u. 0,95 Teile Borax, sowie 7,14 Teile einer Mischung von Mehl, Leinöl u. W. werden innig vermengt, geformt u. langsam auf etwa 775° erhitzt u. einige Stdn. auf dieser Temp. erhalten. Dabei verdampft das W., die organ. Bestandteile verbrennen u. es hinterbleibt ein etwas poriges Erzeugnis von hoher Feuerfestigkeit. (A. P. 1546616 vom 28/12. 1923, ausg. 21/7. 1925.)

KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

—, *Der Einfluß sauren Phosphats auf den Wert von Ammoniumsulfat*. Ammoniumsulfat übt eine lösende Wrkg. aus, Phosphat dagegen eine fällende, besonders auf Eisensalze; es entsteht hierdurch leicht Chlorose. Phosphat übt nur mit Kalk gemischt gute Wrkgg. aus, beide Teile dagegen allein beträchtlich minder gute. Weiter werden die bekannten Tatsachen, auf denen die Wrkg. des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  beruht, besprochen, ferner die lösende Wrkg. der freiwerdenden Säure auf tert. Calciumphosphat. (The American Fertilizer 63. 32—35.)

HAASE.

J. S. Joffe und H. C. Mc Lean, *Kolloidale Bodeneigenschaften und Bodenfruchtbarkeit*. I. *Die Saugkraft von Böden als ein Merkmal ihres Kolloidgehaltes*. Mit Hilfe der Methode von KORNEV (Russian Journ. Exp. Agr. 22. S. 105 (1921—1923)) bestimmt Vf. die Saugkraft von verschiedenen Bodenarten; sie ist eine Funktion der wirksamen Oberfläche der kolloidalen Teile des Bodens. Das Verhältnis  $\frac{\text{Saugkraft des Bodens}}{\text{Saugkraft der Kolloide}} \times 100$  gibt einen brauchbaren Näherungswert für den Kolloidgehalt des Bodens. (Soil Science 20. 169—74. (New Jersey Agr. Exp. Stat.)

TRÉNEL.

William H. Wright, *Die Knöllchen Bakterien von Soja-Bohnen*. II. *Versuche über Stickstoff-Assimilation*. An Gewächshaus- u. Feldvers. zeigt Vf., daß Sojabohnen, die mit den beiden isolierten Formen A u. B (Soil Science 20. 95) von Pseudomonas radicecola geimpft worden sind, verschiedene Erträge geben. Form A legt mehr als zweimal soviel N fest als Form B. (Soil Science 20. 131—39. Univ. of Wisconsin.)

TRÉNEL.

A. Gregoire, *Bodenazidität und Zuckerrübenbau*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Frage der „Bodenreaktion“ u. empfiehlt zur Bodenkalkung besonders den Scheideschlamm der Zuckerfabriken. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 504—10.)

TRÉNEL.

Ch. Brioux und J. Pien, *Anwendung der Chinhydronelektrode zur p<sub>H</sub>-Bestimmung der Böden*. Vf. bestimmt die Rk. von 37 verschiedenen französ. Böden mit der H<sub>2</sub>- u. der Chinhydronelektrode in Suspensionen u. Zentrifugaten. Auftretende Abweichungen werden durch die Ggw. der festen Bodenteilchen u. durch Diffusion von KCl aus der elektrolyt. Brücke erklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 141—43.)

TRÉNEL.

Lucien Leroux, *Die neuen Fortschritte in der Kenntnis der Bodenmikroben*. Vf. stellt die bisherigen Kenntnisse über Menge, Art u. Wirksamkeit der Mikroflora eines Bodens zusammen. Er bespricht die Verbrennung des organ. Materials, die Hydrolyse des stickstoffhaltigen Materials u. deren Umwandlung in Ammoniak, die Bindung atmosphär. Stickstoffs durch eine Reihe von Azotobacter, sowohl anaerober wie aerober Natur, die Oxydation des Ammoniaks, welche mit Nitri-



fikation bezeichnet wird, den Prozeß der Denitrifikation, d. h. der Red. der Nitrate, u. endlich den Thiobacillus denitrificans, der freien Schwefel zu Sulfaten oxydiert u. Nitrate zu Stickstoff abbaut. Vf. gibt ferner einige Erklärungen zu der Erscheinung der Ermüdung u. Vergiftung eines Bodens, u. er stellt die Behauptung auf, daß die Unters. der Mikroflora u. -fauna eines Bodens wohl ein Maß für die Fruchtbarkeit eines Bodens liefern kann. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 464—69.) HAASE.

F. W. Parker, *Die Adsorption von Phosphaten durch Pasteur-Chamberland Filter*. Mit der „Coeruleo-Molybdat“-Methode nach DENIGES (Soil Science 17. 229; C. 1925. I. 2568) untersucht Vf. die Adsorption von Phosphaten durch Pasteurfilter; gebrauchte Filter absorbieren die Lösungen u. Bodenauszüge beträchtliche Mengen; neue Filter absorbieren nicht, enthalten jedoch w. l. Phosphate. Behandlung mit konz. HCl u. 4-std. Glühen im elektr. Ofen zerstörte die absorbierende Kraft nicht völlig. (Soil Science 20. 149—58. Alabama Polyt. Institut.) TRÉNEL.

General Chemical Company, New York, übert. von: Ruric C. Roark, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus *Bariumtetrasulfid*. Durch Einw. von kohligem Stoffen auf BaSO<sub>4</sub> gewonnenes rohes BaS, enthaltend 60% BaS, BaCO<sub>3</sub>, Kohle u. andere Stoffe, wird mit der für die B. von BaS, berechneten Menge feingepulvertem S vermischt. Beim Zusatz von k. W. entsteht eine wss. Lsg. von BaS<sub>2</sub>, die als Spritzbrühe verwendet wird. (A. P. 1549220 vom 23/3. 1922, ausg. 11/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

J. J. van Laar, *Einiges über den Hochofenprozeß*. Krit. Bemerkungen zu einer Arbeit von KOREVAAR (S. 981). Vf. stellt eine theoret. Gleichung des Wärme-gleichgewichts beim Hochofenprozeß auf, deren Ableitung im Original nachzulesen ist. (Chem. Weekblad 22. 367—70. Tavel sur Clarens.) K. WOLF.

A. Korevaar, *Erwiderung an Herrn J. J. van Laar: Einiges über den Hochofenprozeß*. Vf. hebt hervor, daß es nicht angängig ist, Faktoren von techn. Bedeutung beim Aufstellen einer Theorie unberücksichtigt zu lassen. Vf. präzisiert seine Auffassung dahingehend, daß man bei der Hochofentheorie nicht von der Thermochemie, sondern vom Hochofen ausgehen soll; wie die Hochofenvorgänge sich durch thermochem. Überlegungen erklären lassen, ergibt sich nur aus solchen Betrachtungen, die aus dem Hochofenbetrieb selbst herrühren. (Chem. Weekblad 22. 370—71. Utrecht.) K. WOLF.

Stanislaw Zaleski, *Ferrosilicium*. Vf. bespricht die Eigenschaften von Ferrosilicium sowie seine Herst., wobei auf die prakt. Herstellungsmöglichkeiten in Polen näher eingegangen wird. (Przemysl Chemiczny 9. 116—26. Chorzow.) TENNENBAUM.

Fried. Krupp, Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Reaktionsschmelzen feiner Sulfide und Oxyde im Schwebestand*, dad. gek., daß die zur Oxydation oder Red. erforderlichen Mittel ganz oder zum Teil in Form von festen Verbb. zugeschlagen werden, für die bei der Oxydation von Sulfiden Oxyde, Sulfate, Nitrate oder Silicate u. bei der Red. von Oxyden, Sulfaten, Nitraten oder Silicaten Sulfide angewendet werden. — Es wird eine bessere Ausnutzung der Wärme als bei den bekannten Verff. erzielt, da die Menge der Abgase erheblich geringer ist. (D. R. P. 417458 Kl. 40a vom 23/2. 1924, ausg. 12/8. 1925.) KÜHLING.

Alfred Hörnig, Dresden, *Kupolofen*, bei dem der von einer Seite eingeblasene u. vorgewärmte Gebläsewind u. die auf der gegenüberliegenden Seite abgeführten Abgase wagerecht u. wechselseitig die Schmelzschicht durchziehen, dad. gek., daß

die Gichtöffnung durch eine Schale abgeschlossen ist, wobei diese aus 2 ausschwingbaren Teilen besteht, so daß durch Ausschwenken der Schalenteile die Gichtöffnung frei wird u. das in die Schale gefüllte Schmelzgut in den Schacht fällt. — Es entfällt die reduzierende Wrkg. der Abgase; ihre CO<sub>2</sub> kann nicht der Füllung des Schachtes unter B. von unverbrannt entweichendem CO Kohlenstoff entziehen. (D. R. P. 416897 Kl. 18a vom 12/1. 1924, ausg. 29/7. 1925.) KÜHLING.

**Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges.**, Gelsenkirchen (Erfinder: Carl Pardun und Hugo Koch, Gelsenkirchen), *Erzeugung von Heizgasen für den Betrieb von Trockenöfen* in Gießereien unter Verwendung einer Feuerung, bei der den Brennstoffen vorgewärmte Luft zugeführt wird, dad. gek., daß die vorgewärmte Luft zu einem Teil mit den Brennstoffen gemischt in den Verbrennungsraum eingeführt, zum anderen Teil in das Heizgasgemisch zu seiner Weiterbeförderung strahldüsenartig hineingeblasen wird. — Wärmegrad u. Druck der vorgewärmten Luft werden in bekannter Weise geregelt. Bei Kohlenstaubfeuerung etwa zu befürchtende Flugaschenbildung wird dadurch vermieden, daß durch Überhitzung der Primärluft die Hitze im Verbrennungsraum auf eine Höhe gebracht wird, die eine Verschlackung der Asche gewährleistet. Das Verf. arbeitet wärmewirtschaftlich in denkbar günstigster Weise. (D. R. P. 417198 Kl. 82a vom 25/5. 1923, ausg. 8/8. 1925.) OELKER.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, Wilmington, übert. von: **Walter M. Mitchell**, Philadelphia, *Stahlgegenstände mit Chromstahloberfläche*. Auf die Innenwände der noch frischen Form, in welche der Stahl gegossen wird, wird nacheinander eine Mischung von Wasserglas u. pulverförmigem metall. Cr, dessen Korngröße etwa einem 15—40-Maschensieb entspricht, u. eine Mischung von Wasserglas u. Cr von einer Korngröße, welche etwa einem 80—100-Maschensieb entspricht, aufgetragen. Die Form wird dem üblichen Backverf. unterworfen u. dann mit dem fl. Stahl gefüllt. (A. P. 1545438 vom 24/9. 1924, ausg. 7/7. 1925.) KÜHLING.

**Adolph Cohn**, New York, *Legierungen*. Pt u. Legierungen des Pt mit Ir, Pd, Au oder mehreren dieser Metalle werden mit Ru legiert. Die Erzeugnisse sind sehr beständig gegen zerstörende Einflüsse u. leichter bearbeitbar als Ru-freie Legierungen des Pt, besonders Pt-Ir-Legierungen. Diesen gegenüber bieten sie den Vorteil niedriger FF. bei gleicher Härte, da der härtende Einfluß von 3 Teilen Ru dem von 10 Teilen Ir gleich ist. (A. P. 1545234 vom 26/2. 1923, ausg. 7/7. 1925.) KÜHLING.

**Ludwig Kaul und Ernst Haberer**, Freiburg i. Br., *Herstellung eines Lagermetalls*, dad. gek., daß raffiniertes Zn unter peinlicher Fernhaltung von O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> im elektr. Ofen zuerst in den fl. u. dann in den gasförmigen Zustand versetzt wird, worauf man das Zn mit Stickstoff-Hydrazin verbindet, welches Prod. (Zink-Stickstoff-Hydrazin) in dem Verhältnis 21,89%, Zink-Stickstoff-Hydrazin mit 67,93% reinem Zn u. etwa 10,18% Sn zusammengeschmolzen wird. — Angaben über Herst. u. Eigenschaften des Zink-Stickstoff-Hydrazins enthält die Patentschrift nicht. (D. R. P. 417742 Kl. 40b vom 9/3. 1924, ausg. 17/8. 1925.) KÜHLING.

**Dr. Hoffmann & Co. G. m. b. H.**, Dresden, *Herstellung von Gußformen aus Magnesiumsilicat*, dad. gek., daß das Magnesiumsilicat in kleinstückiger oder pulverförmiger Gestalt zu Gußformen gepreßt u. dann geglüht wird. — 2. dad. gek., daß das kleinstückige oder pulverförmige Magnesiumsilicat bereits vor seiner Pressung zur Form geglüht wird. — Die Erzeugnisse sind für den Metallguß geeignet. (D. R. PP. 416961 Kl. 31c vom 20/2. 1924, u. 416962 [Zus.-Pat.] Kl. 31c vom 27/6. 1924, ausg. 3/8. 1925.) KÜHLING.

**Heinrich Kretzer**, Koblenz-Wallersheim, *Trübung von Emailen und Glasuren*, 1. dad. gek., daß man den Emailen u. Glasuren als Trübungsmittel auf der Mühle

gleichzeitig SiO<sub>2</sub> u. wasserunl. Fluorverb. solcher Metalle zusetzt, welche weiße Oxyde bilden. — 2. dad. gek., daß an Stelle von SiO<sub>2</sub> saure Silicate solcher Metalle zugesetzt werden, welche weiße Oxyde bilden. — 3. dad. gek., daß TiO<sub>2</sub> oder saure Titanate zugesetzt werden. — Die Deckkraft kann durch starkes Glühen verbessert werden. (D. R. P. 416937 Kl. 48c vom 16/5. 1915, ausg. 3/8. 1925.) KÜHLING.

John J. Varn Buhler, Detroit, Michigau, *Rostentfernungsmittel*, bestehend aus Leinöl, einem Lösungsm. für dieses (A.), HCl u. CH<sub>3</sub>COOH. (A. P. 1548495 vom 26/4. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KAUSCH.

## IX. Organische Präparate.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, übert. von: William S. Calcott, Pensgrove, New Jersey, V. St. A., *Wiedergewinnung von Essigsäure aus der Abfallauge von der Monochloressigsäureherstellung*. Die saure, nahezu wasserfreie Abfallauge wird mit in der Säure unter H<sub>2</sub>-Entw. l. Metallen behandelt, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. aus dem Reaktionsgemisch die freie CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H durch Dest. abgeschieden. — Z. B. wird eine 47,5 Teile Cl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, 47,5 Teile CHCl<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, 5 Teile CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H u. geringe Mengen Verunreinigungen, wie SCl<sub>2</sub>, HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, enthaltende Abfallauge mit Fe-Spänen oder gemahlenem Fe versetzt, das Gemisch am Rückflußkühler 2 Stdn. auf 100° erhitzt, nach Beendigung der HCl-Entw. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° Bé versetzt, das Gemisch gerührt, die CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H abdest. u. kondensiert. Die Ausbeute an *Eg.* beträgt 70—75%. An Stelle von Fe kann man auch Zn oder Sn verwenden. (A. P. 1547201 vom 6/4. 1921, ausg. 28/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Charles B. Jacobs, Wilmington, V. St. A., *Gewinnung von Cyanalkali aus seinen Gemischen mit anderen Alkaliverbindungen*. Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß die Löslichkeit des Alkali-(Natrium-)cyanids in wss. Lsgg., welche neben ihm Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gegebenenfalls auch NaCl oder NaF u. bis zu 8% NaOH enthalten, mit sinkender Temp. stark abnimmt, während die Löslichkeit der genannten anderen Alkaliverbb. dabei unverändert bleibt, zum Teil sogar steigt. Man gewinnt deshalb aus MM., welche außer NaCN die erwähnten Verb. enthalten, z. B. den Erzeugnissen der Cyanidsynthese aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, C u. N in einer Ausbeute von 90—95% NaCN von einem Reinheitsgrade von 96—99%, wenn man sie mit W. von 36—40° (höhere Temp. sind zu vermeiden, weil sonst Verseifung des Cyanids eintritt) zweckmäßig im Gegenstrom auslaugt u. die erhaltenen Lsgg. auf etwa 10°, verteilt unter fortgesetztem Rühren abkühlt. (A. P. 1546932 vom 11/3. 1920, ausg. 21/7. 1925.) KÜ.

Stickstoffwerke G. m. b. H., Spandau (Erfinder: Heinrich Franck, Charlottenburg und Hugo Heimann, Berlin-Steglitz), *Darstellung von Blausäure oder Lotteniden aus Metalcyanamiden*, 1. dad. gek., daß man Metalcyanamide, z. B. CaCN<sub>2</sub> (Kalkstickstoff) bei Temp. von oder oberhalb beginnender Rotglut mit CO-H-Gemischen, z. B. Wassergas behandelt u. die entstandene CNH in bekannter Weise weiter verarbeitet. — 2. dad. gek., daß man auf den techn. Kalkstickstoff, mit oder ohne Zusatz von Kohle, überhitzten Wasserdampf bei entsprechender Temp. einwirken läßt. — Im letzteren Fall bildet sich aus der in dem Kalkstickstoff vorhandenen u. gegebenenfalls der zugesetzten Kohle u. dem Wasserdampf Wassergas, das im Sinne des Verf. gemäß Anspruch 1 auf das Calciumcyanamid einwirkt. (D. R. P. 417018 Kl. 12k vom 9/4. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Schwefelkohlenstoff*. Kohlenstoffhaltiges Material wird bei Glüh-temp. in einem Schachtofen in CS<sub>2</sub> übergeführt, der elektr. oder anderweitig geheizt wird. In einem besonderen elektr. Ofen wird das kohlenstoffhaltige Material vorher entgast. Dieser Ofen enthält

Elektroden, von denen die obere beweglich ist. (E. P. 236577 vom 2/7. 1925, Auszug veröff. 26/8. 1925. Prior. 3/7. 1924.) KAUSCH.

**The Goodyear Tire & Rubber Company**, übert. von: **William J. Kelly** und **Claude H. Smith**, Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Diarylthioharnstoffen*. Man gibt überhitzten  $\text{CS}_2$ -Dampf zu einem prim. aromat. Amin bei einer zwischen dem Kp. des  $\text{CS}_2$  u. dem Zersetzungspunkt des Thioharnstoffs liegenden Temp. — Z. B. wird *Anilin* mit etwas S als Katalysator versetzt u. auf 88—92° unter Rühren erhitzt. In die h. Fl. leitet man durch ein am Boden des Gefäßes befindliches Rohr überhitzten  $\text{CS}_2$ -Dampf u. steigert die Temp. ganz allmählich auf 110—115°. Der bei der Umsetzung entstehende  $\text{H}_2\text{S}$  u. etwas  $\text{CS}_2$  werden durch einen Kondensator u. alsdann durch k. Anilin geleitet u. der  $\text{H}_2\text{S}$  von einer Alkalilsg. absorbiert. Nach beendeter Einleitung des  $\text{CS}_2$  wird das Gemisch zur Vervollständigung der Rk. auf 130—135° erhitzt u. die h. M. in k. W. einlaufen gelassen. In die feinverteilte M. leitet man Dampf zur Entfernung von freiem Anilin, dekantiert den Schlamm ab, trocknet den *Diphenylthioharnstoff* u. mahlt u. siebt ihn. In analoger Weise erhält man *Diarylthioharnstoffe* aus *Toluidinen*, *Xylidinen*, *p-Aninodimethylanilin* oder *Aminocymol*. Das Verf. ermöglicht eine schnelle B. der Diarylthioharnstoffe in hoher Reinheit. Die Ausbeuten betragen nach 4—5-stdg. Einw. 85% des angewandten Amins. (A. P. 1549720 vom 5/6. 1920, ausg. 11/8. 1925.) SCHOTTL.

**Arthur Lachman**, San Francisco, California, V. St. A., *Herstellung von Diphenylamin*. Anilin wird mit aromat. Sulfosäuren oder deren Anilin- oder  $\text{NH}_3$ -Salzen auf 200—220° erhitzt. — Z. B. werden Anilin u. Benzolsulfosäure in einer Destillierblase zum gelinden Sieden erhitzt. Die entweichenden, Anilin u.  $\text{NH}_3$  enthaltenden Dämpfe werden kondensiert u. das vom  $\text{NH}_3$  befreite Anilin von Zeit zu Zeit in die Destilliervorr. zurückgegeben. Nach 72-std. Erhitzen wird die Temp. allmählich gesteigert, wobei nicht umgesetztes Anilin überdest. Zwecks Vermeidung von Zerss. der Benzolsulfosäure muß die Temp. sorgfältig unterhalb 220—230° gehalten werden. In der Vorr. bleibt ein Gemisch von *Diphenylamin*, dem Anilinsalz der Benzolsulfosäure, das als Katalysator bei der Umsetzung dient, u. etwas freiem Anilin zurück, die in geeigneter Weise getrennt werden. Gegenüber der üblichen Herst. von Diphenylamin aus Anilin u. dessen Halogenhydraten bietet das Verf. den Vorteil, daß unter gewöhnlichem Druck bei wesentlich niedrigeren Temp. gearbeitet werden kann, so daß die B. teurerer Nebenprodd. vermieden u. die Endausbeute an Diphenylamin wesentlich erhöht wird. (A. P. 1549136 vom 23/11. 1921, ausg. 11/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Philip A. Kober**, Hastings-on-Hudson, New York, übert. von: **Paul George Dohr**, Yonkers, New York, V. St. A., *Herstellung der Monoformaldehydsulfoxylsäure des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols*. Man läßt formaldehydsulfoxylsaures Na auf eine derart stark saure Lsg. des Diaminodioxyarsenobenzols einwirken, daß die freie N-Monoformaldehydsulfoxylsäure der Arsenverb. ausfällt, entfernt die Mutterlauge u. die Verunreinigungen, löst den Nd. in Alkali u. dampft die alkal. Lsg. zur Trockne ein oder füllt das Na-Salz der Sulfoxylsäure mit einem indifferenten organ. Lösungsm. — Z. B. wird das Dichlorhydrat des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols in W. gel., man kühlt die Lsg. auf 20° ab, filtriert gegebenenfalls u. gibt eine klare wss. Lsg. von formaldehydsulfoxylsaurem Na (1 Mol.) unter Rühren hinzu. Nach 5—10 Min. beginnt ein anfänglich gelatinöser Nd. auszufallen, nach 1 Stde. ist die Ausfällung beendet. Man filtriert, wäscht mit 2-n. HCl u. schließlich unter Luftausschluß oder in einer indifferenten Gasatmosphäre den Nd. mit dest. W. aus. Die feuchte N-Monoformaldehydsulfoxylsäure wird dann in wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - oder NaOH-Lsg. gel. u. die Lsg. entweder im Hochvakuum zur Trockne eingedampft oder unter Luftausschluß mit Aceton gefüllt. Das so erhaltene Na-Salz der N-Monoformaldehydsulfoxylsäure des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols, dunkelorange oder

braunes amorphes Pulver, bezw. bei Fällung mit Aceton, gelbes Pulver, in W. langsamer l. als gewöhnliches Neosalvarsan, da es mit reinem Diaminodioxarsenobenzol die Neigung zeigt zu gelatinieren, enthält, je nach dem Reinheitsgrad u. der Trockenheit, 29,5—32% As. Es krystallisiert mit 2 bzw. 1 Mol. H<sub>2</sub>O, die beim Erwärmen völlig ausgetrieben werden. — Geht man von dem freien *Diaminodioxarsenobenzol* aus, so wird dieses nach dem Auswaschen mit 60° h. W. mit wenig W. zu einer gleichmäßigen Paste emulgiert u. in kleinen Anteilen 2-n. HCl bis zur völligen Lsg. hinzugegeben. Die das *Monochlorhydrat* enthaltende Lsg. wird ohne besondere Vorsichtsmaßregeln filtriert, da die Arsenoverb. in saurer Lsg. nur sehr langsam durch den Luft-O<sub>2</sub> oxydiert wird. Das Filtrat wird mit der wss. Lsg. von 1 Mol. formaldehydsulfoxylsaurem Na versetzt, wobei zunächst das freie Diaminodioxarsenobenzol als gelber Nd. ausfällt, der jedoch auf Zugabe von 2-n. HCl in Lsg. geht. Nach kurzem Stehen beginnt dann aus der anfänglich klaren Lsg. die Abscheidung der N-Formaldehydsulfoxylsäure, die wie oben weiterverarbeitet wird. Das Verf. bietet den Vorteil, daß ein von unbeständigen u. katalyt. wirkenden Verunreinigungen, wie NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, bezw. A., freies Prod. gewonnen wird. (A. P. 1549465 vom 31/12. 1921, ausg. 11/8. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Carlisle H. Bibb**, New Brunswick, New Jersey, V. St. A., *Darstellung von Phenol*. Man leitet ein Gemisch von Bzl., Luft oder O<sub>2</sub> u. geringe Mengen N-Oxyde (1% des Bzl.-Luftgemisches) durch ein auf ca. 700° erhitztes Rohr. — Z. B. wird Bzl. auf ca. 60° erhitzt u. ein Luftstrom durchgeleitet, das 3 Voll. Luft u. 1 Teil Bzl.-Dampf enthaltende Gemenge mit Luft-HNO<sub>3</sub> Dämpfen gemischt u. das Gemisch durch ein auf 700° erhitztes Quarzrohr geleitet. Die austretenden h. Gase werden auf ca. 85° abgekühlt, wobei sich das Phenol als bräunliche Fl., enthaltend geringe Mengen Naphthalin, Diphenyl, Diphenylenoxyd u. andere Nebenprodd., abscheidet. Man trennt das *Phenol* durch fraktionierte Vakuumdest. ab u. reinigt es durch Umkrystallisieren. (A. P. 1547725 vom 18/6. 1923, ausg. 28/7. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**British Dyestuffs Corporation Limited**, London, und **Herbert Henry Hodgson**, Bradford, *Herstellung von m-Halogenphenolen*. Man diazotiert m-Halogenaniline u. zers. die Diazolsgg. derart, daß einerseits keine freie HNO<sub>3</sub> in den Lsgg. vorhanden ist u. andererseits die gebildeten m-Halogenphenole so schnell durch Dampfdest. aus den Lsgg. entfernt werden, daß eine Kuppelung mit noch unzers. Diazoverb. verhindert wird. — Z. B. wird *m-Chloranilin* in verd. schwefelsaurer Lsg. diazotiert, wobei mit der Zugabe des NaNO<sub>2</sub> aufgehört wird, bevor sämtliches m-Chloranilinsulfat verschwunden ist. Man rührt noch 2 Stdn. in der Kälte u. filtriert die Diazolsg. von den unveränderten Krystallen des Sulfats ab. Hierauf wird 50%ig. wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Sieden erhitzt u. unter Durchleiten eines Dampfstromes die filtrierte Diazolsg. eintropfen gelassen. Das gebildete *m-Chlorphenol* dest. mit dem Dampf über u. wird in üblicher Weise weiterbehandelt. — Analog erhält man aus *m-Brom-* u. *m-Jodanilin* das *m-Brom-* bzw. *m-Jodphenol*. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. (E. P. 200714 vom 29/7. 1922, ausg. 9/8. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

**John Morris Weiss**, New York, V. St. A., *Herstellung von Resorcin*. Man behandelt Bzl. bei einer Endtemp. von 275—300° mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 58 bis 70% SO<sub>3</sub>, neutralisiert die entstandene *Benzoldisulfosäure* mit Na-Salzen u. verschmilzt das Dinatriumsalz in üblicher Weise mit Ätzalkalien. Z. B. wird Bzl. mit 65%ig. Oleum bei Temp. unterhalb 30° in einem geschlossenen Gefäß innig gemischt u. hierauf innerhalb 1 Stde. auf 70°, eine zweite Stde. bis zu 250°, eine dritte Stde. bis zu 275° u. zuletzt 1/2 Stde. unter ständigem Rühren auf 300° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 200° abgekühlt u. abgelassen. Man neutralisiert mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH oder besser mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, erhalten beim Verschmelzen einer früheren Charge von Benzoldisulfosäure mit NaOH. Das hierbei freiwerdende SO<sub>2</sub>

kann dann zum Neutralisieren des bei der Alkalischemelze gewonnenen *Resorcin*-natriums dienen. Das Verf. ermöglicht die Neutralisierung des nur wenig freie  $H_2SO_4$  enthaltenden Sulfonierungsgemisches unmittelbar mit NaOH oder Na-Salzen. (A. P. 1547186 vom 28/6. 1923, ausg. 28/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, übert. von: Walter Wollaston, Carneys Point, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von o-Acylbenzoesäuren*. Die durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf arom. KW-stoffe oder deren Substitutionsprodd. in Ggw. von  $AlCl_3$  erhältlichen organ. Al-Verbb. werden mit verd. Mineralsäuren digeriert, wobei nach einigem Stehen zwei Schichten entstehen, von denen die obere eine Lsg. der Acyl-o-benzoesäure in überschüssigem arom. KW-stoff, die untere eine wss. Lsg. von  $AlCl_3$  enthält. Die beiden Schichten werden alsdann in üblicher Weise getrennt u. weiter verarbeitet. — Z. B. wird in Bzl. gel. *Phthalsäureanhydrid* mit  $AlCl_3$  (wasserfrei) auf  $80^\circ$  erhitzt, das Reaktionsprod. mit 4%ig. wss. HCl zers., die obere Schicht von der unteren wss. Schicht abdekantiert u. aus der ersteren entweder das Bzl. abdest. oder durch Abkühlen der Bzl.-Lsg. die *Benzoyl-o-benzoesäure* zur Krystallisation gebracht. — Analog erhält man aus *Chlorbenzol* u. *Phthalsäureanhydrid* die *p-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure*, sowie aus *Toluol* u. *Phthalsäureanhydrid* ein Gemisch von *m-* u. *p-Methylbenzoyl-o-benzoesäure*, das durch Einw. von rauchender  $H_2SO_4$  in *2-Methylanthrachinon* übergeht. Die neue Arbeitsweise erübrigt die sonst erforderliche Dest. des Reaktionsprod. mit Wasserdampf, zwecks Entfernung des Bzl. oder seiner Derivv., sowie andere Maßnahmen, wie Filtration u. Fällung der Lsg. (A. P. 1547280 vom 3/2. 1921, ausg. 28/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Moll, Wien, *Herstellung von Kalkcasein aus natürlichen oder künstlichen Caseinlösungen bezw. -emulsionen*. Das Casein wird aus den Lsgg. durch Kochen mit milchsaurem Kalk ausgefällt. — Man kann auf diese Weise die Caseinlsgg. oder -emulsionen, selbst wenn sie an sich schon ungenießbar sind, zu genießbarem Kalkcasein auswerten. (Oe. P. 100454 vom 22/3. 1923, ausg. 10/7. 1925.) OELKER.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

H. Staudinger, *Zur Chemie des Kautschuks und der Guttapercha. Über Isopren und Kautschuk*. X. Mitt. Vf. entwickelt seine Ansicht über die Konst. des Kautschuks u. kommt zu dem Resultat, daß der Kautschuk die Rkk. eines ungesättigten KW-stoffs zeigt. Erschwert wird die Unters. dadurch, daß der Kautschuk u. seine Derivv. amorphe Körper von kolloiden Eigenschaften sind. Bei Kautschuk, Polysacchariden, Eiweißstoffen u. manchen synthet. Prodd. stellen die Moleküle die primären Kolloidteilchen dar. (Makromoleküle). Vf. nennt diese Stoffe *Eu-Kolloide*, während er unter *Pseudokolloiden* solche Stoffe, wie z. B. hochmolekulare, fettsaure Salze versteht, deren Primärteilchen durch Assoziation entstehen. Diese *Pseudokolloide* sind, je nach dem Lösungsm. entweder molekular oder kolloid dispers gelöst. Unter *Assoziation* versteht Vf. Kräfte, ähnlich den kristallbildenden Kräften, während bei einer Polymerisation das Grundmolekül chemisch verändert wird. Vf. stellt dann die Dissoziation einer langen Kohlenstoffkette, die Viscosität in Abhängigkeit von Temp. in Beziehungen zur Konst. des Kautschuks u. macht das Auftreten von 3-wertigem C verantwortlich für diese Erscheinungen.

Beim Styrol findet Vf. außer hochmolekularen *Eu-Kolloiden* noch Stoffe von niederem Mol.-Gew., deren Lsgg. noch sehr dünnviskos sind. Als Charakteristikum gilt, daß die Viscosität derartiger *Hemi-Kolloide* durch Reagentien wie z. B. Bromlösung nicht verändert wird. Solche *Hemi-Kolloide* entstehen auch beim Abbau des Kautschuks. (Kautschuk 1925. August. 5—9. Sep.) EVERS.

Ernst A. Hauser, *Die wissenschaftliche Erforschung der Kautschukstruktur. Eine technische Notwendigkeit*. Nach einleitenden geschichtlichen Tatsachen gibt

Vf. kurz eine Beschreibung seiner u. anderer Autoren Arbeiten über die Struktur des Latex u. diskutiert dann die Erklärungsmöglichkeiten für den Joule-Effekt. Als Grundbedingung für die Weiterentwicklung der Kautschuk-Industrie sieht Vf. eine systematische Unters. des Rohkautschuks an. (Kautschuk 1925. August. 9—11. Sep.) EVERS.

**Heinrich Feuchter**, *Über die relative Oxydationsfähigkeit des einphasigen Kautschukgels gegenüber Rohkautschuk*. Die Aufnahme von Sauerstoff durch sog. „Diffusionskautschuk“ ist langsamer als die von gewöhnlichem Kautschuk. Trotzdem ist ein oxydierter Film von Diffusionskautschuk schon nach 50 Tagen so spröde, daß er beim Ablösen vom Untergrund reißt. Gewöhnlicher Kautschuk, der noch die Gelbestandteile enthält, bleibt unter denselben Bedingungen in seiner Elastizität unverändert. Vf. findet die Erklärung dieser Erscheinung in der Beseitigung der Begleitstoffe die Kautschuks bei der Osmose. Diese Begleitstoffe wirken eben als Schutzkolloide. (Kautschuk 1925. August. 11—12.) EVERS.

**W. Bobiloff**, *Untersuchungen über die Atmung bei Hevea brasiliensis*. Die Heveapflanze hat eine n. verlaufende Atmung, deren Intensität mit dem Entwicklungszustande der Pflanzenorgane zusammenhängt. Auch die intramolekulare Atmung unter B. von A. verläuft regelmäßig. Das Verhältnis  $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  u. J : N (intramolekular : n.) ist unter verschiedenen Umständen fast gleich. Die Ggw. von Latex ist ohne Einfluß auf den Verlauf der Atmung, weil Kautschuk dabei nicht als Material dient, auch nicht bei intramolekularer Atmung u. bei abnormen Lebensverhältnissen der Pflanzen. Die Verss. bestätigen die frühere Auffassung, daß der Latex von Hevea vornehmlich aus Ausscheidungsprodd. besteht. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 9. 665—77 u. 678. Buitenzorg.) GROSZFELD.

**C. Heusser**, *Probezapfungen bei Hevea-Okulationen*. Fortgesetzte Probezapfungen in isolierten Saatgärten ergaben eine Unterlegenheit von Sämlingsanpflanzungen. Vorzuziehen sind Okulationen auf hochwertigen Reisern. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 9. 679—88 u. 690—93.) GROSZFELD.

**O. de Vries und N. Beumée-Nieuwland**, *Konservierung von Latex mit Natronlauge*. Zur Konservierung sind mindestens 5—6 g NaOH/l = 0,125 n. erforderlich. Bei einer Alkalität von 0,11 n. gegen Methylrot oder 0,06—0,07 n. gegen Phenolphthalein ist der Latex noch ziemlich beständig, bei 0,05 n. kann bereits Zers. durch Bakterien eintreten; zu guter Konservierung sind 0,7—1% NaOH erwünscht 1,5% u. höher bewirken Abscheidung salbenartiger Kautschukmasse (vgl. nachst. Ref.). Ebenso wie bei  $\text{NH}_3$ -Latex nimmt die Alkalität beim Aufbewahren ab. Kautschuk aus NaOH-Latex durch Koagulation mit Essigsäure zeigt bzgl. Vulkanisationsgeschwindigkeit ähnliche Unterschiede wie aus  $\text{NH}_3$ -Latex, zuerst starke Beschleunigung, dann nach einigen Wochen wieder Verlangsamung u. zum Schluß abermals Beschleunigung. Ähnlich verläuft die Viscosität, zunächst rasche Abnahme (30—35 → 24), dann starke Erhöhung (40—45) u. schließlich wieder Abnahme. Das Kurvengefälle, bei  $\text{NH}_3$ -Latex etwas niedriger werdend, ist bei NaOH-Latex etwas höher. Für die Zugfestigkeit wurden mehrmals niedrige Zahlen gefunden. Der Aschengehalt des Kautschuks aus frischem NaOH-Latex ist etwas höher, wird beim Aufbewahren niedriger u. schließlich wieder höher; eine große Vulkanisationsgeschwindigkeit entspricht also einem hohen Aschengehalte; dies liegt aber nicht an der Stärke des Auswaschens beim Crepen, sondern an bakteriolog. Umsetzungen. Das wss. Extrakt u. der N-Gehalt zeigen eine Steigung gefolgt von einem Fallen, N-Gehalt von Kautschuk aus zweijährigem NaOH-Latex 0,15% oder weniger. Der Acetonauszug sinkt erst u. steigt dann wieder, Grund Zers. der Nebenbestandteile, des Proteins usw. Bei spontaner Koagulation aus NaOH-Latex wurde sowohl aus einigen Wochen wie 2 Monate altem schnell vulkanisierender

Kautschuk (40—50 Min.) erhalten, in diesem Falle also Ausbleiben der 2. Stufe; die Viscosität war bei Proben aus Latex von einigen Wochen hoch, von 2 Monaten ziemlich niedrig, der N-Gehalt bei 2 Proben 0,15%, bei einer dritten aber noch 0,30%, der Aschengehalt stets ziemlich hoch. — Die meisten Crepeproben aus Latex mit 0,5—0,6% NaOH waren gut haltbar ohne Neigung zum Klebrigwerden; Proben aus Latex mit 1% oder mehr NaOH neigten aber dazu. Beim Aufrahmen von NaOH-Latex, der länger steht, hat der Kautschuk aus der obersten, mit Luft in Berührung kommenden Schicht schon beim Trocknen Neigung zum Kleben. Dieser Kautschuk, der nur wenig Serum einschließt (63% Kautschuk im Rahm) enthält nur 0,09% N. Bei Kautschuk aus den tieferen Schichten steigen Aschen- u. N-Gehalt u. fällt die Vulkanisationszeit. Solcher Kautschuk aus tieferen Rahmschichten ist bei der Aufbereitung u. während der ersten Monate nicht klebrig, hat eine n. oder ziemlich hohe Viscosität, eine kleine  $D_{30}$  u. hohes Kurvengefälle, ist also eine mehr plastische Sorte als gewöhnlicher Plantagenkautschuk. Nachteile sind niedrige Zugfestigkeit u. Entstehung von Klebrigkeit. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 694—713 u. 714—20. Buitenzorg.) GROSZFELD.

O. de Vries und N. Beumée-Nieuwland, *Latex mit viel Natronlauge*. Mit viel NaOH scheidet sich eine ziemlich steife salbenartige Masse ab, bei 2% NaOH in 1 oder 2 Wochen, bei 3% in einigen Tagen, bei 5% in 24 Stdn., über einem hellbraunem Serum. Auch größere Mengen NaOH, bis zu 18%, liefern eine solche steife Salbe, ohne daß Koagulation eintritt. Der Kautschukgehalt darin steigt auch bei langem Stehen nicht über 61% ( $\text{NH}_3$ -Latex 71—72%). Die NaOH zers. die Proteine u. macht diese l. Die Zers. der Proteine schreitet beim Aufbewahren langsam weiter; aus frischem NaOH-Latex erhält man Kautschuk mit 0,2% N, aus altem mit 0,1%, durch Auswaschen des Serums mit W. oder 5%ig. NaOH sogar mit nur 0,03—0,05% N oder noch weniger. Der Kautschuk vulkanisiert schnell (45—60 Min.), hat eine geringe Zugfestigkeit (1,1—1,2 kg/qmm, n. Kurvensteigung); auf die Vulkanisationszeit hat das Alter des NaOH-Latex wenig Einfluß. Die Kautschukproben sind plastisch u. haben niedrige  $D_{30}$  (ca. 1,0, öfters 0,8 u. selbst 0,50). Das Kurvengefälle H (Helling) ist sehr groß, so daß auch in dieser Hinsicht der Kautschuk plastisch ist, leicht fließt. Bedenklich ist aber die geringe Zugfestigkeit u. Neigung zur Klebrigkeit (pekkigheid). Entgegen der Klebrigkeit von Kautschuk mit Spuren von HCl oder Cu, wobei ein ziemlich schnelles Zerfließen zu einer hellgelben Masse eintritt, die darauf glashart wird, bleibt klebrig gewordener Kautschuk aus NaOH-Latex weiß u. opak, bleibt lange Zeit weich u. klebrig u. geht nach langer Dauer kaum in helle, glasartige Prodd. über. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 721—49. 750—60. Buitenzorg.) GROSZFELD.

G. Martin und W. S. Davey, *Die Wirkung von Kautschuk-, Harz- bei der Vulkanisation von Mischungen, die Beschleuniger und Zinkoxyd enthalten*. Steigender Zusatz von ZnO zu Gummimischungen mit zugesetztem Beschleuniger ist nur bis zu einem gewissen Betrag fähig, eine Steigerung der Festigkeit der Vulkanisate zu erzeugen. Es hat sich gezeigt, daß ZnO nicht durch die Harze des Kautschuks sondern nur durch den zugesetzten Beschleuniger aktiviert wird. Bei großem ZnO-Gehalt wird das Vulkanisat durch die Harze weicher. Vff. erklären die Wrkg. von ZnO auf die Harze, zugesetzter Ölsäure als Oberflächenwrkg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 317—320.) EVERS.

Miller Rubber Co., übert. von: Harold A. Morton, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschukschichten*. Man vermischt einen Teil des Kautschuks mit Schwefel u. einem in Ggw. von Zn-Verb. bei niedrigen Temp. wirksamen Vulkanisationsbeschleuniger, wie *Dimethylammoniumdithiocarbamat*; den anderen Teil des Kautschuks vermischt man mit einer Zn-Verb., Zinklactat u. gegebenen-



falls mit Schwefel, die beiden Mischungen werden getrennt zu dünnen Schichten ausgewalzt, die beiden Schichten werden übereinander gelegt, gewalzt u. zur Vulkanisation 24 Stdn. auf 65° erhitzt; hierbei wandert der Beschleuniger u. die Zinkverb. in die sie nicht enthaltenden Teile; an Stelle des milchsauren Zn kann man auch stearin-, essig-, butter-, ölsaures Zn, Zinkdicyandiamid, Zinkäthylmercaptid verwenden. (A. P. 1537866 vom 4/6. 1924, ausg. 12/5. 1925.) FRANZ.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**S. J. Ramsburg**, *Gegenwärtige Ansichten über die Verkokung der Kohle. Eine Erörterung über die Industrie der Verkokung unter Gewinnung der Nebenerzeugnisse.* Der Kohlenvorrat der Vereinigten Staaten ist größer als die Summe der Vorräte von Canada, Deutschland, Großbritannien u. Rußland, im Vergleich dazu die verfügbare Erdölmenge verschwindend gering, trotzdem der Verbrauch des letzteren als Treibmittel unaufhörlich gewaltig steigt. Rechtzeitige Umschau nach Ersatz desselben ist unbedingt erforderlich, in Frage kommen kann nur die Kohle bezw. ein aus ihr gewonnenes Erzeugnis. Die ungeheuren Verluste durch Verkokung in „Bienenkorb“-Öfen u. der gewaltige Wert der Nebenerzeugnisse werden anschaulich geschildert. Die Vorgänge bei der Hoch- u. Tieftemp.-Verkokung u. ihre voraussichtliche Entw. werden ausführlich erörtert. (American Gas Journ. 123. 151—52. 163—65.) WOLFFRAM.

**Hilliger**, *Die Trocknung der Braunkohle durch Spülgase.* Um den Rechnungsvorgang der Wärmeumsetzung bei Trocknung der Braunkohle durch Spülgase (Luft u. Feuergase) zu erleichtern, stellt Vf. Kurven u. Schaubilder als Hilfsmittel zusammen u. führt einige Rechnungsbeispiele durch. (Die Wärme 48. 273—78. Berlin.) NEIDHARDT.

**N. Zelinsky** und **B. Maxorow**, *Isoliermasse aus Sapropelteer.* Der bei Dest. von Sapropel (aus Ostaschkow, Gouv. Twer) gewonnene Teer von D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9554, Viscosität nach ENGLER bei 50° 3,20, Jodzahl (nach HÜBL) 98,9, Tropfpunkt 30,8, mit 2,5—18% Feuchtigkeit wurde unter verschiedenen Bedingungen destilliert; der Rückstand wurde auf die Tauglichkeit für die Isolation der Metallkabel hin geprüft. Am besten bewährte sich die rasche Dest., die so lange fortgesetzt wird, bis der Rückstand 40—60% der ursprünglichen M. ausmacht. Der Rückstand hatte folgende Eigenschaften: D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,996—1,000, plast., wenig klebrig, Tropfpunkt 43 bis 103°, Temp. des Weichwerdens (nach KREMER-SARNOW) 38—70°; bei 120° völlig fl., bei 150—200° raucht etwas, bildet aber keine Blasen; klebt am Blech u. reißt beim Biegen nicht ab; enthält keine Mineralsäuren; die Volumabnahme bei Abkühlung von 150 auf 15° beträgt 5—7%. Viscosität etwas größer als die des ursprünglichen Teers; die dielektr. Festigkeit einer 2,3 mm dicken Schicht bei Versuchsdauer gleich 35 Sek. betrug 33,6 Kilovolt; l. in CS<sub>2</sub>, Chlf., Ä. Chem. Zus.: ca. 9,5% H, ca. 85% C, das Übrige entfällt auf O u. geringe Mengen N u. S. (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 8. 945—49.) BIKERMAN.

**H. I. Waterman** und **J. N. J. Perquin**, *Vergleich der Zersetzung von Paraffinen bei 450° mit oder ohne Wasserstoff unter hohem Druck.* (Beitrag zur Kenntnis der Hydrierung nach Bergius.) (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 781; C. 1924. I. 2029.) Als Ausgangsmaterial wurde *Rangoon-Paraffin*, E. (nach SHUKOFF) = 58°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,913, Zus. 84,6%, C u. 14,8% H<sub>2</sub> benutzt. Die Vergleichsvers. zeigen, daß das Berginisieren verschiedene Vorteile gegenüber dem Cracking aufweist. Nach einigen Stdn. ist beim Berginisieren ein großer Prozentsatz in Bzn. u. Kerosin umgewandelt, während weniger Gas erhalten wird. Koks wird prakt. nicht gebildet. Die fl. Reaktionsprodd. sind weniger stark ungesätt. Der Destillationsrückstand (Kp. über 300°) wird nach 4 Stdn. sehr klein. Dagegen zeigt sich, daß im Anfang des Prozesses beim Berginisieren weniger

Bzn. u. im Zusammenhange hiermit auch weniger Gas entsteht als bei den entsprechenden Crackingverss. Beim Berginisieren wird der Crackingprozeß etwas gehemmt u. die sehr akt. Spaltungsprodd. des Crackingprozesses durch H-Anlagerung in Bzn.- u. Kerosin-KW-stoffe umgewandelt. Polymerisation u. Verkokung der ungesätt. Spaltungsprodd. werden somit vermieden oder verringert. Während der Crackingprozeß zur B. eines H<sub>2</sub>-armen Rückstandes führt, wird beim Berginisieren der Rückstand vor einer Verarmung an H<sub>2</sub> geschützt. Beispielsweise wurde bei einem Berginisierungsvers. ein Rückstand erhalten mit 13,8% H<sub>2</sub> gegen 14,8% im Ausgangsprod. Beim entsprechenden Crackingvers. waren im Rückstand nur 8,2% H<sub>2</sub>. Das Berginisieren ist als ein kombinierter Cracking- u. Hydrierungsprozeß aufzufassen. Einer der Vorteile des Crackingprozesses, der Abbau, bleibt erhalten u. wird nur etwas mehr reguliert; die Spaltungsprodd. werden durch H-Aufnahme in einen weniger labilen Zustand übergeführt, während starke Polymerisation u. Verkoken des Prod. vermieden werden. Es handelt sich demnach beim Berginisieren nicht um das Sättigen von bereits vorhandenen ungesätt. KW-stoffen. Das Verf. unterscheidet sich hiernach sehr von den gewöhnlichen Hydrierungsverff. — Die erhaltenen Versuchsdaten (unter Mitarbeit von A. C. Ouborg) sind tabellar. zusammengestellt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 259—69. Delft, Techn. Hochsch.) K. WOLF.

H. I. Waterman und J. N. J. Perquin, *Die Bedeutung des Edeleanuschen Verfahrens für das Raffinieren in der Erdölindustrie*. Vf. beschreiben die in Berlin (unter Mitarbeit von A. Lazar u. E. Hundsdörfer) u. Delft durchgeführten Verss., unter Anwendung der Extraktion mit fl. SO<sub>2</sub>, über das Raffinieren von *Venezuela-Kerosin*, *Transformatoröl*, die Herst. medicin. Öle aus einem russischen Erdöldestillat u. teilen Daten mit über die Verarbeitung von *californ. Kerosin* auf „high-test-burning-oil“, das Raffinieren von *mexikan. Kerosin*, die Verarbeitung von *californ. Transformatoröl* auf ein Handelsprod. mit geringem S-Gehalt u. auf ein „sludge“-armes Prod. u. schließlich die Darst. von techn. „Weißöl“ aus einem russisch. Destillat u. von Medizinalöl aus einem schweren californ. Destillat. Das Zahlenmaterial ist aus 8 Tabellen im Original ersichtlich. Für die Laboratoriumverss. wurde der App. mit Gegenstromextraktion benutzt (vgl. EDELEANU, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 545 [1924]). — Es ist möglich, aus *Rüböl* die Geschmacks- u. Geruchsstoffe durch SO<sub>2</sub>-Extraktion zu entfernen. Das Prod. hat dann Speiseölcharakter. (Chem. Weekblad 22. 389—93. Berlin, Lab. d. Allgemeinen Gesellschaft f. Chem. Industrie; Delft, Techn. Hochsch.) K. WOLF.

H. I. Waterman und J. N. J. Perquin, *Entschwefelung von Erdöldestillaten durch „Silica-Gel“*. 1. (Unter Mitarbeit von W. J. M. Bogaers.) Das benutzte Silicagel wurde nach den Vorschriften der Davison Chemical Cy. (Bulletin I. Aug. 15 [1920]) hergestellt aus techn. Wasserglas (D. 1,35). Es wurden zwei Aktivierungsmethoden angewandt: a) durch eine Porzellanröhre, in einem elektr. Ofen auf 200° erhitzt, wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Luft geleitet u. so ein akt. Prod. erhalten (Gel I); b) das zweite akt. Prod. wurde durch Erhitzen auf 200° im Vakuum erhalten (Gel II). Es zeigte sich, daß obige Aktivierungsmethoden prakt. keinen Einfluß auf die Wirksamkeit des Gels ausüben. — Entschwefelungsverss. *Borneo-Kerosin*, D. 0,857, Kp. 150—270°; das Prod. ist S-frei. Hierin wurde (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S gel.; die Lsg. hatte 2,83% S. Nach dem Schütteln mit Gel I im Verhältnis 70 g Lsg. auf 25 g Gel, während zweimal 8 Stdn., war die ursprüngliche gelbe Lsg. fast ganz entfärbt u. hatte 1,91% S. Silicagel verhält sich sehr verschieden gegenüber S-Verbb., die in Borneo-Kerosin gel. wurden. Hierfür wurde Gel I benutzt u. folgende S-Verbb. angewandt: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Rhodanid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Rhodanid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=C=S, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. Versuchstabelle im Original. — Gel I u. Gel II haben dieselbe Wrkg. für ein *pers. Erdöldestillat*, D. 0,86—0,92, u. auf ein *mexikan. Kerosin*,

D. 0,853, S-Gehalt 0,80—0,82. — 2. (Unter Mitarbeit von J. R. Goris.) Die Verss. wurden mit einem Silicagel fortgesetzt, das aus Wasserglas, D. 1,35 (Handelsware) mit HCl abgeschieden wurde. — Herstellungsmethode. 1. Bei 2,5 l 5%ig. HCl (5 cem HCl auf 95 cem W.) wurden unter Rühren 2 l 25%ig. Wasserglas (25 cem Wasserglas auf 75 cem W.) zugegeben. Das nach ca. 1/2 Stde. entstandene weiche Gel wurde mit k. Leitungswasser ausgewaschen u. das Waschen auf einem Büchnertrichter einige Stdn. fortgesetzt; hierauf wurde mit dest. W. nachgewaschen bis zum Verschwinden der Cl-Rk. Das Prod. wurde abgenutscht, auf dem Wasserbade getrocknet, fein gerieben u. gesiebt (144 Maschen/qcm). Hierauf wurde im Vakuum getrocknet, erst 1 Stde. auf 120°, dann 3 Stdn. auf 300°. Herstellungsmethode. 2. Ausgangsprod. Wasserglas (der N. V. „Gembo“, Winschoten), 38 bis 40° Bé, von der Zus. 8% Na<sub>2</sub>O u. 27% SiO<sub>2</sub>. Bei 1650 cem 5%ig. HCl wurde unter Rühren 1250 cem 25%ig. Wasserglaslg. zugegeben (schwache alkal. Rk. mit Methylorange). Nach einigen Min. entstand eine weiche gelartige Masse. Dieselbe wurde auf einem Büchnertrichter trocken gesaugt, auf dem Wasserbade getrocknet, pulverisiert u. gesiebt (wie oben), hierauf mit sd. Leitungswasser ausgewaschen, mit sd. dest. W. bis Cl-frei nachgewaschen, getrocknet auf dem Wasserbad u. 3 Stdn. auf 300° unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes aktiviert. Es wurden untersucht: *mexikan. Erdöl* (D. 0,853 u. 0,83% S), *mexikan. Erdölfraction* (D. 0,842 u. 1,72% S), *Pladjoe-Kerosin* (D. 0,794, S-frei; gemischt mit Phenylsenfö: 1,48% S). Die Verss. zeigen, daß Silicagel sehr stark S-bindend wirkt. Vergleichsverss. mit Silicagel aus der Praxis (ein sehr feines braungraues Pulver, das vor dem Gebrauch auf 150—250° im elektr. Ofen unter Luftüberleiten erhitzt, bis kein W. mehr entwich u. hierauf sofort in einen Exsikkator gebracht wurde) u. dem im Lab. hergestellten Gel ergaben, daß zwischen beiden Prodd. kaum wesentliche Unterschiede in der Entschwefelungswrkg. bestehen. (Chem. Weekblad 22. 378—80. Brennstoff-Chemie 6. 255—57. Delft, Techn. Hochschule.) K. WOLF.

**E. Bartels**, *Bohröle und Bohrfette*. Wesen, Wrkg. u. Bewertung der verschiedenen Bohröltypen. Absoluter Rostschutz ist keinesfalls damit zu erzielen. Beschreibung der Rohstoffe. Mehrere Ansätze u. Arbeitsvorschriften werden mitgeteilt. (Seifensieder-Ztg. 52. 739—40. 761—62.) HELLER.

—, *Italienische Einheitsmethoden auf den Gebieten der Mineralöle und der Farben und Firnisse*. Analysenmethoden u. offizielle App. zur Unters. von Benzin, Petroleum, Treibölen, sowie Vorschläge für Lieferungsbedingungen bei Schmiermitteln aller Art. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 477—79. 494—95.) HELLER.

**Eduard Gärtner**, Gottesberg i. Schl., *Herstellung von Briketten aus Feinkohle oder Anthrazitklein* unter Verwendung von Kalk als Bindemittel, dad. gek., daß vor dem Einbinden mit Ca(OH)<sub>2</sub> die Kohle abgeschwelt wird. — Es wird auf diese Weise die sonst schwer verwertbare Feinkohle in eine für gewisse Industrien brauchbare Form gebracht. Die Brikette können z. B. zum Aufkohlen überfrischter Eisenbäder u. für sonstige Reduktionszwecke verwendet werden. (D. R. P. 418128 Kl. 10b vom 19/9. 1924, ausg. 25/8. 1925.) OELKER.

**W. Prescott**, Westminster, und **D. F. Worger**, Banstead, Surrey, *Herstellung von Brennstoffbriketten*. Man vermischt Kohlenpulver, vorzugsweise von Anthracit oder bituminösen Kohlen, mit gepulvertem Kalkstein, Leim, Formaldehyd u. W. u. preßt diese Mischung in geeignete Brikettformen. (E. P. 236636 vom 8/4. 1924, ausg. 7/8. 1925.) OELKER.

**Trent Process Corporation**, Washington, *Herstellung von brennbaren Gasen*. Es wird ein Gemisch aus Kohlenstaub u. Wasserdampf durch eine beheizte Rohrschlange hindurchgeführt, u. zwar wird dabei der Kohlenstaub in Form einer wss.

Emulsion verwendet, die an einer von der Heizzone entfernt liegenden Stelle erzeugt wird. (Oe. P. 99904 vom 21/7. 1921, ausg. 11/5. 1925.) OELKER.

Clifford M. Leonard, Chicago, übert. von: William L. Gomory, Chicago, *Kracken von Kohlenwasserstoffen*. Man mischt Wasserdampf mit dem zu krackenden Öl, treibt das Gemisch unter Druck durch ein auf 1000° F. erhitztes Rohr, so daß 15—20% der KW-stoffe fl. bleiben, worauf die Prodd. in einen breiten, nicht direkt erhitzten Raum getrieben werden. (A. P. 1537164 vom 24/2. 1920, ausg. 12/5. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: Gustav Egloff, Independance, Kansas, *Kracken von Öl*. KW-stoffe werden erhitzt u. die erhaltenen Dämpfe der Rückflußkondensation zwecks Verdichtung der schwereren Dämpfe unterworfen. Das Kondensat wird durch eine Heizzone geführt, woselbst es gekrackt wird. (A. P. 1537593 vom 9/12. 1920, ausg. 12/5. 1925.) KAUSCH.

C. H. Conner, N. Y., übert. von: Joseph George Davidson, Pittsburgh, Pennsylvania, *Kracken von Öl*. Man erhitzt das Öl durch innere elektr. Heizung u. führt den Strom durch Widerstände, auf denen sich C während des Krackens ablagert. Der elektr. Strom wird während des Verf. geregelt u. die Spannung vermindert, sobald die elektr. Widerstände an Größe zunehmen. (A. P. 1541905 vom 30/11. 1921, ausg. 16/6. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: Carbon P. Dubbs, Wilmette, Illinois, *Apparat zur Behandlung von Kohlenwasserstoffölen* zwecks Erzeugung niedriger sd. Prodd. Er besteht aus einem Schlangenrohr größeren Durchmessers als das Heizschlangenrohr, das auf eine Temp. oder eine solche überschreitende Temp. erhitzt werden kann, die in der Heizschlange herrscht, einer Pumpe u. die Zirkulation der Öle ermöglichenden Vorr. (A. P. 1543831 vom 30/11. 1917, ausg. 30/6. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: Carbon P. Dubbs, Wilmette, Illinois, *Behandlung von Kohlenwasserstoffen*. Die KW-stoffe werden durch eine Heiz- in eine Destillationszone im Kreislauf geführt. (A. P. 1543832 vom 3/6. 1922, ausg. 30/6. 1925.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., Manhattan, N. Y. übert. von: E. C. Herthel und H. L. Pelzer, Chicago, *Spalten von schweren Kohlenwasserstoffölen*. Um beim Kracken von KW-stoffölen die Abscheidung von C zu vermindern, leitet man das Öl zwecks Regulierung des Pechgehaltes durch eine Schicht von Fullererde oder von ähnlichen absorbierenden Stoffen. (E. P. 232178 vom 16/2. 1925, Ausz. veröff. 4/6. 1925. Prior. 8/4. 1924.) OELKER.

Henry Cooney, Sugar Grove, Ohio, *Vermischen leichter Kohlenwasserstoffe*. Naturgas mit Gasolingeht wird unter Druck komprimiert u. gekühlt, worauf die nicht kondensierten Gase u. Dämpfe einem höheren Druck ausgesetzt werden. Alsdann werden die noch gasigen Anteile entspannt in Ggw. eines Gemisches von Gasolin oder wenigstens eines Teiles des ersten Kondensats. (A. P. 1543750 vom 16/1. 1920, ausg. 30/6. 1925.) KAUSCH.

Karl Fuchs, Orsova (Rumänien), *Vorrichtung zur Destillation von Petroleum*. Zur Verbesserung des Verf. des Hauptpat. werden die Rohrgruppen der in bekannter Weise durch Sammelrohre vereinigten Heizelemente durch in den Sammelrohren versetzbar eingebaute Zwischenwände beliebig zusammengefaßt. — Es wird dadurch die die einzelnen Abteile des Heizraumes durchsetzende Dampfmenge durch Regelung der Durchgangsquerschnitte in den Abteilen, der Expansion des Dampfes entsprechend, stets auf gleicher Höhe gehalten. (Oe. P. 100215 vom 28/8. 1923, ausg. 25/6. 1925. Zus. zu Oe. P. 97691; C. 1925. I. 809.) OELKER.