

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 4.

27. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Darmstaedter, *Der Babylonische Ursprung der Alchemie*. Kritik an den Ausführungen EISLERS (Chem.-Ztg. 49. 577; C. 1925. II. 1501). Die lückenhaften babylon. Texte enthalten chem. bzw. chem.-techn. aber keine alchemist. Angaben (über Metallumwandlung u. dergl.). Der babylon. Ursprung der *Alchemie* ist nicht nachweisbar. (Chem.-Ztg. 49. 967. 1925.) JUNG.

Edmund O. von Lippmann, *Technologisches und Kulturgeschichtliches aus dem „Arthasâstra“ des Kautilya*. Übersicht nach der engl. Übersetzung von SHAMASASTRY des ind. Werkes aus der Zeit um 300 v. Chr. (Chem.-Ztg. 49. 941—43. 951—52. 1925.) JUNG.

C. A. Silberrad, *Hindu-Chemie*. Geschichtliche Betrachtung der Kenntnisse der Hindus über die Verarbeitung der natürlichen Bodenschätze nach dem Buch von P. C. RAY, Kalkutta 1903 u. 1909. (Chemistry and Ind. 44. 1179—80. 1925.) ENSZLIN.

Karl Goldschmidt, *Die Entdeckung des Aluminiums*. Die Darst. von MATIGNON u. FAURHOLT (Chem. Ind. 13. 9; C. 1925. I. 2053) geben das Bild der ersten Herst. von Al nicht vollständig wieder. OERSTEDT ist der Entdecker des $AlCl_3$. Mit K-Amalgam erhielt er ein an Farbe u. Glanz dem Sn ähnlichen Metallklumpen. Weder OERSTEDT noch WÖHLER gelang es, die Darst. zu reproduzieren. TOUSSAINT hat neuerdings festgestellt, daß es nur unter ganz besonderen Bedingungen gelingt, Al-Amalgam u. daraus Al zu erhalten. Erst ein gänzlich abgeändertes Verf. brachte WÖHLER ans Ziel. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1057—58. 1925. Seeheim a. d. Bergstraße.) JUNG.

M. Mugdan, *Dr. Friedrich Auerbach* †. 23. August 1870 bis 4. August 1925. Nachruf. (Chem.-Ztg. 49. 689.) JUNG.

H. Pick, *Friedrich Auerbach* †. Nachruf auf den am 4. August 1925 verstorbenen Chemiker FRIEDRICH AUERBACH. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 569—71. 1925.) ENSZLIN.

—, *Gustave Bruylants* † 1850—1925. Professor der pharmazeut. Chemie an der Univ. Löwen. Seine Arbeiten erstreckten sich über alle Gebiete der Chemie u. Toxikologie. (Bull. Soc. Chim. Belgique 218—19. 1925.) LASCH.

—, *Nachruf für Charles Coffignier* (1869—1925), Mitarbeiter u. Mitbegründer der Revue Générale des Colloïdes. Er war Spezialist in der Farben- u. Lackchemie, auf welchem Gebiete er zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten veröffentlichte. (Rev. gén. des Colloïdes 3. 270—71. 1925.) LASCH.

G. Bugge, *Dr. Erich Krause* †. Nachruf auf den am 20/10. 1925 verstorbenen Laboratoriumsvorstand der Holzverkohlungsindustrie A. G. (Chem.-Ztg. 49. 965. 1925.) JUNG.

Theod. Wulf, *Die Zählung der Alpha- und Betateilchen als Schulversuch*. Vf. hat das von GEIGER (Physikal. Ztschr. 14. 1129 [1913]) angegebene Verf., welches darauf beruht, daß eine feine, elektr. geladene Spitze beim Eintreten der einzelnen α -Teilchen in die Ionisierungskammer eine elektr. Ausstrahlung erfährt, die durch den Ausschlag eines Elektroskops nachgewiesen werden kann, weiter ausgearbeitet, so daß es für Unterrichtsverss. brauchbar ist, u. macht Angaben über die Art u.

Weise, wie die entgegenstehenden Schwierigkeiten, namentlich in bezug auf die Auswahl der zu verwendenden Spitze, die Hochspannungsquelle, die Messung der Spannung u. die gesamte Versuchsanordnung zu beseitigen sind. Am Schluß gibt er einen Überblick über die Erscheinungen, die Gegenstand der Unters. sein können. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 38. 222—28. 1925. Valkenberg, Holland.) BÜTTGER.

Cl. Sohæfer und C. Bormuth, *Farbige Photographien von Linienspektren*. Vf. machten zur Demonstration in der Vorlesung Aufnahmen von Spektren mit Agfa-Farbenplatten. Die Helligkeitsverteilung wird durch verschiedene Belichtungszeiten der einzelnen Linien erreicht. Beim Hg-Spektrum wurde die gelbe Linie ($579 \mu\mu$) stets grün wiedergegeben, während die gelbe Na-Linie ($589 \mu\mu$) richtig orange gelb erschien. Dies hat seine Ursache darin, daß für das Gelb der Na-Linie, welches als Mischung von rot u. grün ist, das Rot u. Grün des Rasters gleichmäßig durchlässig ist, für das Gelb der Hg-Linie ist das Rot undurchlässiger als das Grün. Kontinuierliche Spektren lassen sich nicht aufnehmen. (Physikal. Ztschr. 26. 697 bis 698. 1925. Marburg, Univ.) ENSZLIN.

—, *Eine chemische Eigenschaft der vierten Dimension*. In bezug auf die Chemie ist die vierdimensionale Welt die einfachste höhere Welt, in der das stereochem. Gesetz von VAN'T HOFF keine Gültigkeit mehr besitzt, denn vom Standpunkt des vierdimensionalen Raumes besteht kein Unterschied zwischen einem im dreidimensionalen Raum asymmetr. Gebilde u. seinem Spiegelbild, u. eine positive Drehung der Ebene des polarisierten Lichts ist ident. mit einer ebenso großen negativen Rotation. Demnach sind von diesem Standpunkt die *d*- u. *l*-Isomeren miteinander identisch. (Chem News 131. 373—74. 1925.) JOSEPHY.

E. Denina, *Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten im Verhalten der verschiedenen Energiearten in reversiblen und irreversiblen Umwandlungen*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 54, 750; C. 1925. I. 935.) Zweck der Arbeit ist, alle Formeln, die sich von dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ableiten so zu gruppieren, daß sie sich in ihren synthet., strengen und symmetr. Ausdrücken allen Energieformen anpassen. Rein mathemat. Arbeit. (Gazz. chim. ital. 55. 638—45. 1925. Turin, Politecnico.) GO.

Walther Meißner, *Über die Heliumverflüssigungsanlage der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und einige Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium*. (Vgl. auch Naturwissenschaften 13. 695; C. 1925. II. 1590.) Vf. berichtet von den zur Bereitung von fl. He benutzten App. u. der Art u. Weise der Versuchsanstellung mit dem etwa 400 ccm betragendem Quantum fl. He. Es wurde durch Kühlung mit fl. H₂ erreicht, daß das He etwa 3 Stdn. lang flüssig blieb. Der niedrigste, bisher vom Vf. erreichte Dampfdruck betrug 7,3 mm Hg, was einer Temp. von 1,6° absol. entspricht. An den eigentlichen Vorgang der Verflüssigung schließt Vf. einige theoret. Betrachtungen an über die Gültigkeit des van der Waalschen Gesetzes von den korrespondierenden Zuständen, der Nernstschen Gleichung für entartete Gase u. der neuen Gleichungen von EINSTEIN u. PLANCK. Seine Ergebnisse sprechen für das Vorhandensein von Quanteneffekten u. sie ermöglichen ferner eine gewisse Entscheidung über die Nullpunktsenergie.

Vf. hat die Leitfähigkeit von Pb, Sn, Au u. Konstantan von 273° absol. — 1,6° absol. gemessen u. hat gefunden, daß *Supraleitfähigkeit* für Pb u. Sn besteht, für Au dagegen bei den genannten Temp. noch nicht. Vf. benutzte nur Einkristalle u. zwar bei Au in gealtertem u. ungealtertem Zustande. Unterschiede waren kaum vorhanden. Vf. glaubt daraus schließen zu können, daß Übergangswiderstände bei einem polykristallin. Drahte bei richtiger Alterung kaum vorhanden seien. (Physikal. Ztschr. 26. 689—94. 1925. Berlin.) HAASE.

Rudolf Schenck, *Über die chemischen Gleichgewichte zwischen Bleisulfid und seinen Röstprodukten*. III. (I. vgl. SCHENK u. ALBERS, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 105. 145; C. 1919. III. 8; II. vgl. SCHENK u. BORKENSTEIN, Ztschr. f. anorg. u.

allg. Ch. 142. 143; C. 1925. I. 1393.) Im Anschluß an die I. u. II. Mitt., die Vf. vervollständigen will, wird das Gleichgewicht Pb-S-O weiter untersucht. Es werden 2 Hauptfälle unterschieden, entweder kann Bleisulfid als Bodenkörper oder Dampf vorhanden sein, solange nämlich der zum Rösten verwendete O_2 nicht ausreicht, um das PbS vollständig zu reduzieren, oder es kann ein Überschuß an O_2 vorliegen. Ein Überschuß von PbS u. von O_2 schließen sich bei höheren Temp. gegenseitig aus, ebenfalls freies Metall u. O_2 .

1. Rösten bei überschüssigem PbS. Die in der oben erwähnten Arbeit des Vfs. u. BORKENSTEINS wiedergegebene Isotherme wird durch ein verbessertes Bild ersetzt. Die Kurve, die die Zus. der SO_2 -PbS-Atmosphäre für Sättigung an PbS-Dampf, d. h. für konstanten PbS-Dampfdruck, wiedergibt, ist fortgeführt, wodurch ein Bleixistenzraum entsteht. Die Verbesserungen werden erklärt u. begründet. In systemat. Unters. mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes werden die Einzelgleichgew. des metallurg. Systems studiert u. die tieferen Zusammenhänge erkannt, auch nach der quantitativen Seite. Die Auffassung von REINDERS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 52; C. 1920. I. 698) wird als unbaltbar erklärt. Für den Fall, daß PbS als Bodenkörper vorhanden ist, sind die für die in Frage kommenden Gleichgew. wichtigen Tatsachen aus einem Schaubild zu erkennen, wobei allerdings nicht die Schmelzgrenze des PbS überschritten ist. Wie sich die Beziehungen bei Berücksichtigung des Schmelzgebietes gestalten, wird durch eine andere Zeichnung veranschaulicht.

Aus den Unters. über die Bleiröstprozesse werden Nutzenwendungen für den Hüttenmann abgeleitet. Das Ergebnis des Röstens ist von der Temp. u. der Beschaffenheit der Atmosphäre abhängig. Sulfatreiche Prodd. erhält man bei hoher SO_2 -Konz. u. verhältnismäßig niedriger Temp. Für Gewinnung von PbO sind hohe Temp. (800°) u. möglichst niedrige SO_2 -Partialdrucke erforderlich. Bei Metallherzeugung ist Beseitigung von SO_2 nötig u. ein Überschuß von PbS für O_2 -Entfernung u. für Umsetzungsmöglichkeit entstandener Metalloxyde. Die große Flüchtigkeit des PbS ist unangenehm u. macht die Gewinnung von Pb durch Röstreaktionsarbeit wenig wirtschaftlich.

2. Rösten bei O_2 -Überschuß. Die Bedingungen für die Entstehung von bas. oder neutralem Sulfat oder Oxyd werden abgeleitet aus dem Verh. des Oxyds u. der verschiedenen Sulfate in einer SO_2 u. O_2 enthaltenden Röstgasatmosphäre bei Abwesenheit von PbS. Die verschiedenen Sulfate zerfallen unter B. mehrbas. Sulfate bzw. Bleioxyd, u. bei allen Zerfallsrkk. entsteht SO_3 . Als vereinfachte Gleichgewichtsbedingung wird erhalten als sogenanntes Sulfatisierungsprod.:

$$K = C_{SO_3}^2 \cdot C_{O_2},$$

da' C_{SO_3} bei allen Zerfallssystemen gleich ist. Das Sulfatisierungsprod. hat für jedes der vom Vf. angeführten Sulfate einen bestimmten Wert. Für seine Größe ist die SO_2 -Konz. ausschlaggebend, da diese im Quadrat steht. Die B. der Sulfate ist also durch hohe SO_2 -Konz. begünstigt, bei steigender Temp. sind die hochbas. Sulfate u. das PbO die begünstigten Röstprodd. Vf. hält damit das Gebiet der Bleirösttrk. für geklärt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 351—68. 1925.) SITZ.

G. Tammann, *Chemische Reaktionen in pulverförmigen Gemengen zweier Krystallarten.* (Vgl. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen mathemat.-physikal. Kl. 1924. 159; C. 1924. II. 2314.) Mitarbeit von Fr. Westerhold. Zwecks Unters. der Rk. von WO_3 u. MoO_3 auf bas. Oxyde u. Carbonate nimmt Vf. die Erhitzungskurven (bei 800°) äquivalenter Gemenge der pulverförmigen (Korngröße 0,005—0,007) Ausgangsstoffe auf. WO_3 u. MoO_3 einerseits u. CuO , BeO , MgO , CaO , BaO , PbO , CeO_2 , $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, FeO , Fe_2O_3 u. Al_2O_3 andererseits (außerdem noch $CeO_2 + SiO_2$). In der Regel liegt ein Teil der ersten Kurve über der zweiten, ein Zeichen

des Vorganges der Rk. Beide Kurven fallen zusammen bei geringem Umsatz, bei Erstreckung desselben über ein größeres Temperaturintervall oder wenn sich für die B. der Verb. eine negative Bildungswärme berechnet. Wird bei der Rk. ein Gas entwickelt, so kann Bildungswärme durch Zerstörungswärme sogar überkompensiert werden. Die Regel, daß Rkk. an denen sich nur Krystallarten beteiligen exotherm sind, sofern sie nicht bei einer bestimmten Temp. zu einem Gleichgewicht zwischen den an der Rk. beteiligten Krystallarten führen, gilt nicht, falls sich außerdem noch gasförmige oder fl. Phasen bilden.

Nach Best. der Reaktionswärme bei der Fällung der Lsg. eines Chlorides oder Nitrates mit NaWO_4 , berechnet Vf. die Bildungswärme einiger wasserfreier u. hydrat. *Wolframate* bzw. *Molybdate*, u. zeigt, daß der Quotient Bildungswärme pro Mol \times Umsatz in Mol: Größe der Fläche zwischen beiden Erhitzungskurven eine nur um $\pm 5\%$ schwankende Konstante darstellt, wonach die Reaktionswärme für weitere Wolframate u. Molybdate berechnet wird. — Zum Nachweis kleiner Flüssigkeitsmengen in pulverförmigen Gemengen arbeitet Vf. ein besonderes Verf. aus, beruhend auf der Best. des elektr. Widerstandes gepreßter Pastillen (1×14 mm) aus den zu unters. Stoffen. Empfindlichkeitsbest. werden mit dem Gemenge $\text{SiO}_2 + \text{PbCl}_2$ ausgeführt. Bei Unters. obiger Reaktionsgemenge u. ihrer Komponenten findet Vf. drei Kurvenbündel: Gemenge mit den schon unter 300° besser leitenden Komponenten CuO u. FeO , Gemenge die wasserhaltiges ($2\frac{1}{2}\%$) BaO enthalten u. WO_3 u. MoO_3 mit schlecht leitenden Oxyden. Es ist als sicher anzunehmen, das die Rk. in einzelnen Gemengen in Abwesenheit geringer Flüssigkeitsmengen verläuft. — Bei B. einer Krystallart an der Berührungsfäche zweier anderer wird die lineare Verdickungsgeschwindigkeit der gebildeten Schicht von der Orientierung der beiden Krystalle zu einander, der Dicke der Schicht, der Temp. u. der Natur der gebildeten Schicht abhängen. Durch diese lineare Geschwindigkeit wird auch der Massenumsatz in den pulverförmigen Mischungen beider Krystallarten bestimmt. Das von Vf. für die isotherme Verdickung aufgestellte Gesetz $l = b \ln t + \text{const}$ (l = Dicke der Schicht, t = Erhitzungszeit, b = ein von der Temp. abhängiger Wert) wird mit Hilfe von Doppelpastillen als richtig erwiesen. Wie Vf. an Beispielen zeigt, geht nach dem gleichen Gesetz auch der isotherme Umsatz in molaren pulverförmigen Gemengen vor sich. Erhöhung des Umsatzes tritt bei Zusammenpressung der Gemenge ein, desgleichen bei kleinerer Korngröße. Eine Rk. läßt sich durch Rühren weiterführen, oder beschleunigen durch wiederholtes Pulvern u. Wiedererhitzen des abgekühlten Erhitzungsprod.

Mitarbeit von B. Garre. Zwecks Veranschaulichung des Verlaufes der *doppelten Umsetzung von bas. Oxyden mit Sulfaten u. Nitraten* bringt Vf. die Erhitzungskurven von $\text{BaO} + \text{ZnSO}_4$ resp. PbSO_4 ; $\text{SrO} + \text{PbSO}_4$; $\text{CaO} + \text{PbSO}_4$, resp. ZnSO_4 , resp. CuSO_4 u. $\text{PbO} + \text{ZnSO}_4$, resp. CuSO_4 ; die aus den thermochem. Daten berechneten Reaktionswärmen u. die Größe des Umsatzes nach dem Erhitzen der Gemenge. Desgl. die entsprechenden Daten für $\text{CaO} + \text{AgNO}_3$, resp. Ag_2SO_4 ; $\text{PbO} + \text{MgSO}_4$, resp. AgNO_3 , resp. Ag_2SO_4 . Es zeigt sich, daß jedes Oxyd unabhängig vom betreffenden Sulfat eine bestimmte Einwirkungstemp. besitzt. Wenn aber das Sulfat oder Nitrat einen Umwandlungspunkt hat, so richtet sich die Temp. des Beginnens der Einw. nach der Temp. des betreffenden Umwandlungspunktes. (Vgl. HEDVALL u. NEUBERGER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 7; C. 1923. III. 357). Tabellar. stellt Vf. die Temperaturintervalle, in denen die doppelte Umsetzung sich vollzieht mit den Temp., während welcher der elektr. Widerstand von Pastillen aus den molaren Gemengen sehr stark abnimmt, zusammen. — Zwecks Unters. der *doppelten Umsetzung zwischen Carbonaten u. Sulfaten* betrachtet Vf. die Rk. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCO}_3$ in wss. Lsg., wo sich das Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz einstellt, in der Schmelze u. im festen Zustande.

Es zeigt sich, daß ein merklicher Umsatz bei 550° beginnt u. bei 600° schon recht erheblich wird. Ein analyt. nachweisbarer Umsatz zwischen 20 u. 120° , wie ihn SPRING (Bull. Acad. roy Belgique, Classe des sciences 10. 204) zu finden glaubte, ist nach allen Erfahrungen über die Rkk. in festem Zustande ausgeschlossen. Gerade Carbonate u. Sulfate zeichnen sich durch große Trägheit aus. Bei $K_2CO_3 + BaSO_4$ fällt die erste u. zweite Erhitzungskurve des Gemenges zusammen; der gefundene Umsatz ist durch eine Rk. der krystallinen Salze bedingt. Beim Gemenge $Na_2CO_3 + PbSO_4$ fallen die Erhitzungskurven zusammen, der Anfang der Rk. macht sich jedoch durch Auftreten von gelbem PbO bemerkbar. Unters. der Gemenge $K_2CO_3 + PbSO_4$, resp. $MgSO_4$, resp. $ZnSO_4$; $Na_2CO_3 + CaSO_4$, resp. $MgSO_4$, resp. $ZnSO_4$ zeigt gleichfalls Zusammenfallen der Erhitzungskurven trotz recht erheblicher Reaktionswärmen, was auf die sehr geringe Geschwindigkeit der Rkk. zurückzuführen ist.

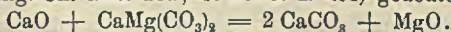
Beim Erhitzen eines äquimolekularen Gemenges von $KNO_3 + CH_3COONa$ im zugeschmolzenen Rohr bei 100° tritt kein Schmelzen ein, entgegen einem Befunde von SPRING (Ztschr. f. physik. Ch. 2. 537) dem schon MEYERHOFFER (Ztschr. f. physik. Ch. 38. 314) widersprochen hatte. Der von SPRING gefundene Umsatz eines trockenen Gemenges von $Cu + HgCl_2$ bestätigt Vf. durch Erhitzen auf 200° . — Zwecks Unters. der doppelten Umsetzung von Ag_2CO_3 mit Natriumhalogeniden erhitzt Vf. äquimolekulare Mengen $Ag_2CO_3 + NaJ$, resp. $NaBr$, resp. $NaCl$ 5 Min. bei 200° u. nachher bei 400° um das anfangs gebildete Ag_2O (durch Zers. des Ag_2CO_3) in Ag überzuführen. Den größten Umsatz in Silberhalogen bewirkt NaJ . — Die Befunde beim Erhitzen von CaO resp. $PbO + Quarz$ resp. SiO_2 -Glas auf 600° zeigen, daß auch für pulverförmige Gemenge die Regel gilt, der zufolge Lsgg. auf dieselben Silicate im isotropen Zustande sehr viel schneller einwirken, als auf dieselben im anisotropen Zustande.

Mitarbeit von Ernst Kordes. Zwecks Unters. der Rkk. zwischen Oxyden u. Sulfiden erhitzt Vf. äquivalente Pulvergemenge von $ZnS + CdO$, resp. PbO ; $PbS + CdO$ u. $ZnS + CuO$. Es zeigt sich, daß zu Beginn der Rk. (400°) noch keine merkliche Menge eutektischer Schmelzen vorhanden ist. Die Rk. $PbS + CdO \rightarrow PbO + CdS$ verläuft in wss. Lsg. wie zu erwarten u. wie Vf. nachweist in umgekehrter Richtung. — Verss. über den Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Temp. des Beginnens des Umsatzes zeigen, daß schnelles Erhitzen den Reaktionsbeginn erniedrigt u. den Umsatz steigert. Beim Zusammenpressen von Pulvergemischen wird je nach den Komponenten Verbesserung, keine Veränderung oder Verminderung der Ausbeute beobachtet; was sich bei Annahme, daß durch das Zusammenpressen die Berührungsflächen der Körner verschiedener Zus. entweder vergrößert werden, oder, falls die Körner gleicher Zus. vorher zusammenbacken, verkleinert werden erklärt. — Zwecks Veranschaulichung der Einw. von Metallpulvern auf Oxyde u. Salze bringt Vf. die Erhitzungskurven von $Fe + PbSO_4$, resp. CuO ; $Zn + AgJ$; $BaCO_3 + CaSO_4$ (stürmischer Verlauf); $Fe + PbO$; $Mg + ZnS$ (langsamer Verlauf) u. $NaCl + PbSO_4$ (355° Beginn der Rk., 413° B. einer eutektischen Schmelze). — Nach der Methode des mit gleichförmiger Geschwindigkeit rotierenden Rührers (vgl. TAMMANN u. MANSURI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 119; C. 1923. II. 707) bestimmt Vf. für eine größere Anzahl von Stoffen die Temp. des Zusammenbackens. Stark u. unvermittelt trat die Hemmung des Rührers ein bei CuO , PbO , PbS , αZnS , βAgJ , CaF_2 , MoO_3 , $\alpha PbSO_4$, αK_2SO_4 , αK_2CrO_4 , βNa_2SO_4 u. αAg_2SO_4 ; schwach war sie bei WO_3 , NaF , KBr u. $CaSO_4$. — Wird die absol. Temp. des Stehenbleibens des Rührers in Abhängigkeit von der absol. Temp. des F. dargestellt, so liegen die Temp. des Zusammenbackens bei den Stoffen, die oberhalb dieser Temp. keinen Umwandlungspunkt haben, in der Nähe einer Geraden. Die Temp. des Zusammenbackens beträgt im Mittel 0,57 der absol.

Temp. des F. Bei Stoffen, welche oberhalb der Temp. des Zusammenbackens einen Umwandlungspunkt haben, liegt diese Temp. bedeutend tiefer. Tritt bei der Temp. des Umwandlungspunktes ein Zusammenbacken auf, so ist es ein nur vorübergehendes. An einer größeren Reihe von Beispielen zeigt Vf., daß die Temp. des Beginnens einer Rk. durch eine Komponente bestimmt wird (vgl. HEDVALL u. HEUBERGER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 49; C. 1924. II. 164) u. daß diese Temp. mit der Temp. des Zusammenbackens der Komponente zusammenfällt. Die Temp. des Beginnens einer Rk. wird bei den Rkk. doppelter Umsetzung durch die Temp. des Zusammenbackens derjenigen Komponente bestimmt, die bei der Rk. in eine Verb. größerer Bildungswärme aus den Elementen übergeht. Wenn bei doppelter Umsetzung die eine Komponente einen Umwandlungspunkt besitzt, so kann die Temp. dieses Punktes von der Temp. des Beginnens der Rk. nicht überschritten werden. Bei der Rk. eines Metalles auf ein Oxyd oder Salz beginnt die Rk. nicht bei der tieferliegenden Temp. der Rekristallisation des Metalles, sondern erst bei der Temp. des Zusammenbackens des Oxydes oder Salzes.

Mitarbeit von H. Kalsing. Zwecks Unters. der Rk. zwischen Säureanhydriden u. bas. Oxyden diskutiert Vf. die Erhitzungskurven der Gemenge von V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Sb_2O_3 u. As_2O_3 einerseits u. verschiedenen Basenanhydriden andererseits. Am stärksten wirken auf Säureanhydride CaO u. PbO ein, ZnO nur wenig schwächer. BaO wirkt zwar sehr stark ein, doch kann man es mit den übrigen Oxyden nicht vergleichen, da das angewandte BaO 1—2% W. enthielt u. daher das geschmolzene Hydrat auf die betreffenden Säureanhydride einwirkte. Es folgen dann MgO , CuO , NiO , CeO_2 , FeO u. BeO . Sie wirken ungefähr halb so stark wie obige Oxyde. Keine Verb. bilden Fe_2O_3 u. Al_2O_3 . — Des näheren untersuchte Vf. As_2O_3 ; Sublimationskurve, Dampfdruckkurve u. Schmelzkurve werden gebracht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 21—98. 1925. Göttingen, Univ.) ULMANN.

J. Arvid Hedvall, Über den thermischen Zerfall von Eisenspat, Manganspat und Dolomit. Die therm. Dissoziation einiger natürlicher Carbonate wird nach 2 Methoden untersucht. 1. Die in einem elektr. Ofen befindliche Substanz wird langsam erhitzt u. ein Temp.-Zeitdiagramm aufgenommen. Sobald die Dissoziation stattfindet, bekommt die Kurve infolge der bei der Dissoziation absorbierten Wärmemenge einen Knick, der im günstigsten Fall horizontal verläuft. 2. Die andere Methode ist eine Überführungsmethode, bei der Stickstoff über die erhitzte Substanz u. dann in ein Gefäß geleitet wird, das mit $Ba(OH)_2$ -Lsg. gefüllt ist. — Der Beginn des therm. Zerfalls von Eisenspat wird übereinstimmend nach beiden Methoden zu 195—200° bestimmt, bei ca. 490° erreicht der Dissoziationsdruck 1 at. Für Manganspat liegen die betreffenden Werte bei 435° bzw. 540°. Die Erhitzungskurve des Dolomits zeigt einen unregelmäßigen Verlauf bei 580°, 623°, 643°, 675° u. 910°, bei welchen Temp. die Kurve kurze horizontale Äste aufweist. Der letzte Punkt stimmt überein mit der vom Vf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 98. 47 [1916]) bestimmten Temp., bei der $CaCO_3$ einen Dissoziationsdruck von 1 at. besitzt. Daraus schließt Vf., daß freies $CaCO_3$ im Dolomit vorhanden ist, $MgCO_3$ ist anscheinend nicht frei vorhanden, da kein entsprechender Haltepunkt in der Kurve auftritt. Das Auftreten von $CaCO_3$ wird nach den Ausführungen des Vfs. über „Platzwechselrkk.“ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 181; C. 1923. I. 493) gedeutet:



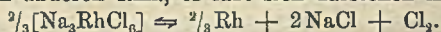
Das Statthaben dieser Rk. wird durch Verss. belegt. (Verhandlungen der Geologischen Vereinigung Stockholm 47. 8 Seiten. 1925. Sep.) HANTKE.

Germaine Marchal, Untersuchungen über die Zersetzung der Metallsulfate durch Wärme. (Forts. von Journ. de Chim. physique 22. 325; C. 1925. II. 1937.) In dieser Abhandlung wird gezeigt, daß das bei Zers. der Sulfate entstehende Gasgemisch bei jeder gegebenen Temp. eine bestimmte Zus. hat, so daß die Best. des

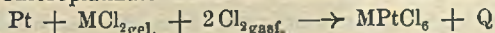
Gesamtdruckes allein zur Feststellung des Zersetzungsgrades genügt; ferner wird der im wesentlichen aus einem Gasthermometer, dessen mit Sulfat beschicktes Gefäß in einem elektr. Ofen erhitzt wird, bestehende App. beschrieben; schließlich der Versuchsgang geschildert u. ein experimenteller Beweis der Reversibilität der Zers. angeführt. — Es wurden $BeSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $Ga_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$, $MnSO_4$ u. Ag_2SO_4 untersucht. (Journ. de Chim. physique 22. 413—31. 1925. Paris, Collège de France.)

BIKEMAN.

G. Gire, Über die thermische Zersetzung einiger Chlorosalze der Platingruppe. Beitrag zur Untersuchung monovarianter Systeme. Um den Einfluß der Temp. auf die Troutonsche Regel $Q/T = \text{konst.}$ zu prüfen, untersuchen Vf. die therm. Dissoziation der Chloroplatinat-, Chloroirideate u. Chlororhodeate. Die vollständige Zers. z. B. des Kaliumchloroplatinats: $K_2PtCl_6 = Pt + 2KCl + 2Cl_2$ stellt ein monovariantes System dar. Die Zers. des K_2PtCl_6 beginnt bei 600° , Cl_2 wird frei, beim Abkühlen wird es wieder gebunden. Bei 772° schmilzt das gebildete KCl , u. von hier ab enthält das System noch eine fl. Phase. Die Voll. der festen u. der fl. Phase werden vernachlässigt u. nur das der Gasphase wird gemessen. In dem fl. KCl löst sich das K_2PtCl_6 zum Teil auf, so daß in dem für die Schmelzwärme des KCl gefundenen Wert von 7,4 kcal. der Wert der Lösungswärme von K_2PtCl_6 in KCl mit enthalten ist. Die Unters. des Kaliumchloroplatinits, K_2PtCl_4 , ergab, daß sich dieses bei der Zers.: $K_2PtCl_4 \rightarrow Pt + 2KCl + Cl_2 - Q$ bei 700° in das Kaliumchloroplatinat umwandelt. Da aber bei der Zers. von Chloroplatinat kein Chloroplatinat auftritt, so ergibt sich, daß die Rk. $\frac{1}{2} Pt + KCl + Cl_2 \rightarrow \frac{1}{2} [K_2PtCl_6] + Q'$ viel schneller verlaufen muß als $K_2PtCl_4 + Cl_2 \rightarrow K_2PtCl_6 + Q''$. — Die Temp. bei der Dissoziation von Na_2PtCl_6 wurde unter 758° gehalten. Da $NaCl$ bei 801° schmilzt, tritt also in diesem System keine fl. Phase auf. Die n. Dissoziationstemp. beträgt $T = 717 + 273 = 990^\circ$. $BaPtCl_6$ beginnt bei 400° sich zu zers.; bis zu 721° ist die Rk. reversibel, eine fl. Phase tritt erst oberhalb 800° auf, als n. Dissoziationstemp. ergibt sich $T = 676 + 273 = 949^\circ$. Die Zers. des Kaliumchloroirideats, die ebenfalls reversibel ist, beginnt bei 575° u. wurde bis zu 844° verfolgt, wo die Spannung 933 mm beträgt, wie bei K_2PtCl_6 tritt ab 772° die fl. Phase von KCl auf, doch löst sich das K_2IrCl_6 nicht darin. Die Schmelzwärme von KCl wurde in diesem Falle zu 5,1 kcal. gefunden. Ferner untersucht Vf. das Gleichgewicht: $2K_2IrCl_6 + 2KCl \rightleftharpoons 2K_3IrCl_6 + Cl_2$. Die Rk. beginnt bei 500° u. ist vollkommen reversibel. Kaliumchloroirideat ist in geschmolzenem KCl etwas l. — Natriumchlororhodeat, Na_3RhCl_6 , das durch Einw. von Cl_2 auf ein Gemisch von $NaCl$ u. schwarzem Rh bei beginnender Rotglut dargestellt wurde, wurde durch Auflösung u. fraktionierte Krystallisation gereinigt. Das Salz enthält bei gewöhnlicher Temp. 12 Moll. Krystallwasser, die es bei 120° völlig abgibt, es bleibt dann als rosa Pulver zurück. Seine Zers. beginnt erst bei 600° , u. das Gleichgewicht stellt sich langsamer ein als bei den anderen Rk., es läßt sich darstellen in der Form:

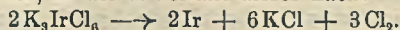


$NaCl$ schmolz unter diesen Bedingungen bei 790° , Na_3RhCl_6 bei 904° , Na_3RhCl_6 löst sich in geschmolzenem $NaCl$ nicht. Die mol. Schmelzwärme von $NaCl$ ergab sich zu 5,35 kcal. — Die gemessenen Werte der Drucke sind für die verschiedenen Temp. für jedes untersuchte Salz tabellar. angegeben, u. die Dissoziationskurven sind gezeichnet. Aus den calorimetr. Messungen des Vf. folgt, daß die Bildungswärmen für alle gel. Chloroplatinat- die gleichen sind, wenn man von den gel. Chloriden ausgeht, was bereits von THOMSEN (Journ. f. prakt. Ch. 15. 435 [1877]) gefunden worden ist. Diese Bildungswärmen wurden aus den calorimetr. Messungen bei der Zers. der Chloroplatinat- durch Co bestimmt. Für die Rk.:



erhält Vf. für die 3 untersuchten Chloroplatinat- $Q = 89$ kcal. — Die Red. des

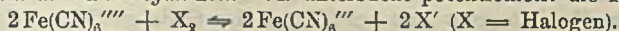
K_2IrCl_6 durch Co u. durch $CrCl_3$ verläuft in 2 Phasen, in der 1. wird Cl_2 frei u. das Chloroirideit gebildet; in der 2. zerfällt dieses nach:



Aus den Gleichgewichtskurven ergibt sich als mittlerer Wert für das Verhältnis $Q/T = 0,0325$ ($Q =$ Rk.-Wärme, $T = n$. Dissoziationstemp.) für die 6 untersuchten Gleichgewichte. Vf. führt die Berechnung auch an anderen monovarianten Systemen, die aus festen Körpern u. einem einzigen Gas bestehen, durch u. findet für die Chloride $MCl_x \cdot nNH_3$ $Q/T = 0,032$, für die Hydrate nur 0,028 u. Werte zwischen 0,028 u. 0,034 für verschiedene andere Systeme. Die Temp. scheint ohne Einfluß auf diese Werte zu sein. Demnach gibt es für jede Gruppe von ähnlichen Systemen einen ganz bestimmten Wert für Q/T . Da dieser Wert für das Natriumchlororhodateat kleiner ausfällt als der für die anderen Chlorosalze, kann man daraus schließen, daß das Rh nicht in dieselbe Gruppe wie Pt u. Ir paßt. Die Konst. der Chlororhodateate müßte nach der Wernerschen Theorie von der der Chloroplatinate u. Chloroirideate verschieden sein. Um diese Frage zu lösen, wird noch die Zers. anderer Chlororhodateate untersucht werden. (Ann. de Chimie [10] 4. 183—221. 370—409. 1925.) JOSEPHY.

Jitaro Shidei, *Über die Reaktion zwischen gasförmigem Methyläther und Chlorwasserstoff*. Die Ergebnisse der von FRIEDEL (Bull. Soc. Chim. de France 24. 160 [1878]) ausgeführten Unters. stehen im Gegensatz zur Theorie, weil nach dieser der Teildruck des Reaktionsprod. $(CH_3)_2O \cdot HCl$ einen größten Wert besitzen muß, wenn die Voll. der reagierenden Gase $[(CH_3)_2O$ u. $HCl]$ einander gleich sind, während FRIEDEL in diesem Fall ein Minimum beobachtete. Vf. maß mittels eines besonders konstruierten App. die beim Mischen von Dimethyläther u. Chlorwasserstoff eintretende Volumenverminderung u. bestimmt unter der Annahme, daß die Rk. $(CH_3)_2O \cdot HCl \rightleftharpoons (CH_3)_2O + HCl$ stattfindet, die Gleichgewichtskonstante bei 1° , 5° , 9° u. 10° , u. wenn der konstante Gesamtdruck nahezu 1 Atm. betrug, zu bezw. 1,4906, 1,7224, 2,0837 u. 3,1744. Bei allen Verss. wurde festgestellt, daß die Teildrucke von $(CH_3)_2O \cdot HCl$ ein Maximum erreichten, wenn die Komponenten in gleichen Voll. angewendet wurden. Die Reaktionswärme erwies sich innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes als unabhängig von der Temp., sodaß die van't Hoffsche Gleichung in ihrer integrierten Form $K = (0,4343 Q)/(RT) + C$ ausgedrückt werden kann, in der K die Gleichgewichtskonstante, Q die Reaktionswärme, R die Gaskonstante, T die absol. gezählte Temp. u. C die Integrationskonstante bezeichnet. Die Rechnung ergab $Q = -6725$ cal u. $C = 5,5373$. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. Serie A 9. 97—119. 1925.) BÖTTGER.

Carlos del Fresno, *Die potentiometrische Messung der Reaktion zwischen den Halogenen und dem Ferrocyan-Ion*. Vf. untersucht potentiometr. die Rk.:



Er titriert wss. Lsgg. von Chlor, Brom u. Jod mit $K_4Fe(CN)_6$ u. mißt die jeweiligen Spannungsdifferenzen gegen eine N-Kalomelektrode. Die Potentialsprünge sind bei Chlor- u. Bromwaser deutlich u. treten im Äquivalenzpunkte auf. Bei der Jodlsg. ist dagegen der Potentialsprung wenig ausgeprägt; das liegt daran, daß hier die Rk. nur bei großem Jodüberschuß quantitativ zu Ende geht. Bei den Verss., in denen $K_4Fe(CN)_6$ mit Chlor-, Brom- u. Jodlsgg. (0,1-n.) titriert wird, liegen die Verhältnisse wie in den umgekehrten Fällen. Aus den Verss. geht hervor, daß man Brom u. Chlor mit $K_4Fe(CN)_6$ titrieren kann u. umgekehrt; Vf. fügt aber hinzu, daß infolge der Unbeständigkeit von Chlor- u. Bromlsgg. die Methode keine prakt. Bedeutung hat. (Annales soc. espanola Fis. Quim. 23. 427—37. 1925. Univ. Oviedo.) HANTKE.

N. Isgaryschew und M. Bogomolowa, *Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in Gegenwart organischer Kolloide*. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse

von 0,2-n. *Athylacetat*- bezw. von 20%ig. *Rohrzuckerlsgg.* durch 0,1-n. HCl u. 0,1-n. H_2SO_4 wurde in Ggw. wechselnder Mengen von Kolloiden untersucht. Der Einfluß der kolloiden Zusätze auf die Geschwindigkeit ist für beide Rkk. von derselben Größenordnung: so wird die Inversionskonstante (38°) durch Zusatz von 2% Albumin von 0,00328 auf 0,00232 herabgesetzt, die Verseifungskonstante durch gleichen Zusatz von 0,00232 auf 0,00196. Ähnlich wirken Globulin u. Edestin. Gelatine erhöht in Konz. von 0,1—1% die Geschwindigkeit, verringert dieselbe in größeren Konz. Hand in Hand mit der Geschwindigkeitsänderung geht die Änderung der (potentiometr. bestimmten) Konz. von Wasserstoffionen in der Lsg. $[H^+]$ wird durch alle verwendeten Proteine (außer Gelatine in oben angegebenen Konz.) erniedrigt. Auch die Leitfähigkeit fällt mit steigendem Eiweißgehalt der Lsg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 61—66. 1925. Moskau, Volkswirtsch. Inst.) BIKERMAN.

Jean-Jacques Trillat, *Über eine Methode, die es gestattet, den Verlauf einiger chemischer Reaktionen mit Hilfe der Röntgenspektren zu verfolgen. (Oxydation der ungesättigten Fettsäuren.)* Nach der früheren Methode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1838; C. 1925. II. 1507) wurden auf einer Pb-Platte orientierte Schichten von *Pb-Oleat*, *-Linoleat* u. *-Linolenat* erzeugt u. röntgenograph. untersucht. Die Identitätsabstände betragen 29,8 bzw. 37,1 bzw. 21,2 u. 28 Å. Bei Trocknung der Schichten an der Luft erschien ein neues Spektrum: die Identitätsabstände betragen 37,5 bzw. 37,1 bzw. 34,4 Å. Bei weiterem Lagern (einige Tage) verloren die Filme den gesetzmäßigen Bau u. wiesen kein Spektrum auf; äußerlich entsprach diesem Stadium das Elastischwerden der Filme. — Die Anfangsspektren rühren offensichtlich vom Oleat bzw. Linoleat bzw. Linolenat u. einem ersten Oxydationsprod. des Linolenats, dessen B. schon während der Herst. der Häutchen erfolgt hat, her; an der Luft wird O aufgenommen u. entsprechen die späteren Spektren den oxydierten Säuren. Die Aufnahme von O bedingt eine Verlängerung der Kette um 6—7 Å. Im dritten Stadium wird die lange Kette zerrissen, es tritt eine unregelmäßige Polymerisation ein, die die Orientierung verwischt. — Die Methode soll auf weitere chem. Rkk. ausgedehnt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 504—06. 1925.) BIKERMAN.

W. Herz, *Über Nullpunktsdichten und die Gesamtausdehnung des flüssigen Zustandes bei organischen Verbindungen.* (Vgl. LORENZ u. HERZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 330; C. 1924. II. 2115.) Tabellar. Zusammenstellung einer größeren Anzahl organ. Verb. mit ihren physikal. Daten: M , T_k , d_k , γ , d_{20} , V_k , V_0 u. $V_k - V_0$. Die Gesamtausdehnung ($V_k - V_0$) hat ihren geringsten Wert beim Methan mit 70,75 ccm u. ihren größten beim Octan mit 364,95 ccm, sie wächst in homologen Reihen mit größer werdendem Mol.-Gew. u. ebenso beim Ersatz eines Elementes durch ein schwereres in einer Verb. Isomere ähnlichen Charakters zeigen keine großen Unterschiede in der Gesamtausdehnung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 230—34. 1925.) ULMANN.

W. Herz, *Molvolum und Molrefraktion bei flüssigen Gemischen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt, daß die für gewöhnliche Stoffe gefundene Nullpunktsvolumen-Molrefraktionsregel $V_0/MR = 2,5$ bis 3,5 (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 80; C. 1925. I. 1930) auch für Gemische von Fl. gilt. Geprüft werden die Systeme Aceton-Bzl., Bzl.-Eg. u. Anilin-A. Wie zu erwarten, gelten für fl. Gemische auch die Beziehung zwischen Nullpunktsvolumen u. krit. Koeffizienten. Vf. findet, geprüft für die Systeme Äthyläther-Bzl. u. Äthyläther-Diäthylamin (u. anderen Beispielen) $V_0 p_k/T_k = \text{const.} = 5,8$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 270—72. 1925. Breslau, Univ.) ULMANN.

Jas. P. Andrews, *Beziehungen zwischen Youngs Modul und anderen physikalischen Größen.* Die von verschiedenen Forschern aufgestellten Beziehungen zwischen

dem Youngschen Modul q von Metallen, dem Atomvol. V u. anderen physikal. Eigenschaften werden vom Vf. an Hand eigener (vgl. Proc. Physical Soc. London 37. 169; C. 1925. II. 445) u. in der Literatur mitgeteilter experimenteller Daten

diskutiert. Vf. findet, daß der Ausdruck $q \cdot V^x = C \cdot e^{\left(\beta \cdot \frac{\Phi}{\tau}\right)}$, wobei q bei gleichen Bruchteilen Φ der absol. Schmelztemp. τ zu messen ist, mit der Erfahrung befriedigend übereinstimmt; für $\Phi < 0,5$ ist $x = \text{ca. } 2,3$, für $\Phi > 0,5$ ist $x = \text{ca. } 1,6$; der Wert des Koeffizienten β läßt sich noch nicht genau angeben. Die Gleichung ähnelt derjenigen von WERTHEIM u. schließt die von SUTHERLAND als speziellen Fall ein; die Beziehung von SIEGLERSCHMIDT ist eine etwas modifizierte Form. Das Gesetz von LEJEUNE $q = 10 Q$ bestätigt sich nicht. Dagegen folgt aus der

Gleichung $q \cdot V^x = C \cdot e^{\left(\beta \cdot \frac{\Phi}{\tau}\right)}$ die Gültigkeit von SCHAEFERS Regel, daß der Temperaturkoeffizient des Youngschen Moduls der Schmelztemp. umgekehrt proportional ist. (Philos. Magazine [6] 50. 665—74. 1925.) KRÜGER.

William D. Harkins, *Die Trennung von Chlor in Isotope und das Gesetz der ganzzahligen Atomgewichte*. Mittels der Diffusion durch poröse Wände spaltet Vf. zusammen mit Francis Jenkins Chlor u. Chlorwasserstoffgas in Fraktionen, von denen die eine ein *isotopes Chlor* von geringerem At.-Gew. als gewöhnliches Chlor enthält. Nach verschiedenen Methoden — Titration von HCl (einmal gewöhnliche, das andere Mal durch Diffusion gewonnene) u. Wägung von AgCl, das mit diffundiertem Gas hergestellt ist, — wird das At.-Gew. der leichteren Fraktion zu 35,417, (0,04 leichter als gewöhnliches Chlor) bestimmt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 624—28. 1925. Chicago Univ.) HANTKE.

William D. Harkins und S. B. Stone, *Die Isotopenzusammensetzung und das Atomgewicht von Chlor in Meteoriten*. At.-Gew.-Bestst. von Cl in Meteoriten ergaben Werte von 35,466 bis 35,469, während das At.-Gew. des irdischen Cl 35,468 beträgt. Ein Unterschied zwischen ird. u. außerird. Cl ist daher nicht beobachtet. Auch die Isotopenzus. ist in beiden Fällen dieselbe (76,65% vom At.-Gew. 35 u. 23,35% vom At.-Gew. 37). Das At.-Gew. wurde über AgCl bestimmt. (Nature 116. 426; Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 643—45. 1925. Chicago, Univ.) BE.

Alan W. C. Menzies, *Die Isotopenzusammensetzung und das Atomgewicht von Chlor in Meteoriten*. HARKINS u. STONE (vgl. vorst. Ref.) haben gefunden, daß das At.-Gew. des Chlors aus Meteoriten ident. ist mit dem von Chlor ird. Ursprungs u. haben damit die Konstanz der Isotopenzus. des Chlors bestätigt. Vf. weist darauf hin, daß das Chlor in den Meteoriten möglicherweise erst sekundären Ursprungs ist u. erst durch Berührung mit ird. Substanzen in die Meteorite gelangt sein kann. (Nature 116. 643—44. 1925. Princeton Univ.) JOSEPHY.

J. L. Costa, *Massenspektren einiger leichter Elemente*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 513—14. 1925. — C. 1926. I. 3.) BIKERMAN.

Gregory Paul Baxter und William Charles Cooper, jr., *Eine Revision des Atomgewichts des Germaniums. II. Die Analyse von Germaniumtetrabromid*. (I. vgl. Journ. Physical Chem. 28. 1049; C. 1925. I. 214.) Zur Kontrolle des durch die Analyse von GeCl₄ gefundenen Wertes für das At.-Gew. des Germaniums (l. c.) haben Vf. diesen Wert noch einmal mit Hilfe von Germaniumtetrabromid bestimmt. Durch Erhitzen von Ge in einem mit Br₂ beladenen N₂-Strom wurde GeBr₄ hergestellt u. durch wiederholte Destst. von allen Verunreinigungen befreit. Die Reinheit des erhaltenen GeBr₄ wird schon nach der 3. Fraktionierung als absolut einwandfrei angegeben, trotzdem wurden 11 Fraktionierungen vorgenommen. Die Analyse geschah durch Lösen von GeBr₄ in NaOH-Lsg. u. Fällung von AgBr mit reinem Ag aus mit HNO₃ angesäuerter Lsg. Zur Erkennung des Äquivalenzpunktes diente ein Nephelometer. Aus einer Anzahl von Bestst. resultiert als Mittel für das

At.-Gew. des Ge 72,60 (unter Verwendung von Ag = 107,880; Br = 79,916) in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der ersten Arbeit (l. c.). (Journ. Physical Chem. 29. 1364—78. 1925. Cambridge, Massachusetts.) HANTKE.

W. Ssodikow und A. Michailow, *Einige Angaben bezüglich der Molekulargewichtsbestimmung organischer Verbindungen nach Rast.* (Vgl. RAST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1051; C. 1922. II. 1069.) Für 17 verschiedenen Körperklassen angehörende organ. Substanzen wurde in Campher ein n. Mol.-Gew. gefunden (kryoskop.); *Pinen*, *Bromcampher* u. *Arabinose* geben eine zu geringe F.-Erniedrigung, *Borneol* erhöht den F. des Camphers. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 109—14. 1925. Russ. Inst. f. angew. Chemie.) BIKERMAN.

H. Braune, *Über die Ionenbeweglichkeit in festem Cuprosulfid und Silbersulfid.* Nach Versuchen von O. Kahn. Vf. bestimmten die Ionenbeweglichkeit durch Diffusionsverss. in Ag_2S u. Cu_2S . Bei der Best. der Beweglichkeit der Kationen wurden im ersten Fall einige % Cu_2S , im zweiten einige % Ag_2S als Indicator zugesetzt. Zur Best. der Beweglichkeit des Anions wurden dem Ag_2S bezw. Cu_2S einige % des entsprechenden Selenids zugesetzt. Es wurden zunächst kleine Zylinder z. T. aus reinem Sulfid, z. T. aus Mischkrystall gegossen, in Glasröhrchen vor Oxydation geschützt auf bestimmte Temp. erhitzt u. auf die Verteilung des Indicators in dem Zylinder untersucht. Im Cu_2S steigt die Diffusionsgeschwindigkeit D von $1,13 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$ bei 223° auf $16,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$ bei 919° . Im Ag_2S ist D bei 202° $1,42 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$ u. bei 713° $8,04 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$. Die Beweglichkeit des Anions ist bedeutend stärker von der Temp. abhängig. Sie errechnet sich bei 177° zu $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$ u. bei 836° zu $6,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$. Nimmt man an, daß die gefundenen DD. gleich der Selbstdiffusion sind, so berechnen sich die Überführungszahlen des Anions für Ag_2S zu $0,9 \cdot 10^{-8}$ bei 177 u. zu $0,7 \cdot 10^{-3}$ bei 836° . (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 576—81. 1925. Hannover, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

Reinhold Fürth, *Diffusionsversuche an Lösungen.* Die meist sehr langdauernden Diffusionsverss. werden durch inkr. Beobachtung wesentlich abgekürzt. Es gilt dann, wenn X die Verkleinerung der Diffusionsgefäße bedeutet u. T die Beobachtungsdauer, $x^2/T = \text{konstant}$, d. h. die Beobachtungsdauer T wird im Quadrat der Verkleinerung von X kleiner. Vf. hat einen App. konstruiert, welcher aus einem Objektträger u. einem Hartgummirahmen, innerhalb dessen sich die Diffusion abspielt, besteht. Es werden dann noch die mathemat. Formulierungen für die Diffusion gegeben. (Physikal. Ztschr. 26. 719—22. 1925. Prag.) ENSZLIN.

G. Subrahmaniam, *Änderung des logarithmischen Dekrements mit der Amplitude und mit der Viscosität gewisser Metalle.* II. (I. vgl. Philos. Magazine [6] 49. 711; C. 1925. I. 2606.) Vf. setzt seine Studien über die Größe des logarithm. Dekrements bei Torsionsschwingungen feiner Metalldrähte aus *Aluminium*, *Eisen*, „*Eureka*“, *Manganin* u. „*Germansilber*“ fort; vor allem wird die Abhängigkeit desselben von der Schwingungsamplitude untersucht. Daneben werden die Viscositäten der obigen Metalle bezw. Legierungen bestimmt; sie ergeben sich in der entsprechenden Reihenfolge zu $2,763 \cdot 10^8$; $14,16 \cdot 10^8$; $1,506 \cdot 10^8$; $1,101 \cdot 10^8$ u. $9,067 \cdot 10^8$ Dynen pro qcm. (Philos. Magazine [6] 50. 716—22. 1925. Vizianagaram, S. Indien.) FRANKENBURGER.

D. B. Macleod, *Über die Beziehung zwischen den Viscositäten der Flüssigkeiten und ihren Molekulargewichten.* (Vgl. Trans. Faraday Soc. 20. 348; C. 1925. I. 2526.) Zwischen der Viscosität η einer Fl. u. ihrem Mol.-Gew. M besteht die lineare Beziehung $\eta = K \cdot M \cdot a/x$, in der a den Assoziationsfaktor der Fl., K eine Konstante u. x den Bruchteil des Vol. der Fl. bezeichnet, der den „freien Raum“ in ihr darstellt. Ist also für verschiedene Fl. der freie Raum gleich groß, so ist ihre Viscosität dem Mol.-Gew. proportional. Seine Größe x_0 für 0° wird berechnet u. zu-

sammen mit den Werten von η_0 , sowie den wegen des freien Raumes korrigierten Werten von η_0 u. denjenigen von a in einer Tabelle für 78 Fl. (mit Ausnahme des Hg sämtlich organ. Verbb.) zusammengestellt. Es wird gezeigt, wie man den Assoziationsgrad einer Fl. bei einer beliebigen Temp. berechnen kann, wenn er bei einer Temp. bekannt ist. (Trans. Faraday Soc. 21. 151—59. 1925. Christchurch [New Zealand] Canterbury Coll.) BÖTTGER.

D. B. Macleod, *Über die Viscositäten der Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten*. Vf. hat für 78 Fl., die mit Ausnahme des Hg organ. Verbb. sind, den „freien Raum“ außer bei 0° auch bei ihren Kpp. berechnet u. stellt die erhaltenen Werte mit denjenigen der Viscositäten beim Kp. u. den auf den gleichen freien Raum korrigierten Werten der Viscosität zusammen. Er findet, daß, wenn diese Korrektur vorgenommen wird, die Viscositäten den Mol.-Geww. im fl. Zustand proportional sind (s. vorst. Ref.). An sich sind die Kpp. zum Vergleich der Viscosität von Fl. sehr wenig geeignet. (Trans. Faraday Soc. 21. 160—67. 1925.) BÖTTGER.

Ava Josephine McAmis und W. A. Felsing, *Die Löslichkeit von Selenwasserstoff*. Vf. bestimmen die Löslichkeit von H_2Se in W zwischen 15 u. 35° u. in wss. HJ-Lsgg. (0,2-, 0,4- u. 2,73-mol.) bei 25°. H_2Se wurde durch Einw. von W auf Al-Selenid dargestellt, vgl. Beschreibung u. Abb. des App. im Original. Proben der gesätt. Lsgg. wurden auf ihren H_2Se -Gehalt nach 2 Methoden analysiert: die gravimetr. Methode beruht auf der Rk. zwischen $AgNO_3$ u. H_2Se , die volumetr. Best. wurde mittels Jod ausgeführt, welches, nachdem sich das freigewordene Se abgesetzt hatte, mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert wurde. Aus den beobachteten Löslichkeiten u. Partialdrucken wurde nach dem Henryschen Gesetz die Löslichkeit in Mol pro Liter für einen Partialdruck von 760 mm berechnet, wobei das Molvolumen des H_2Se mit dem Vol. eines idealen Gases ident. gesetzt wurde. Die Löslichkeitskurve in W wird durch die Gleichung $S = 31940,93 - 175,37 T + 0,25 T^2$ (S = Löslichkeit in cem pro Liter W . bei einem Partialdruck des H_2Se von 760 mm) dargestellt. Aus den Löslichkeitsdaten wird die mol. Lösungswärme von H_2Se in W . bei 25° zu 2431 cal. berechnet. Für verschiedene H_2Se -Konz. in W . u. HJ-Lsgg. wird die Abnahme der freien Energie bei der Rk. H_2Se (1 Mol) = H_2Se (760 mm) berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2633—37. 1925. Austin [Texas], Univ.) JOSEPHY.

M. Domontowitsch und O. Sarubina, *Versuche zur Ermittlung des Löslichkeitsprodukts von Dicalciumphosphat*. Zur Best. des Löslichkeitsproduktes von $CaHPO_4 + 2H_2O$ in gesätt. wss. Lsgg. u. verd. Elektrolytlsgg. wurde die Konz. der Ca -, P_2O_5 -, H -Ionen bestimmt. Die Konz. des $HPO_4^{''}$ -Ions wurde aus den analyt. gefundenen Werten von H^+ u. P_2O_5 nach folgender Formel berechnet:

$$[HPO_4^{''}] = \frac{[1/2 P_2O_5]}{1 + 10^{(6,7 - p_H)}}$$

Das Löslichkeitsprod., $[Ca^{''}][HPO_4^{''}]$, wurde für dest. (nicht von CO_2) befreites W . gleich $10^{-8,25}$ bei Temp. von 19—22° gefunden. — In Elektrolytlsgg. von verschiedener Zus. (in Anwesenheit von verschiedenen Mengen von Na^+ , $Ca^{''}$, K^+ , Cl^- , $H_2PO_4^+$) aber von einer unveränderten Gesamtkonz. von 0,1 mol. (oder ungefähr 0,05 mol. nach gewöhnlicher Schreibweise), wurde das Löslichkeitsprod. gleich $10^{-5,75}$ gefunden, (genauer war der negative Logarithmus dieses Produktes = $5,75 \pm 0,05$, welche Schwankung in den Grenzen des Versuchsfehlers liegt). Bei kleineren Elektrolytkonz. schwankten die Werte des Löslichkeitsproduktes zwischen den angeführten Grenzen $10^{-6,25}$ u. $10^{-5,75}$. (Tabellen im Original). (Biochem. Ztschr. 163. 464—69. 1925. Lab. d. landwirtschaftl. Akad. bei Moskau.) FREITAG.

F. E. Brown und J. E. Snyder, *Vanadiumoxytrichlorid als Lösungsmittel*. Vanadiumoxytrichlorid, $VOCl_3$, ist zwischen -15 u. $+127,19^\circ$ fl. Vf. untersuchen

die Einw. des fl. VOCl_3 auf Elemente, anorgan. u. organ. Verbb. Die Darst. des VOCl_3 erfolgte nach der Methode von BRISCOE u. LITTLE (Journ. Chem. Soc. London 105. 1310; C. 1914. II. 458). Weder bei Zimmertemp. noch beim Kp. des Lösungsm. werden die Elemente Al, As, Bi, Cu, Fe, Mn, Ni, Pt, K, Na u. Sn angegriffen. Chlor ist bei 0° in VOCl_3 l., aber seine Löslichkeit nimmt mit zunehmender Temp. rasch ab, Brom u. VOCl_3 sind bei Zimmertemp. in jeden Verhältnis mischbar, Jod ist etwas l., roter P unl., weißer P löst sich bei Zimmertemp. ohne Rk., S ist l. Wasserfreie anorgan. Salze sind weder in VOCl_3 l. noch reagieren sie damit. SO_2Cl_2 ist mit VOCl_3 in jedem Verhältnis mischbar, ebenso *Phosphor-oxychlorid*, doch tritt sofort Rk. unter B. eines braunen Nd. ein. PCl_3 red. VOCl_3 . Bei zahlreichen krystallwasserhalt. anorg. Verbb. trat beim Kochen mit dem Lösungsm. Schwarzfärbung ein, wahrscheinlich infolge B. eines Hydrolyseprod. des VOCl_3 . Von den KW-stoffen sind die folgenden unter B. roter Lsgg. in allen Verhältnissen mit VOCl_3 mischbar: *n-Hexan*, *n-Octan*, *Bzl.*, *Toluol*, *PAe.*, geschm. *Paraffin*. *Handelskerosin* u. *Gasolin* lösen sich u. reagieren unter B. trüber Lsgg., *Naphthalin* ist in VOCl_3 l. Die folgenden Halogensubstitutionsprod. sind mit dem Lösungsm. in jedem Verhältnis mischbar: CCl_4 , *Chlf.*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, *i-Amylbromid*. Die folgenden fl. Aldehyde geben mit dem Lösungsm. unter heftiger Rk. unl. Prodd.: *Anisaldehyd*, *Benzaldehyd*, *n-Butyraldehyd*, *Zimtaldehyd*, *n-Heptaldehyd* u. *Salicylaldehyd*; β -*Oxybenzaldehyd* u. *o-Nitrobenzaldehyd*, welche fest sind, sind l. aber reagieren nicht. *Aceton* u. *Essigsäure-Anhydrid* sind in allen Verhältnissen mit VOCl_3 ohne Rk. mischbar, *Benzophenon* ohne Rk. l. Die Löslichkeit von S wurde zwischen 0 u. 65° quantitativ bestimmt, in 100 g VOCl_3 lösen sich bei 0° 3,307 g S, bei 65° 30,73 g S. Oberhalb von 80° wird SO_2 -Geruch wahrnehmbar, es findet wahrscheinlich die Rk.: $2\text{VOCl}_3 + \text{S} \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{SO}_2$ statt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2671—75. 1925. Ames [Iowa], Iowa State Coll.) JOSEPHY.

Shirow Takegami, *Untersuchung der reziproken Salzpaare: $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ bei 25°* . Die Löslichkeit jedes der Salze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. NaCl bei 25° wurde gemessen, ferner wurde das Gleichgewicht zwischen 2 Salzen mit einem gemeinsamen Ion, u. endlich dasjenige zwischen 3 Salzen, nämlich den reziproken Salzpaaren untersucht. Aus der graph. Darst. der Versuchsergebnisse ergibt sich, daß beim Gleichgewicht bei 25° 9 verschiedene feste Phasen, nämlich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaCl , $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Astrakanit), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ existieren. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto, Imp. Univ. 4. 317—42. 1921.) BÖTTGER.

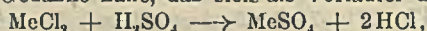
Shirow Takegami, *Über das Octahydrat des Magnesiumsulfats*. Die Unters. des Gleichgewichtes des Systems MgSO_4 - Na_2SO_4 -W. bei 25 u. 30° führte zum Nachweis des Hydrats $\text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, u. es wurde festgestellt, daß der feste Rückstand in diesem System bei 25° stets das Octahydrat ist. Es wandelt sich bei 30° in das Heptahydrat um, wenn der Gehalt an Na_2SO_4 32% oder darüber beträgt. In dem System mit 7—9% Na_2SO_4 in der Lsg. ist das Octahydrat unterhalb $45,5^\circ$ u. das Heptahydrat oberhalb $45,1^\circ$ bis wenigstens $77,2^\circ$ beständig. Bei der von VAN DER HEIDE als Umwandlungstemp. des Hepta- in das Hexahydrat angegebenen Temp. ($48,2^\circ$) handelt es sich wahrscheinlich um die Umwandlung des Octa- in das Heptahydrat. In dem System der reziproken Salzpaare Na_2Cl_2 - MgSO_4 -W. existieren mithin nicht 9 (s. vorst. Ref.) sondern 10 feste Phasen. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. 5. 191—99. 1922.) BÖTTGER.

V. Auger und T. Karantassis, *Komplexsalze des Zinnjodids mit den Jodiden des Rubidiums und Caesiums*. Es handelte sich um die Unters. der Komplexsalze der Zinnjodide mit den Jodiden des Rb u. des Cs von dem Typus $\text{Sn}(\text{Hal})_2\text{Me} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Sn}(\text{Hal})_2\text{Me}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Hinzufügen von pulverisiertem SnJ_2 zu RbJ -Lsg., die

durch HJ angesäuert ist, erhält man bei Ausschluß von Luft lange gelbe Nadeln, die dem SnJ_3K ähneln, von SnJ_3Rb . Bei Sättigung der RbJ -Lsg. in der Wärme mit SnJ_2 , erhält man beim Abkühlen einen orangegelben Nd. von würfelförmigen Krystallen, welche mikroskop. klein sind, man muß sie von der überschüssigen Lsg. trennen bevor das Abkühlen beendet ist. Die Analyse weist auf $\text{Sn}_2\text{J}_2\text{Rb}$ hin. In ähnlicher Weise werden gelbe Nadeln von SnJ_2Cs u. orangegelbe, würfelförmige Krystalle von $\text{Sn}_2\text{J}_2\text{Cs}$ erhalten. In trockenem Zustande sind die Salze ziemlich stabil, sie oxydieren sich jedoch an der Luft mit der Zeit unter B. eines Jodstannates von der Formel SnJ_2Me_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 665—66. 1925.)

HAASE.

Fritz Ephraim, *Über Additionsverbindungen von Chlorwasserstoff und Schwermetallsulfaten*. Durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über die wasserfreien Sulfate des Cd, Pb, Cu^{II}, Ag, Hg^I u. Hg^{II} wurden staubtrockene Additionsverbb. von der Zus. $\text{MeSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ erhalten, die sehr hyroskop. sind. In geringem Maße nimmt auch $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{HCl}$ auf. Die dargestellten Verbb. geben bei bestimmten Dissoziationsstemp. (Diss.-Temp.) $1\frac{1}{2}$ Mol. HCl ab, den Rest erst bei steigender Temp. Damit wird die Deutung der Rk. zwischen diesen Sulfaten u. HCl als Umsetzung, die zu sauren Sulfaten (MATIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 772 [1912], 156. 788 [1913]) oder zu freier Schwefelsäure (COLSON, C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 81 [1897], HENSGEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1674 [1876]) führt, als unrichtig nachgewiesen. Ebenso entwickeln die diesen Sulfaten entsprechenden Chloride mit konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp. noch nicht HCl, sondern erst beim Erhitzen mit einer scharf bestimmbaren Minimaltemp. Da diese Temp. sehr nahe bei derjenigen liegt, bei der das Additionsprod. von Chlorwasserstoff u. Sulfat HCl entwickelt, liegt der Gedanke nahe, daß sich als Vorläufer der Rk.:



das Additionsprod. nach $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MeSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ bildet, das dann zerfällt. In diesen Fällen wäre also die Entw. von HCl aus Chlorid u. H_2SO_4 keine Ionenrk. — $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ wird in Kältemischung leicht erhalten, ist weiß mit rötlichgelbem Stich. Diss.-Temp. 32° . Wird PbCl_2 mit konz. H_2SO_4 erhitzt, so setzt die Entw. von HCl auch bei 32° ein. — $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ entsteht bei Zimmertemp. Diss.-Temp. 135° . CdCl_2 entwickelt mit konz. H_2SO_4 bei 132° HCl. — $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ist gelbbraun, Diss.-Temp. 83° . CuCl_2 entwickelt jedoch mit konz. H_2SO_4 erst bei 93° HCl. — $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ entsteht unter Erhitzung, ist weiß mit rötlichgelbem Stich, verfärbt sich nicht leicht am Licht, enthält also kein freies Chlorsilber, Zers. etwa bei 300° , hat aber keinen einheitlichen Dissoziationspunkt, sondern bildet eine Reihe fester Lsgg., ist in der Hitze ausgesprochen gelb, in der Kälte wieder farblos. AgCl verhält sich beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 ähnlich. — $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ bildet sich rasch bei 100° , dissoziiert nicht, sondern sublimiert (DITTE, Ann. Chim. et Phys. [5] 17. 126 [1897], BASKERVILLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 895 [1901]). — ZnSO_4 mit HCl: in Eiskochsalzmischung ist erst der Bereich der festen Lsg. erreichbar, die Diss.-Temp. liegt noch tiefer; entsprechend entwickelt ZnCl_2 mit konz. H_2SO_4 in Kältemischung HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2262—67. Bern, Univ.)

GOLDBERG.

G. Canneri, *Doppelsulfate und -chromate des Guanidins mit zwei- und dreiwertigen Metallen*. Dargestellt wurden folgende Doppelsalze: $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ u. folgende Mischkrystalle: $19,2\%$ $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $80,8\%$ $(\text{CN}_3\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

6 H₂O; 15,7% (CN₃H₅)₂H₂SO₄·MgSO₄·6H₂O 84,3% (CN₃H₅)₂H₂CrO₄·MgCrO₄·6H₂O; 21,6% (CN₃H₅)₂H₂SO₄·Cr₂(SO₄)₃·12H₂O 78,4% (CN₃H₅)₂H₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·12H₂O. Die betr. Salze wurden hergestellt durch Mischen konz. Lsgg. der Komponenten u. Eindunsten bei gewöhnlicher Temp. Die Farben der einzelnen Salze entsprechen denen der Metallkomponenten. (Gazz. chim. ital. 55. 611—15. 1925. Florenz.) GOTTFR.

P. Chevenard und A. Portevin, *Elastische Eigenschaften der Legierungen: Veränderung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung*. Der Elastizitätsmodul der Legierungen ist in erster Linie eine lineare Funktion der Zus., erst in 2. Reihe eine solche der Struktur u. Konst. Sie scheint eine molekulare Eigenschaft zu sein. Die Veränderung der Bruchfestigkeit mit der chem. Zus. weicht weit von dem linearen Gang besonders bei den festen Lsgg. nahe den reinen Metallen ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 780—82. 1925.) ENSZLIN.

A. Młodziejowski, *Zustandsdiagramme der Legierungen mit Bildung einer chemischen Verbindung*. Auf Grund der Kurven des thermodynam. Potentials stellt Vf. diejenigen Typen von binären Zustandsdiagrammen auf, die sich ergeben, wenn die beiden fraglichen Komponenten eine chem. Verb. bilden. Es gibt folgende Fälle: A. Feste Lsgg. treten nicht auf: 1. die Verb. schmilzt unzersetzt, 2. die Verb. zersetzt sich beim F. in eine Fl. u. feste Krystalle, 3. die Verb. tritt in 2 Modifikationen auf. B. Feste Lsgg. sind vorhanden: 4. die beiden Komponenten bilden in allen Verhältnissen feste Lsgg., 5. Mischkrystallbildung tritt nur in begrenztem Grade auf, die Verb. zerschmilzt unzersetzt, 6. die Verb. zersetzt sich beim F., 7. eine Komponente bildet mit der Verb. eine unbegrenzte Mischkrystallreihe, diese schmilzt tiefer als die betreffende Komponente, 8. die Verb. krystallisiert aus der festen Lsg., 9. die Verb. geht mit beiden Komponenten nicht in allen Verhältnissen festen Lsgg. ein. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 361—86. 1925. Moskau.) LÜDER.

Józef Mazur, *Kathodische Zerstäubung von Legierungen*. Es wird festgestellt, daß zwei Metalle, die sich in fester Form nicht mischen, sich bei kathod. Zerstäubung ihrer Legierungen im Hochvakuum differenzieren lassen. Man kann nämlich bei mkr. Unters. der Oberfläche die Komponenten der Legierung unterscheiden. Ebenso ist dies der Fall bei Legierungen, bei denen sich chem. Verbb. der Komponenten bilden. — Auch bei der Zerstäubung reiner Metalle wurden ähnliche Strukturen beobachtet, die von verschiedener Orientierung der Krystalle oder Spuren Verunreinigungen herrühren. — Die bei der Zerstäubung auf Quarz niedergeschlagenen Metallschichten zeigen teils körnige, teils zellenförmige Struktur, die von amkr. Krystallen herrührt. Doch wurden auch Krystalle von mkr. Dimensionen beobachtet. — Es wird angenommen, daß das Metall nicht durch die elektr. Kräfte transportiert wird, sondern daß diese nur bei der Verdampfung des Metalls an der Kathode mitwirken. (Bull. int. acad. polon. des Scie. et Lettres. 1925. 81—92. 1925. Phys. Institut. d. Univ. Warschau.) LASCH.

Arne Westgren und Gösta Phragmén, *Röntgenstrahlenanalyse von Kupfer-Zink, Silber-Zink und Gold-Zinklegierungen*. In Fortsetzung ihrer früheren Arbeit über den Aufbau von Legierungen (Kolloid-Ztschr. 36. Erg. Bd. 86; C. 1925. I. 2608) definieren Vf. eine ideale chem. Verb. dadurch, daß alle chem. gleichwertigen Atome auch im Krystallgitter strukturell gleichwertig sind. Bei einer idealen festen Lsg. sind dagegen sämtliche Atome strukturell gleichwertig. Im letzteren Fall ersetzt eine Atomart die andere u. beide Atomarten sind willkürlich im Gitter verteilt. Bei den Cu-Zn (Messing), Ag-Zn- u. Au-Zn-Legierungen unterscheidet man 5 verschiedene Strukturtypen, die α -, β -, γ -, ϵ - u. η -Phasen. Dazu kommen bei dem Au-Zn-System noch 2 weitere Phasen, die γ' - u. γ'' -Phasen. — Die α -Phase besitzt in allen Fällen ein kub. flächenzentriertes Gitter u. ist eine feste Lsg. von Zn in dem zweiten Metall.

Mit zunehmendem Zn-Gehalt steigt auch die Gitterkonstante des zweiten Legierungsbestandteils langsam an. — Die β -Phase besitzt ein kub. raumzentriertes Gitter u. ist eine wahre chem. Verb. (CsCl-Typus). Sie besteht aus zwei strukturell ungleichwertigen Atomarten u. besitzt die Formel $CuZn$, $AgZn$, $AuZn$. Eine polymorphe Umwandlung bei 470° dieser Struktur findet nicht statt. — Die γ -Phase kristallisiert kub. u. enthält 52 Atome im Elementarparallelepiped. Sie ist als chem. Verb. anzusprechen, da die Atome nicht alle strukturell gleichwertig sind. Da über einen größeren Konzentrationsbereich die γ -Phase beständig ist u. stets 52 Atome im Elementarparallelepiped enthält, liegt wahrscheinlich eine feste Lsg. einer der Komponenten der Legierung mit dieser chem. Verb. vor. Die Verb. könnte die Formel Cu_2Zn_3 , Ag_2Zn_3 oder Au_2Zn_3 besitzen. — Die ϵ - u. η -Phasen sind feste Lsgg. von Cu, Ag oder Au in Zn. Beide kristallisieren hexagonal dichtest gepackt u. zwar die ϵ -Phase mit einem Achsenverhältnis $c/a = 1,55-1,6$, die η -Phase mit einem Achsenverhältnis $c/a = 1,8-1,9$. — Die γ' - u. γ'' -Phasen des Au-Zn-Systems sind ähnlich den γ -Phasen. Beide kristallisieren kub. Die γ' -Phase enthält 32 Atome im Elementarparallelepiped, die γ'' -Phase etwa 90 Atome. Die γ' -Phase enthält ungefähr 50% Zn, die γ'' -Phase 53–54% Zn. Die letztere entsteht durch Abschrecken der Legierung. (Philos. Magazine [6] 50. 311–41. 1925. Stockholm, Metallographic Institute.)

BECKER.

K. A. Hofmann und Fridolin Hartmann, *Über die Bedingungen zum Angriff von Metallen durch Chlorwasserstoff und Ammoniumhalogenide*. Vff. geben die Ansicht (vgl. HOFMANN, HARTMANN u. NAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 808; C. 1925. II. 126), daß die undissoziierten Salmiakmoleküle mit dem Kupfer reagieren, auf. Es ist zwar thermochem. verständlich, daß bei denselben Temp. Salmiakdampf Cu energischer angreift als HCl, doch ist die Überlegenheit des ersteren um das 140-fache nur zu erklären, wenn man die im Vergleich zu HCl viel größere Adsorbierbarkeit des Salmiakdampfs in Rechnung stellt. Bevor die H_2 liefernde Umsetzung sich einstellt, adsorbiert Cu so beträchtliche Mengen Gas aus dem Salmiakdampf, daß die Temp.-Ausdehnungskurve deutliche Richtungsänderung erfährt. Auch in Gemengen mit Cu-Pulver geht der Rk. die Verdampfung des NH_4Cl u. Adsorption des Dampfs am Cu voraus. — Auch an allen anderen NH_3 -affinen Metallen wird NH_4Cl adsorbiert, desgleichen an Glas, unter sekundären Veräzungen u. Freiwerden von W. u. NH_3 . Auf solchen Erscheinungen beruhen zum Teil die widersprechenden Angaben über D. u. Dissoziation des Salmiakdampfs. — Alle Umstände, welche die Adsorption von HCl-Gas bezw. von HCl-Gas + NH_3 -Gas bei Temp. von $270-330^\circ$ begünstigen, befördern auch die H_2 liefernde Rk.

Strömt Salmiakdampf im langsamen, trockenen CO_2 -Strom durch Kupfergaze, so wächst für dieselbe Menge NH_4Cl die H_2 -Ausbeute mit der Konz. des Dampfs bis zu 26% der nach $Cu + NH_3 + HCl = NH_3CuCl + \frac{1}{2}H_2$ möglichen Menge. Beimischung von NH_3 befördert die Adsorption u. die Rk., besonders bei niederen NH_4Cl -Konz. — Der Dampf von salzsaurem Anilin gibt bis zu 38% der berechneten H_2 -Menge, weil adsorbiertes Anilin schwerer vom Cu in das abströmende Gas weicht. Noch wirksamer ist salzsaures Dimethylanilin. — Strömt Chlorwasserstoff durch Cu-Gaze, so entsteht wegen der geringen Adsorption nur 0,2% der berechneten H_2 -Menge. Diese wird von $320-390^\circ$ durch beigemengten Wasserdampf nicht erhöht, sondern infolge Verd. des HCl vermindert. — Auch Beimischung von verdampftem Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Diphenylamin, befördern die Rk. nicht. — Enthält der HCl auf ca. 15 Moll. nur 1 Mol. NH_3 , so steigt die H_2 -Ausbeute auf ca. das 100-fache gegenüber reinem HCl u. um das 15-fache gegenüber NH_4Cl -Dampf. — Bei Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche (Cu-Pulver statt Cu-Drahtnetz) verringert sich der Unterschied in der Wirksamkeit von NH_4Cl u. von HCl auf das 1,8-fache, was mit thermochem. Folgerungen übereinstimmt. Beim

Erhitzen von 1 Mol. NH_4Cl mit 15 g-Atomen Cu-Pulver tritt meßbare H_2 -Entw. von 270° an auf, weil NH_4Cl nur durch Verdampfung u. Adsorption mit Cu reagiert. Die H_2 -Ausbeute hängt hier nicht von der Konz. des Dampfes ab; sie wird durch Einleiten von vergastem Ammoniumcarbinat nicht merklich geändert, weil die Adsorption von der Zus. des Gases weitgehend unabhängig wird. Durch die umgekehrte Rk. $2\text{CuCl} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$ wird die H_2 -Menge auf ca. 41% der theort. begrenzt. — *Chlorwasserstoff* gibt beim Durchströmen durch Cu-Pulver bei $200\text{--}320^\circ$ bis 23% der berechneten H_2 -Menge, ca. 120-mal mehr als an Cu-Drahtnetz u. ca. $\frac{3}{5}$ von der H_2 -Ausbeute des NH_4Cl . — Beimengung von Anilin oder Diphenylamin zum HCl erhöht die H_2 -Ausbeute nur wenig, weil die Verstärkung der Adsorption hier geringere Bedeutung hat als an Cu-Gaze. — Die Überlegenheit des NH_4Cl -Dampfes beruht größtenteils auf der viel stärkeren Adsorbierbarkeit; sie wird um so auffälliger, je kleiner die dargebotene Cu-Oberfläche ist.

Versuche. Beim Erhitzen von Salmiak mit Kupferpulver entweicht *Wasserstoff*, der mit gelber, grünblau gesäumter Flamme brennt. Die Größe der Flamme steigt mit der Temp. der Mischung u. geht bei sinkender Temp. sofort zurück. — Diagramm über Abhängigkeit der H_2 -Menge von der Verdampfungsgeschwindigkeit des NH_4Cl im CO_2 -Strom u. im $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ -Strom bei der Einw. auf Kupferdrahtnetz (99,8% Cu) siehe im Original. — *Ammoniumbromid* gibt 26% der theort. H_2 -Menge, *Ammoniumjodid* 68%. — *Chlorwasserstoff* gibt bei $260\text{--}330^\circ$ nur ca. 0,2, bei 330 bis 390° nur ca. 0,6% der theort. Menge. — *Wasserdampf* vermindert bei $320\text{--}390^\circ$ die Wirksamkeit von HCl-Gas auf $\frac{1}{3}$. — Bei der Einw. von HCl u. *Methylalkohol* tritt etwas *Athylen* auf. — Beim Erhitzen von Kupferpulver (99,3% Cu, 0,6% Fe + Zn, 0,1% Sn + Pb) mit Salmiak blieb die H_2 -Menge von den Erhitzungsbedingungen prakt. unabhängig; änderte sich auch nicht beim Zuleiten von NH_3 . — *Ammoniumbromid* gibt mit Cu-Pulver 67,4% der theort. H_2 -Menge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2466—75. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) OSTERTAG.

Antoni Galecki, *Beitrag zum Studium der Katalyse in mikro-heterogenen Systemen*. I. Teil. **A. Galecki** u. **K. Bincer**: *Katalyse der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Kolloide*. (Vgl. Rozpr. Akad. Um. A. 58. 69. 1918.) *Goldsole* nach ZSIGMONDY beschleunigen die Zers. von H_2O_2 in neutraler Lsg., noch stärker in alkal., wobei es ein Optimum der Alkaleszens gibt. Die Wrkg. des Katalysators nimmt mit der Zeit ab. — Die nach DOERINGKEL hergestellten Goldsole üben in neutraler Lsg. keine katalyt. Wrkg. auf die Zers. von H_2O_2 , dagegen in alkal. Die katalyt. Wrkg. der Goldsole scheint der Größe der Oberfläche der Teilchen proportional zu sein. Eine Ausnahme bilden nur die nach GUTBIER-VARÁDI hergestellten Sole. — Kolloide vom Typus der Albumine wirken in neutraler u. schwach saurer nicht auf die Zers. von H_2O_2 , in alkal. Lsg. schwach. Untersucht wurden *Gelatine*, *Gummi arabicum*, *Albumin*, *Agar-Agar*, *Dextrin* ferner die Hydrosole des Al, Si u. *Eisenoxyd*. — Die katalyt. passiven Kolloide, das sind die vom Typus der Albumine u. die Goldsole nach DOERINGKEL, hemmen die katalyt. Wrkg. der aktiven Goldsole auf die Zers. von H_2O_2 .

II. Teil. **A. Galecki** u. **J. Krzeczowska**: *Katalyse der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch die Goldhydrosole nach Gutbier-Varádi*. Die nach GUTBIER-VARÁDI hergestellten Goldsole kann man in 2 Gruppen einteilen. Die unterhalb 50° hergestellten Sole wirken entsprechend ihrer Oberfläche. Sie haben ein Wrkgs.-Optimum im alkal. Bereich. Der Temp.-Koeffizient sinkt mit steigender Temp. Der Koeffizient der inneren Reibung ist geringer als bei der zweiten Gruppe. Die Beweglichkeit der Teilchen im elektr. Feld sinkt in der Richtung Au_{12} zu Au_{100} . — Die oberhalb 50° hergestellten Sole zeigen in alkal. Lsg. kein Wrkgs.-Optimum. In neutraler Lsg. ist die Wrkg. nicht proportional dem Dispersitätsgrad. Die Temp.-Koeffizienten sinken zunächst mit der Temp., um dann wieder anzusteigen.

— Au₇₀ nimmt eine Sonderstellung ein. — Das Wrkgs.-Optimum in alkal. Lsg. liegt bei 10 mol.-mg/Liter, zwischen 10—13 mol.-mg sinkt die Wrkg., oberhalb 13 steigt sie wieder u. zwar bei den Katalysatoren der ersten Gruppe langsamer als bei denen der zweiten. — Jedenfalls ist die katalyt. Wrkg. nicht nur von der Oberfläche abhängig. (Bull. internat. Acad. polon. des Scie. et Lettres 1925. 93—127. 1925. Inst. f. physikal. Chem. d. Univers. Posen.) LASCH.

A. Quartaroli, *Autokatalyse mit wechselndem Katalysator. Zweiperiodisch-wechselnde (febrili) Reaktionen.* Im Verfolg seiner Unterss. über die Zers. von H₂O₂, mittels CuO (vgl. Gazz. chim. ital. 54. 713; C. 1925. II. 1581) bezieht Vf. noch andere Metalloxyde in den Bereich seiner Verss. Außerdem wird das Verh. das CuO nochmals eingehend studiert. Untersucht wurden folgende Metalloxyde: Ti₂O₃, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO, Ag₂O, Au₂O, HgO, PbO und PbO + CuO. Die Versuchsanordnung war die Gleiche wie bei den ersten Unterss. Bei allen untersuchten Metallen ergab sich die Eigentümlichkeit, daß die Zers. der H₂O₂ zwei deutliche Maxima zeigt. Am ausgeprägtesten treten diese Maxima bei CuO und Ti₂O₃ zutage. Vf. nimmt an, daß der zugesetzte Katalysator chemisch verändert wird, und daß das zweite Maximum infolge des veränderten Katalysators hervorgerufen wird. Die Versuchsergebnisse sind graphisch dargestellt. (Gazz. chim. ital. 55. 619—38. 1925. Pisa.) GOTTFRIED.

G. Stadnikow, N. Gawrilow und A. Winogradow, *Über die Reduktion von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen mit aktiver Kohle.* Die auf fein verteiltem Fe abgeschiedene Kohle zeigt eine außerordentlich große Aktivität u. verbrennt schon bei ziemlich niedriger Temp. (430°) auf Kosten des O von Kresolen zu CO u. CO₂; die Kresole reduzieren sich dabei zu Toluol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2428—29. 1925. Moskau, Chem. Lab. d. Hydrotorfs.) BUSCH.

Benosuke Kubota und Kiyoshi Yoshikawa, *Über die Zusammensetzung des reduzierten als Katalysator dienenden Nickels.* Von dem als Katalysator wirksamen, durch Red. von NiO dargestellten Ni kann man 3 Arten unterscheiden, je nachdem es die H-Anlagerung an den Benzolring oder an die Äthylenbindung oder endlich die Red. der NO₂-Gruppe zu bewirken vermag. Durch Einw. der für die 3 Sorten charakterist. Gifte (Thiophen, (C₂H₅)₂S, H₂S) kann man die entsprechende Ni-Menge in NiS umwandeln, den S- u. damit den Ni-Gehalt bestimmen u. auf diese Weise feststellen, wieviel Proz. von jeder der 3 Sorten im metall. Ni, welches bei 250 bis 650° in Abständen von 100° u. bei 700° durch Red. von NiO dargestellt wurde, enthalten ist. Vf. teilt die Ergebnisse einer derartigen Unters. mit. In bezug auf die dritte, am wenigsten stark wirksame Form des Katalysators, welche nur noch die NO₂-Gruppe zu reduzieren vermag, ist Vf. der Ansicht, daß in ihr die Hydride NiH₂, Ni₃H₂ u. in geringer Menge Ni₅H₂ enthalten sind, wenn sie durch Red. bei 250, 350 u. 450° dargestellt wurde, die Hydride NiH₂ bis Ni₅H₂, wenn die Red. bei 550°, von NiH₂ bis Ni₆H₂, wenn sie bei 650° u. von NiH₂ bis Ni₁₀H₂, wenn sie bei 700° erfolgte. (Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 3. 223—31. 1925.) BÖ.

Robert N. Pease und Leland Stewart, *Die Hydrierung von Äthylen in Gegenwart von metallischem Calcium.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1196; C. 1924. I. 5.) Beim Durchströmen von Wasserstoff u. Äthylen durch fl. Kalium-Natriumlegierung fand bei 300° keine Rk. statt. — Calcium nimmt bei 200° augenblicklich Wasserstoff auf. Calciumhydrid zeigt bei 200° schwankende Dissoziationsdrucke. Aus den Daten von KRAUS u. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2559; C. 1924. I. 2770, würde sich für diese Temp. 10⁻⁵ mm berechnen; die beobachteten Werte sind höher. — Calciumhydrid beeinflusst die Rk. C₂H₄ + H₂ → C₂H₆ stärker als reines Ca. Ein Gemisch von gleichen Teilen C₂H₄ u. H₂ gab bei 200° sehr rasch 92,7% Äthan, 3,8% Äthylen, 3,5% H₂. Calciumhydrid reagiert im Vergleich dazu

nur langsam mit reinem Äthylen. Ein Teil des Äthylens konnte nicht unverändert oder als Äthan aufgefunden werden; bei Einw. von H_2 auf das verwendete Calciumhydrid wurde sehr wenig eines Gases erhalten, das sich mehr wie Methan als wie Äthan verhielt. — Nach kinet. Unterss. bei 25 u. 100° ist die Rk. $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ bei Ggw. von Ca annähernd nullter Ordnung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2763—66. 1925. Virginia, Univ.) OSTERTAG.

René Escourrou, *Die katalytische Hydrierung unter vermindertem Druck*. Vf. hat einen App. zusammengestellt, welcher gestattet, organ. Stoffe unter vermindertem Druck zu hydrieren. Als Katalysatoren werden Platinoxid u. Ni verwandt. Hydriert wurde Citral mit Ni bei 190° . Es bildete sich dabei bei mehrfacher Wiederholung des Prozesses Citronellal, wobei die 6,7-Doppelbindung unter Anlagerung von H_2 verschwindet. Die Hydrierung erfolgt bei gewöhnlichem Druck bei 180° in der gleichen Weise. — Limonen von D_{14} 0,847, n_D^{25} 1,4717 u. $[\alpha]_D^{14} + 161,1^\circ$ wurde bei 20 mm Druck nur zu 10% hydriert. Erst bei 150—200 mm erfolgte weitere Hydrierung. Vf. wies über die Ozonisierung nach, daß das Limonen nur 80%ig war u. außerdem 12% Terpinolen u. 8% wahrscheinlich α -Terpinen enthielt, welches sich unter dem Einfluß der Wärme in die β -Form umwandelt. Letzteres rührt von einer Umlagerung des Terpinolens her. Danach ist das Limonen, welches diese Stoffe immer enthält, noch nie in reinem Zustand erhalten worden, was die Verschiedenheit seiner bis jetzt bestimmten physikal. Konstanten erklärt. — Bei der Hydrierung von Geraniol unter 50 mm Druck mit Platinoxid gelang es Vf. bei 130° nach 7maliger Wiederholung dasselbe vollständig zu hydrieren. Das so erhaltene Prod. ist eine Mischung von Citronellol u. Rhodinol, welche beide als Isomere zu betrachten sind. Nach einmaligem Durchgang des Geraniols durch den App. unter Verwendung von Ni bei 150° u. 90 mm Druck wurde fast reines Citronellol erhalten. Die Methylheptenole werden unter vermindertem Druck sowohl mit Ni, wie mit Pt zu den entsprechenden gesätt. Alkoholen reduziert. Diese stellen farblose, angenehm, aber nicht sehr stark riechende Fl. dar.

Die Hydrierung unter vermindertem Druck eignet sich besonders zur partiellen Anlagerung von H_2 an mehrfach ungesätt. Verbb. Vf. glaubt, daß durch den Mangel an H_2 , welcher bei vermindertem Druck vorhanden ist, nur einzelne bevorzugte Doppelbindungen angegriffen werden u. daß die B. von atomarem H unter diesen Bedingungen stark eingeschränkt ist. (Chimie et Industrie 14. 519—26. 1925.) ENSZL.

B. H. Clark, W. E. Graham und A. G. Winter, *Die katalytische Darstellung von Äther aus Alkohol mittels Aluminiumoxyd*. Vf. ermittelten die Lage des Gleichgewichts der Rk.: $2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$ an Tonerde bei 250° . Die Rk.-Prodd. wurden nach PEASE u. YUNG (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2397; C. 1925. I. 481) untersucht, mit der Abänderung, daß die Korrekturen für die Löslichkeit von Diäthyläther in A.-W.-Gemischen an Gemischen bekannter Zus. neu ermittelt wurden. Die Katalysatoren wurden aus Lsgg. von Natriumaluminatlsgg. hergestellt a) durch Füllen mit H_2SO_4 , b) durch Füllen mit CO_2 , c) durch Stehenlassen; in allen Fällen wurde ausgewaschen u. bis 400 bzw. 350° erbitzt. Die nach b) u. c) dargestellten Tonerden enthielten Alkali, gaben zunächst schlechte Ätherausbeuten, gaben aber nach mehrmaligem Erhitzen auf 350° , Auswaschen u. Trocknen gute Ausbeuten u. blieben lange Zeit unverändert wirksam. Die Ätherausbeuten betragen mit diesen Katalysatoren 78,0—80,8%, die B. von Äthylen lag in den Grenzen von 2,2—4,7% des angewandten A. Nach a) dargestellte Tonerden gaben 70,5—74,3% Ä., 5,9—9,2% Äthylen. — Bei nochmaliger Behandlung der Rk.-Prodd. ging die Äthermenge etwas zurück. — Ein Gemisch von molekularen Mengen A. u. W. ergab ca. 12% der äquivalenten Alkoholmenge; daneben entstand Äthylen. — Die Rk.: $2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$ zeigt ein Gleichgewicht, das unter den vorliegenden Bedingungen bei etwa 85% der theoret. Äthermenge liegt, entsprechend einer

Gleichgewichtskonstante 8,0. Hieraus u. aus den therm. Daten von PEASE u. YUNG (l. c.) würde sich für 275° die Umwandlung von A. in \bar{A} . zu 82,5% berechnen, höher als l. c. gefunden wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2748—54. 1925. Vaucouver, Univ.) OSTERTAG.

Hans v. Euler und Arne Ölander, *Über die katalytischen Spaltungen der Acetessigsäure durch starke Säuren und Basen*. Die Spaltung der Acetessigsäure ist ein Sonderfall katalyt. Rkk. u. unterscheidet sich in mehreren Punkten von der katalyt. Abspaltung des A. aus Carbonsäureestern. In weiten Aciditätsgebieten ist die Spaltungsgeschwindigkeit nicht proportional mit der H- bzw. OH-Ionenkonz. Zudem ist die Annahme berechtigt, daß der Angriff des sauren bzw. bas. Katalysators an verschiedenen Stellen des Mol. erfolgt. — Die analyt. Unters. der Spaltung in alkal. Lsgg. lassen es möglich erscheinen, daß die Ketonspaltung in mäßig alkal. Lsgg. etwas schneller verläuft als in ganz schwach alkal. Lsgg., jedenfalls sinkt die Ketonspaltung innerhalb einer p_{H} -Einheit bis 0 herab. Die Kinetik der Ketonspaltung in saurer u. neutraler Lsg. wird durch die von WIDMARK gegebene Gleichung $V = \gamma \cdot V_j + (1 - \gamma) \cdot V_m$ (worin $\gamma =$ Dissoziationsgrad) gut wiedergegeben. Nach ihr erfahren sowohl undissoziierte Acetessigsäure wie Acetacetationen die Ketonspaltung mit den verschiedenen Geschwindigkeiten V_m u. V_j . Vermutlich ist die Konz. der reaktionsvermittelnden Ionen im sauren wie schwach alkal. Gebiet von p_{H} nur wenig abhängig u. nur im Übergangsbereich mit p_{H} veränderlich. Für die Säureabspaltung der Acetessigsäure durch Basen, die erst bei sehr starker Alkalinität eintritt, kommen undissoziierte Acetessigsäuremoleküle gar nicht in Betracht. Als reaktionsvermittelnde Ionen dürfte das Enolsalz des Acetacetats $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) = \text{CH} \cdot \text{COONa}$ in seinem dissoziierten Zustand in Frage kommen, eine Annahme, die von der Größe der sauren Dissoziationskonstante des Enolhydroxyls im Acetacetat abhängig ist. — Bei dem Vers., die zweite Dissoziationskonstante K_a der Acetessigsäure zu bestimmen, zeigte sich, daß die gewünschte Genauigkeit noch nicht erreicht werden kann ($K_a = 10^{-29}$). Es steht daher noch nicht fest, ob die Säurespaltung des Esters durch die Ionen $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}^- \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}^-$ oder durch das natracetessigsäure Na vermittelt wird, besonders da die Abweichungen in den Berechnungen stark hervortreten, wenn man erst bei einer Alkalinität höher als $p_{\text{H}} = 13$ zu brauchbaren Messungen der Rk. gelangen kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 295—311. 1925. Stockholm, Univ.) HORST.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Smits, *Umwandlung von Elementen*. Im Anschluß an die vorläufige Mitteilung (Nature 114. 609; C. 1924. II. 1631) berichtet Vf. eingehend über seine in Gemeinschaft mit A. Karssen ausgeführten Verss. zur Umwandlung von Blei. Die schon nach Naturwissenschaften 13. 699 (C. 1925. II. 1411) wiedergegebene, hier eingehender beschriebene Methode wurde etwas dahin abgeändert, daß nicht ein ständiger elektr. Strom, sondern Funkenentladungen von hoher Stromdichte die Bleilampe durchflossen. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Bleilampe mitsamt ihren Gasbrennern mittels einer mechan. Vorr. in ständigen Schwingungen gehalten wurde. Da der letzte Kontakt aus einem sehr dünnen Faden von fl. Pb besteht, ist die Stromstärke im Moment der Stromunterbrechung sehr groß. Dieses Verf. erwies sich als sehr erfolgreich. Bei Verss., die Lampe sehr lange brennen zu lassen, ergaben sich große Schwierigkeiten dadurch, daß der Quarz der Lampe stark vom Pb angegriffen wurde unter B. eines Überzugs von Pb-Silicat. — Vf. gibt neben einer Abbildung der verwendeten Quarzbleilampe 6 Aufnahmen des durch einen Ni-Spiegel in den Quarzspektrographen reflektierten Spektrums des in der Pb-Lampe brennenden Lichtbogens bzw. der Funkenentladungen u. zwar nach 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{8}{11}$, 12 u. 39 Stdn. Brenndauer. Zunächst ist nur das Spektrum des reinsten Pb

vorhanden u. dann tritt das Hg-Spektrum mehr u. mehr hervor, bis bei der Aufnahme nach 30 Stdn. Brenndauer bei einer Expositionszeit von 3 Min. die Pb-Linien im sichtbaren Teil des Spektrums verschwunden u. im ultravioletten Teil abgeschwächt sind. Dies beweist zwar nicht, daß die Umwandlung in großem Maße stattfindet, da bekanntlich schon eine geringe Menge Hg das Spektrum eines anderen Elements zum Verschwinden bringen kann, aber zeigt doch auf überzeugende Weise die Umwandlung von Pb in Hg. Neben den Hg-Linien werden auch Tl-Linien sichtbar.

Außer dem beschriebenen Verf. wurde eine andere, nach dem Vf. ebenfalls sehr gute Funkenmethode angewandt. Das extra reine Pb von KAHLBAUM wurde in einer Quarzlampe unter Durchleiten von reinem N₂ etwa 1 Stde. auf 800° erhitzt. Aus so behandeltem Pb wurden 2 Elektroden von 14 mm Durchmesser angefertigt. Zwischen diesen Elektroden, die in einer Entfernung von 4 mm vertikal in einem Gefäß mit einem fl. Dielektricum angeordnet waren, wurden Funkenentladungen von 100000 V u. 2 Milliampère durch die Fl. während 12 Stdn. durchgeschickt. Das dispergierte Pb befand sich teilweise auf dem Boden des Gefäßes, teilweise in kolloidaler Lag. Das feinverteilte Pb vom Boden wurde mit Bzl., A. u. Ä. gewaschen u. schließlich im Exsiccator getrocknet. Das kolloidale Pb wurde in das Nitrat übergeführt u. getrocknet. Beide Substanzen wurden nach der modifizierten Analysenmethode von JANNASCH (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 12. 143 [1900]) untersucht. Hg wird durch Erhitzen ausgetrieben, kondensiert u. Joddampf darüber geleitet. Das durch Funkenentladung dispergierte Pb zeigte sehr deutlich die B. des roten Hg₂, welche Rk. beim Pb der unbehandelten Elektroden ausblieb. Auf Tl soll noch geprüft werden. (Nature 117. 13—15. Amsterdam, Univ.) BEHRLE.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Bemerkungen zu einer Arbeit über die künstliche Umwandlung von Uran in Uran X*. Vf. bemerken zu der Mitteilung von GASCHLER (Nature 116. 396; C. 1925. II. 2126), daß sowohl dessen Verss. bei niedrigen Spannungen u. starken Strömen, die unter der Kontrolle der Vf. ausgeführt worden sind, als auch die Verss. mit hochgespannten Stromstößen, die im Laboratorium der A. E. G. unternommen sind, absolut negativ ausgefallen sind. Messungen der Vf. an einem Uranpräparat aus solchem Vers. ließen keinerlei nachweisbare Erhöhung der UranX-Menge erkennen. (Naturwissenschaften 13. 907. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) JOSEPHY.

J. D. Main Smith, *Verteilung der Elektronen in den Atomen*. Vf. beansprucht die Priorität für die von STONER (Philos. Magazine [6] 48. 719; C. 1925. I. 10) entwickelten Anschauungen über die Art der Elektronenverteilung in der Außensphäre der Atome auf Grund seines Artikels im Rev. chimie ind. 28/3. 1924. (Philos. Magazine [6] 50. 878—79 Birmingham, Univ.) FRANKENBURGER.

John A. Eldridge, *Bemerkung zu Professor Whittakers Atommodell*. Zu dem von WHITTAKER (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 129; C. 1923. I. 1058) beschriebenen Atommodell wird bemerkt, daß bei ihm anscheinend die auf den zentralen Pol ausgeübten Kräfte außer acht gelassen sind, da bei der Berücksichtigung ihrer Wrkg. dem magnet. Rad kein Antrieb zur Drehung gegeben wird. WHITTAKER erwidert darauf, daß dieser Einwand schon vor der Veröffentlichung der Abhandlung von befreundeter Seite erhoben wurde, u. daß er ihn an 2 Stellen der Abhandlung berücksichtigt hat. Das Wesentliche bei seinem Modell sei der von ihm neu eingeführte Begriff des magnet. Stromes. H. ST. ALLEN bemerkt zu der Kontroverse, daß die Schwierigkeiten sich vielleicht durch die Annahme beseitigen lassen, daß die Bahn des Elektrons nicht notwendigerweise mit der Achse des magnet. Rades zusammen zu fallen brauche, sondern beliebig gerichtet sein könne. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 245—48. 1925.) BÖTTGER.

Hawksworth Collins, *Die Struktur des Cadmiums*. Mit Hilfe der Gesetze vom relativen Vol., der Bildungswärme u. magnet. Rotation berechnet Vf. die atomare Zus. des Cd zu Na₂Zn. (Chem. News 131. 290—94. 1925.) JOSEPHY.

Charles P. Smyth, *Notiz zur „Refraktion und Elektronenbindung in Ionen und Molekeln“*. Vf. weist darauf hin, daß unabhängig neben seiner Arbeit (Philos. Magazine [6] 50. 361; C. 1925. II. 1921) eine, das gleiche Thema in ähnlicher Weise behandelnde Unters. von K. FAJANS u. C. A. KNOER zu analogen Schlußfolgerungen geführt hat. (Philos. Magazine [6] 50. 715. 1925.) FRANKENBURGER.

H. C. Urey, *Die Struktur des Wasserstoffmolekül-Ions*. Vf. berechnet einige energet. Daten für ein Modell des Wasserstoffmolekül-Ions, in dem das Elektron senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne durch die Mitte dieser Linie schwingt. Die Ionisierungsspannung für dieses Modell beträgt 16,65 Volt in guter Übereinstimmung mit den Messungen von OLSON u. GLOCKLER (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 122; C. 1923. III. 1503); deshalb nimmt Vf. an, daß diese Messungen sich auch auf das Wasserstoffmolekül-Ion H₂⁺ u. nicht auf das Mol. beziehen. Die Dissoziationswärme wird zu 102,500 cal. berechnet. Es wird ein ultraviolettes Spektrum des H₂⁺ zwischen 850—741 Å vorausgesagt, das frei vom H₂-Spektrum ist. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 618—21. 1925.) HANTKE.

J. De Smedt und W. H. Keesom, *Das Gitter des festen Kohlendioxyds*. Vff. machen auf den Unterschied bei der Berechnung des Atomabstandes C—O im kristallisierten CO₂ zwischen ihrer Arbeit (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 571; C. 1924. II. 2317) u. der Arbeit von MARK u. POHLAND (Ztschr. f. Krystallogr. 61. 293; C. 1925. II. 263) aufmerksam. Der von den Vff. früher angegebene Wert von 1,055 Å wird aus dem Strukturfaktor von neuem bestätigt. Dabei werden die Elektronenzahlen von C u. O mit 6 u. 8, also nicht ionisierte Atome angenommen. Sowohl der von den Vff. als auch von MARK u. POHLAND angegebene Atomabstand ist verschieden von dem von BRAGG bei CaCO₃ angegebenen Abstand C—O. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 312—13. 1925.) BECKER-ROSE.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystalstruktur von β-Cristobalit SiO₂ (bei hohen Temperaturen stabile Form)*. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 189—200. 1925. — C. 1925. II. 1250.) BECKER.

H. Ott, *Das Gitter des Carborunds (SiC)*. II. (I. vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 61. 515; C. 1925. II. 1250.) Erweiterte Wiedergabe u. Angabe des Zahlenmaterials der früheren Arbeit des Vf. (Naturwissenschaften 13. 319; C. 1925. II. 132) über die I. Modifikation des SiC. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 201—17. 1925. München, Univ.) BECKER-ROSE.

Gulbrand Lunde, *Die Krystalstruktur von Thallochlorid und -Bromid*. (Norsk geologisk tidsskrift 8. 3 Seiten. 1925. Sep. — C. 1925. II. 2043.) BECKER.

A. Ferrari, *Die Bestimmung der Krystalstruktur des Bleidioxyds mittels Röntgenstrahlen*. Die Best. der Krystalstruktur des PbO₂ ergab ein tetragonales Elementarparallelepiped vom Rutiltypus mit den Kantenlängen $a = 4,98$, $c = 3,40$ Å; $D_{\text{ber.}} = 9,42$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 186—91. 1925.) BECKER.

W. Noethling und S. Tolksdorf, *Die Krystalstruktur des Hafniums*. Vff. untersuchen ein 96% Hf-Präparat (von HEVESY) nach dem DEBYE-SCHERRER-Verf. Hf ist isomorph dem Zr u. kristallisiert hexagonal in dichtester Kugelpackung. Das Elementarparallelepiped enthält 2 Atome. $a = 3,32$ Å, $c = 5,46$ Å, $c : a = 1,64$. Für ein At.-Gew. von 179 ergibt sich eine D. von etwa 11. Der Unterschied der At.-Voll. des Zr u. Hf beträgt 12,3%. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 255—59. 1925. Berlin-Dahlem.) BECKER-ROSE.

G. Sachs und E. Schiebold, *Über die Gitterlagen in deformierten Metallkristallen und Krystalhaufwerken*. Vff. zeigen die Röntgenogramme von Zieh-, Druck-, Walz-

u. Torsionsstrukturen von *Al*. (Naturwissenschaften 13. 964—68. 1925. Berlin-Dahlem.) BECKER.

Richard M. Bozorth, *Die Orientierung von Krystallen in elektrolytischen Metallniederschlägen*. Es wird die Krystallitanordnung in Elektrolytfolien aus *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Ag* u. *Cd* mit Hilfe des Debye-Scherrerverf. untersucht u. ein graph. Auswertungsverf. angegeben. Niedergeschlagene Filme aus *Cu*, *Zn* u. *Cd* besitzen eine zufällige Krystallagerung. Dagegen sind die Krystallite bei *Fe*, *Co* u. *Ni*-Ndd. geordnet. Bei *Fe* liegt eine (111)-Ebene parallel zur Oberfläche, bei *Ni* eine (100)- u. (211)-Ebene. *Co* war schwach, *Ag* sehr schwach geordnet. Bei *Ni* nahm der Grad der Orientierung mit der Dicke der Folie zu. Ein Magnetfeld ist ohne Einfluß auf diesen Effekt. Vf. führt die beobachtete Krystallitorientierung in elektrolyt. Ndd. auf Spannungen zurück, welche in den Folien entstehen sollen. (Physical Review [2] 26. 390—400. 1925. New York, BELL Telephone Lab.) BECKER.

D. R. Hartree, *Der Atomstrukturfaktor bei der Reflexionsintensität von Röntgenstrahlen durch Krystalle*. Vf. berechnet die zerstreue Wrkg. eines Atoms aus den Bahndurchmessern seiner Elektronen. Das Atomfeld kann angenähert aus den analyt. Daten der opt. Röntgenspektren berechnet werden u. daraus ergeben sich die Dimensionen der Elektronenbahnen. Mit Hilfe dieser Angaben läßt sich dann die F-Kurve eines Atoms oder Ions berechnen, aus welcher sich die Streuwrg. F eines Atoms ergibt. Diese ist das Verhältnis der Amplitude einer bestimmten Wellenlänge, welche von einem Atom zerstreut wird, zu jener, welche von einem Elektron zerstreut wird. Für eine Anzahl von Ionen sind die F-Kurven berechnet u. angegeben. (Philos. Magazine [6] 50. 289—306. 1925. Cambridge, St. Johns Coll.) BE.

W. Lawrence Bragg, *Die Besprechung der Intensitätsmessungen bei Krystallstrukturanalysen mittels Röntgenstrahlen*. Vf. zählt die einzelnen Faktoren auf, welche die Reflexionsintensität von Röntgenstrahlen beeinflussen u. diskutiert zum Schluß die Berechnungen von HARTREE (vorst. Ref.). (Philos. Magazine [6] 50. 306—10. 1925. Manchester, Univ.) BECKER.

B. Bromé, *Über Laueaufnahme von kristallisiertem Benzol*. Laueaufnahme von kristallisiertem Benzol ergaben dessen Zugehörigkeit zum rhomb. System u. ein Achsenverhältnis von $a:b:c = 1:0,770:0,728$. Es wird dadurch das früher von Vf. (Physikal. Ztschr. 24. 124; C. 1923. I. 1391) nach dem Debye-Scherrerverf. gefundene Elementarparallelepiped mit 4 Moll. bestätigt. Die Kantenlängen des Elementarpededs sind $a = 9,76$; $b = 7,39$; $c = 6,85$ Å. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 325. 1925. Stockholm.) BECKER-ROSE.

Robert L. Petry, *Die kritischen Potentiale bei der sekundären Elektronenemission von Eisen, Nickel und Molybdän*. Eine Metalloberfläche, die im Vakuum von Elektronen getroffen wird, sendet sekundäre Elektronen aus, u. zwar ist die Zahl der sekundären Elektronen eine Funktion der Geschwindigkeit der primären Elektronen u. abhängig von der Natur u. der vorherigen Erhitzung der Metalle. Vf. untersucht, ob sich die Zahl J_1/J_2 , der pro Primärelektron ausgesandten Sekundärelektronen mit der Geschwindigkeit der primären Elektronen allmählich ändert, oder ob sie sich bei bestimmten krit. Geschwindigkeiten plötzlich ändert. Die Unterss. sind ausgeführt an *Fe*, *Ni* u. *Mo*-Oberflächen u. mit primären Elektronen, deren Geschwindigkeiten durch Felder von 0 bis 1500 Volt erzeugt werden. Bei den durch Erhitzen vorbehandelten Metallen erreicht J_1/J_2 ein Maximum von ungefähr 1,30 für *Fe* bei 348 Volt, für *Ni* bei 455 Volt u. für *Mo* bei 356 Volt; aus den kleinen Neigungsänderungen der Kurven wurden für *Fe* 25, für *Ni* 16 u. für *Mo* 20 krit. Potentiale ermittelt. Ihre Werte stimmen unterhalb 40 Volt mit den von THOMAS (Physical Review [2] 25. 322; C. 1925. I. 2531) für weiche Röntgenstrahlen ermittelten krit. Potentialen überein. Vf. weist daher auf die Möglichkeit hin, daß

der Erzeugung der sekundären Elektronen u. der weichen Röntgenstrahlen derselbe Vorgang zu Grunde liegt. (Physical Review [2] 26. 346—59. 1925.) STEINER.

Carl Tingwaldt, *Über den Einfluß der Entgasung einer von Kathodenstrahlen getroffenen Metallplatte auf die ausgelöste Elektronenstrahlung*. Vf. stellt durch eingehende versuchstechn. näher beschriebene Unterss. fest, daß die Vergrößerung der Elektronenstrahlung, welche eine von Kathodenstrahlen getroffene, nicht entgaste Metallplatte mit wachsendem Einfallswinkel der Primärstrahlung aufweist, nach Entgasung des Metalls im Hochvakuum verschwindet. (Ztschr. f. Physik 34. 280 bis 285. 1925. Berlin.) FRANKENBURGER.

Henry A. Barton, *Emission eines negativen Ions von Glühdrähten, die mit Oxyd überzogen sind*. Bei Elektronenstoßverss. in Argon beobachtete der Vf. neben der Elektronenemission das massenhafte Auftreten von negativen Ionen, die von dem mit SrO oder BaO überzogenen Pt-Glühdraht herkommen. Die genauere Untersuchung der ausgesandten Ionen durch Ablenkung im magnet. u. elektr. Feld ergab für m/e den Wert 33 bezogen auf Wasserstoff. Das negative Ion ist daher das einfach geladene Sauerstoffmol. O_2^- u. entsteht durch Zersetzung der Oxyde. Die Aussendung der Ionen aus dem Glühdraht beginnt bei niederen Temp. als die der Elektronen, wächst aber nicht so schnell mit steigender Temp. wie die Elektronenemission. Positive Ionen von Sr oder Ba waren nicht zu beobachten. Vf. betrachtet das Nichtauftreten von Metallionen als charakterist. für Oxyde, besonders im Hinblick auf Verss. von SCHMIDT (Ann. der Physik 75. 337; C. 1925. I. 196), der bei Salzen von Zn u. Cd positive Ionen nachweisen konnte, jedoch bei den Oxyden nicht. (Physical Review [2] 26. 360—63. 1925.) STEINER.

Alma T. Waldie, *Elektronenstoßversuche in gasförmigen Verbindungen. Ammoniak*. Benutzt wurden 2 Röhren aus Pyrexglas von verschiedener Konstruktion. Die eine war mit zwei Elektroden (Ni-Platte mit parallelem Gitter im Abstand von 3 mm u. einem isoliert vor der Platte ausgespannten W-Draht) u. außerdem an dem einen Ende mit einem Quarzfenster zum Eintritt von ultraviolettem Licht versehen; die andere war mit 3 Elektroden ausgestattet (W-Draht u. konaxial dazu im Abstand von 1 mm ein Ni-Gitter, ferner eine Ni-Platte vom Radius 5 mm). Die Elektronen wurden entweder von dem erwärmten W-Draht oder photoelektr. von der Ni-Platte ausgesandt. Der Druck des NH_3 -Gases betrug bei den aus dem erhitzten W-Draht entweichenden Elektronen $6,1 \cdot 10^{-2}$ bis $22 \cdot 10^{-2}$ mm Hg bei der ersten, 0,15 u. 0,3 mm Hg bei der zweiten Röhre; bei den photoelektr. in der ersten Röhre erzeugten war er $7,8 \cdot 10^{-2}$ bis $22 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Die Kurven, welche die Abhängigkeit des Elektronenstromes von der Spannung darstellen, sind in den einzelnen Fällen verschieden. Wie aus ihnen hervorgeht, kommt der NH_3 -Mol. in der Nähe von 11 V ein krit. Punkt zu, der in erster Linie durch photoelektr. in Freiheit gesetzte Elektronen nachgewiesen wurde, die den Beweis lieferten, daß die Dissoziation durch ultraviolettes Licht langsam fortschreitet u. daß von den Dissoziationsprodd. der H mehr oder weniger vollständig durch das bestrahlte Ni-Gitter entfernt wird. Für Stoßmessungen in einem dissoziierbaren Gas eignet sich daher bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln das ultraviolette Licht. Auch mit Thermoionen läßt sich der krit. Punkt nachweisen, wenn man dafür sorgt, daß die Zusammenstöße in einiger Entfernung von dem Faden, der selbst dissoziierend wirkt, stattfinden. In unmittelbarer Nähe des Fadens wird das NH_3 nahezu vollständig dissoziiert, u. die in dieser Gegend bestimmten krit. Punkte sind vornehmlich diejenigen des H. (Journ. Franklin Inst. 200. 507—18. 1925.) BÖTTGER.

H. L. Brose, *Die Bewegungen von Elektronen in Sauerstoff*. Vf. geht von der Tatsache aus, daß die Elektronengeschwindigkeit die in N_2 u. H_2 für konstante Werte des Verhältnisses: elektr. Feldstärke/Gasdruck unverändert bleibt, im O_2 bei

steigenden Werten dieser beiden Größen beträchtlich abnimmt. Es wird dies einer mit steigendem Druck zunehmenden Ionenbildung zugeschrieben. Es zeigt sich, daß diese bei Verwendung von sorgfältigst gereinigtem O_2 nicht auftritt, daß sie also dem Einfluß von Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Besonders tritt dieser Effekt bei der Verwendung von Glühelatronen, in geringerem Maß bei derjenigen von Photoelektronen auf, da vermutlich im ersten Fall der O_2 bei der höheren Temp. die Dichtungsmittel des App. angreift u. gasförmige Verunreinigungen entstehen. Es gelingt bei Beobachtung entsprechender Vorsichtsmaßregeln die wahren Elektronenbeweglichkeiten in reinem O_2 u. die freien Weglängen der Elektronen zu bestimmen. Es wird die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Beweglichkeit der Elektronen in N_2 , CO_2 , H_2 u. O_2 dargestellt u. diskutiert. (Philos. Magazine [6] 50. 536—46. 1925. Oxford.)

FRANKENBURGER.

B. N. Banerji, *Elektrische Entladung in Gasen bei tiefem Druck*. Vf. wendet sich gegen die Auffassung von MC CURDY (Philos. Magazine [6] 48. 898; C. 1925. I. 334), daß bei Verwendung von reinem N_2 in Entladungsröhren keine leuchtende Streifenbildung auftritt. Diese wird vom Vf. in reinem H_2 , He , Ne , Ar , N_2 , O_2 , Cl_2 , J_2 beobachtet, wenn auch bei einzelnen Gasen die Erscheinung bei verschiedenen Drucken u. Stromstärken auftrat. In reinem Hg -Dampf wurden Hg -Streifen nicht beobachtet, jedoch in He , welches mit Hg -Dampf verunreinigt war. (Nature 116. 429—30. 1925. Simla [Indien], Meteorolog. Station.)

BECKER.

K. T. Compton, *Notiz über die Darstellung atomaren Stickstoffs und seines Bogenspektrums*. Vf. stellt fest, daß eine Dissoziation des molekularen N_2 in Atome durch Erhitzen des Gases in einem Wolframgefäß auf 2200° (wie bei der Darst. von H-Atomen) noch nicht bewirkt wird; dies ist auch auf Grund der abnorm hohen Dissoziationswärme des N_2 (= 440 kcal./Mol.) verständlich. Ein anderer Weg zur Darst. von N-Atomen ist durch die Anwendung von „Stößen zweiter Art“ vorgezeichnet. Da die Dissoziationsenergie einer Anregungsenergie von etwa 19,05 V entspricht, kommt nur He als anregendes Gas in Frage, da kein anderes derart hohe Energiewerte zu absorbieren vermag, ohne zu ionisieren. Vf. stellt fest, daß die günstigsten Bedingungen für eine Dissoziation des N_2 im Gemisch mit He bei hoher D. des Elektronenstroms, nicht zu geringem Druck des He u. niedrigem Partialdruck des N_2 liegen. Der dann erreichte absolute Betrag dissoziierter N_2 Molekeln wird klein, ihr prozentualer Anteil hingegen groß sein. Vf. weist darauf hin, daß in der Arbeit von MERTON u. PILLEY (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 107. 411; C. 1925. I. 1947) diese Verhältnisse vorliegen. Die Tatsache, daß in diesen Verss. das neue, dem N-Atom zuzusprechende Bogenspektrum nur in Ggw. des He , nicht z. B. von Ar , auftritt, bestätigt den Euckenschen hohen Wert für die Dissoziationsenergie des N_2 , insofern, als daß sie sicher > 280 kcal./Mol. sein muß. (Philos. Magazine [6] 50. 512—16. 1925. Princeton, PALMER Phys. Lab.)

FRANKENBURGER.

E. A. Milne, *Notiz über Sahas Ionisierungsformel und den theoretischen Wert des lichtelektrischen Absorptionskoeffizienten*. Vf. stellt fest, daß in SAHAS Formel für die Ionisierung bei sehr hohen Temp. ein Korrekturfaktor einzuführen ist, der — analog dem von FOWLER für die aprior. Gewichte der stationären Zustände des neutralen Atoms — den entsprechenden Größen für das ionisierte Atom entspricht. In ähnlicher Weise ist in die Formel für den lichtelektr. Absorptionskoeffizienten ein Faktor für das Gewicht des energieärmsten Zustandes des ionisierten Atoms einzufügen. (Philos. Magazine [6] 50. 547—50. 1925. Cambridge, Trinity Coll.) FRKB.

E. F. Barker und O. S. Duffendack, *Die Ionisation von HCl durch Elektronenstöße*. Die Aufnahmen von Stromspannungskurven in ruhendem HCl zeigen bei 14 V eine Ionisation: Spektralaufnahmen geben in der Nähe dieses Potentials keine

Linien von Wasserstoff, aber sie erschienen bei höheren Spannungen. Es wird eine starke Dissoziation des HCl beobachtet, die vom Glühdraht der Kathode verursacht wird. Dieser Umstand läßt daher keinen Schluß auf die Natur des bei 14 V entstehenden Ionisierungsprod. zu. Vff. setzen daher ihre Verss. in strömendem HCl fort, derart, daß das Gas erst durch den Beobachtungsraum, in dem die Zusammenstöße mit den Elektronen stattfinden, strömt, ehe es den glühenden Faden erreicht. Die Ionisation erfolgt wieder bei 14 V, aber im Gegensatz zu den früheren Verss. treten bis zu Spannungen von 120 V keine Wasserstofflinien auf, das HCl-Molekül wird also ionisiert ohne zu dissoziieren, es bildet sich HCl^+ . Der Wert des Ionisierungspotentials ist in Übereinstimmung mit den Angaben von FOOTE u. MOHLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1832; C. 1921. I. 717), von KNIPPING (Ztschr. f. Physik 7. 328; C. 1921. III. 993) u. von MACKAY (Philos. Magazine 46. 828; C. 1924. I. 999). Die beiden ersteren nehmen aber als Dissoziationsprod. H_+ u. Cl_- an. Zwischen 6000 u. 2000 Å ist kein Bandenspektrum zu beobachten. Vff. schließen daher, daß das Mol. keine Elektronenübergänge besitzt, die einer Energieänderung von 2 bis 6 Volt entsprechen, vielmehr wird bei dem Einfangen eines Elektrons die ganze Energie von 14 V auf einmal abgegeben. (Physical Review [2] 26. 339—45. 1925.)

STEINER.

Lucy J. Hayner, *Die Lebensdauer der in Quecksilberdampf erregten Strahlung.* Das Licht eines Quecksilberbogens tritt durch eine Quarzzone von 1,6 bzw. 3,2 cm Länge, die Hg-Dampf von 40—100° enthält, zusammen mit der erregten Resonanzstrahlung in einen Quarzspektrographen ein u. wird dort photographiert. Vor seinem Spalt befindet sich eine mit einer Öffnung versehene Scheibe, die auf der Achse eines Kommutators befestigt ist u. mit dem Kommutator rotiert. Der Kommutator dient zur augenblicklichen Erregung des Hg-Bogens. Die Zeit zwischen der momentanen Erregung des Lichtbogens u. dem Vorbeigang der Öffnung kann durch Änderung der Rotationsgeschwindigkeit variiert werden. Aus der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe u. aus der Schwärzung der photograph. Platte wird das zeitliche Abklingen des Leuchtens bestimmt. Die Messungen sind ausgeführt an der Resonanzlinie λ 2537 Å. Die Zeit, in der die Intensität des Leuchtens auf $1/e$ abfällt, wurde für die Zelle von 1.6 cm zu $4,0 \cdot 10^{-5}$ sec. u. für die Zelle von 3,2 cm zu $6,8 \cdot 10^{-5}$ sec. bestimmt. Für den Hg-Bogen selbst findet der Vff. $0,6 \cdot 10^{-5}$ sec. in einem Rohr von 0,9 cm Radius u. $5,5 \cdot 10^{-5}$ sec. in einem Kolben von 3 cm Radius. Das Abklingen des Leuchtens ist unabhängig vom Dampfdruck in einem Bereich von 0,006 bis 0,27 mm für die Zelle u. von 0,5 zu 1,7 mm für den Lichtbogen. Vff. weist darauf hin, daß die Zeitkonstanten des Abklingens von der Größenordnung sind, die die Atome brauchen, um sich ohne Zusammenstöße von der Mitte zum Rand der Zelle zu bewegen. (Physical Review [2] 26. 364—75. 1925.)

STEINER.

Marietta Blau, *Die photographische Wirkung von H-Strahlen aus Paraffin und Aluminium.* Im Zusammenhang mit den Verss. über Atomzertrümmerung wird eine Methode zum photograph. Nachweis von H-Teilchen ausgearbeitet. Treffen aus Paraffin ausgelöste H-Teilchen streifend eine photograph. Platte, so ergeben sich — wie bei α -Strahlen — ausgeprägt gerichtete Punktfolgen, deren jede der Wrkg. eines H-Teilchens entspricht. Vergleichsverss., bei denen die als H-Strahlenquelle verwendete Paraffinschicht mit einer an Kohlenstoff äquivalenten Rußschicht vertauscht wurde, ergeben, daß die Wrkg. nur auf H- u. nicht auf etwa vorhandene β -Strahlen zurückzuführen sei. Verss. mit von adsorbierten Gasen befreiter Al-Folie ließen ebenfalls auf der Platte Punktfolgen erkennen, die nur durch H-Strahlen hervorgerufen sein können u. daher die Zertrümmerbarkeit des Al-Kernes durch α -Strahlen von weniger als 4 cm Reichweite bestätigen. (Ztschr. f. Physik 34. 265 bis 295. 1925. Wien, Inst. f. Radiumforsch.)

FRANKENBURGER.

A. J. Dempster, *Der Durchgang von langsamen Kanalstrahlen durch Wasserstoff*. Von AICH (Ztschr. f. Physik 9. 372; C. 1923. I. 725) wurde beobachtet, daß sehr langsame Wasserstoffkanalstrahlen von $7 \cdot 10^9$ cm/sec (25 V) nicht in das Wasserstoffmol. eindringen, sondern aus dem Strahl abgelenkt werden. Schnelle Kanalstrahlen dagegen von Geschwindigkeiten, die 13000 bis 26000 V entsprechen, erleiden beim Durchgang durch Wasserstoff entweder häufige Umladungen, indem sie die getroffenen Moleküle ionisieren, oder sie erleiden Energieverluste durch Anregung der getroffenen Moleküle zum Leuchten. In der vorliegenden Arbeit untersucht Vf. das Verh. von Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff, die ein Feld von 900 V durchlaufen u. so die Geschwindigkeit von $4,16 \cdot 10^7$ cm/sec erhalten. Die positiven Kerne durchfliegen viele Wasserstoffmoleküle, ohne neutralisiert zu werden. Beim Durchgang durch die Moleküle ändert sich ihre Geschwindigkeit höchstens um 2 V. Nach diesem Befund gliedert der Vf. das Verh. der verschiedenen schnellen Kanalstrahlen von H₂ beim Durchgang durch Wasserstoffgas in 3 Gruppen. Unterhalb 25 V werden die Kanalstrahlen abgelenkt, zwischen 25 u. 900 V existiert eine krit. Geschwindigkeit, bei der sie die Fähigkeit erlangen, ohne neutralisiert zu werden u. ohne merklich Energie zu verlieren, das Molekül zu durchqueren, zwischen 900 u. 13000 V erhalten sie die Eigenschaft, das getroffene Wasserstoffmolekül zum Leuchten anzuregen oder zu ionisieren. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 552—54. 1925.)

STEINER.

W. Mund und W. Koch, *Über die Polymerisation des Acetylen unter der Einwirkung von α -Teilchen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 119; C. 1925. II. 153.) Es wird die Schnelligkeit der Polymerisation von Acetylen, das ungefähr 5×10^{-6} % Radon eingeschlossen enthält, gemessen. Die Mischung befindet sich in einem Ballon von 5 cm Durchmesser bei 0° u. einem Druck von 70 cm Hg. Aus den Ergebnissen wird unter Berücksichtigung der Einw. von RaA u. RaC im Gleichgewicht mit Radon u. der Absorption durch die Ballonwand berechnet, daß durch die Einw. von einem α -Teilchen mit einer Reichweite von 3,94 cm $4,38 \times 10^6$ Gas-moleküle zum Verschwinden gebracht werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 241 bis 255. 1925. Löwen, Labor. f. physik. Chem.)

LASCH.

Arthur H. Compton und Alfred W. Simon, *Gerichtete Quanten von gestreuten Röntgenstrahlen*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 303; C. 1925. II. 1254.) Verss. nach der Nebelmethode hatten ergeben, daß für jedes erzeugte Rückstoßelektron im Mittel ein Quantum der Röntgenstrahlenenergie durch die Luft der Ionisationskammer zerstreut wird. Wenn dieses von der zerstreuten Röntgenstrahlung herrührende Quantum in der Kammer einen β -Strahl erzeugt, kann man auf der Photographie durch Einzeichnen einer Linie, welche bei der Spur des Rückstoßelektrons beginnt u. zur Spur des β -Strahls verläuft, die Richtung der Streuung feststellen. Insgesamt wurden 1300 stereoskop. Nebelaufnahmen gemacht, wovon 38 sowohl die Spuren der Rückstoßelektronen wie der β -Strahlen zeigten. Der Streuwinkel betrug in 18 Fällen 20°, was mit der Theorie übereinstimmt. (Physical Review [2.] 26. 289—309. 1925. Cambridge [Mass.], HARVARD-UNIV.)

BECKER.

A. H. Compton und R. L. Doan, *Röntgenspektren von einem linearen Reflexionsgitter*. Vf. lassen monochromat. Mo- u. Cu-Strahlung an einer spiegelnden Oberfläche reflektieren. Bei sehr kleinen Reflexionswinkeln von weniger als 25' (innerhalb des Winkels der krit. Totalreflexion für Röntgenstrahlen) tritt bei Verwendung eines linearen Gitters mit einer Gitterkonstanten von $2,000 \cdot 10^{-3}$ cm die Reflexion in mehreren Ordnungen auf. Für Mo-K-Strahlung ergab die Rechnung eine Wellenlänge von $0,707 \pm 0,003$ Å, während der direkt aus der Krystallabbeugung gemessene Wert $0,7078 \pm 0,0002$ Å beträgt. Bei Verwendung sehr kleiner Reflexionswinkel lassen sich also auch die Wellenlängen der Röntgenstrahlen durch direkte

Reflexion an spiegelnden Oberflächen bestimmen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 598—601. 1925. Chicago. Univ.)
BECKER.

Samuel K. Allison und William Duane, *Versuche über die Wellenlängen zerstreuter Röntgenstrahlen*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 485; C. 1925. II. 1927.) Vf. messen mittels eines Ionisationsspektrometers die Streustrahlung einer Röntgenröhre mit Mo- u. W-Antikathode, wenn als Streustrahler *Li*, *Be*, *C*, *Na*, *NaCl*, *Mg*, *Al* u. *S* verwendet werden. Allgemein stimmen die Ergebnisse mit der Comptonschen Theorie überein. Nur bei *Li* war die Breite der verschobenen Linie größer, als der Theorie entspricht. Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt die relative Intensität der verschobenen Linie ab. (Physical Review [2] 26. 300 bis 309. 1925. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.)
BECKER.

Hugo Fricke, *Comptons Theorie der Röntgenstrahlenzerstreuung*. Vf. beschreibt zwei Verss. zur Bestätigung der Comptonschen Streuthorie. Einmal wird die Ionisation von harten Röntgenstrahlen in kleinen Ionisationskammern von verschiedenen At.-Geww. (*Mg* u. *C*) gemessen, das zweite Mal die wahre Absorption harter Röntgenstrahlen in leichten Substanzen, wie *H₂O*, bestimmt. Bei sehr harter Strahlung standen die Ergebnisse im Einklang mit der Theorie. (Nature 116. 430 bis 431. 1925. Cleveland Clinic Foundations.)
BECKER.

Ralph D. Bennett, *Ein Versuch, die Quantentheorie der Röntgenstrahlzerstreuung zu prüfen*. Mittels der Geigerschen Zählerkammer sucht Vf. die Formel:

$$\tan \Theta = -[1/(1 + \alpha)] \cdot \cot \Phi/2$$

experimentell zu prüfen. (Θ ist jener Winkel, unter welchem ein Quantum zerstreut wird u. Φ ist jener Winkel, unter welchem das gestreute Elektron zurückstrahlt. $\alpha = h\nu/mc^2$.) Es werden zwei Versuchserien gemacht. Einmal mit einem festen Streukörper, das zweite Mal mit einem gasförmigen streuenden Medium. Doch waren die Ergebnisse zu ungewiß, um für oder gegen die Formel entscheiden zu können. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 601—02. 1925. Chicago, Univ.)
BECKER.

Gustav Mie, *Zur Theorie der Bremsstrahlung und der Comptonschen Streustrahlung*. (Physikal. Ztschr. 26. 665—69. 1925. — C. 1925. II. 1927.) HAASE.

P. A. Ross, *Photographische Untersuchung von gestreuter Röntgenstrahlung*. Vf. bespricht die Vor- u. Nachteile des fotogr. Nachweises des Comptoneffektes bei der Röntgenstrahlenzerstreuung gegenüber von ionimetr. Messungen. Bei Belichtungszeiten von 100—400 Stdn. läßt sich die Linienverschiebung photograph. gut nachweisen. (Journ. Opt. Soc. America 11. 217—20. 1925, STANFORD Univ. [Cal.])
BECKER.

Wolfgang Busse, *Das photographische Schwärzungsgesetz für homogene Röntgenstrahlen*. Homogene Röntgenstrahlen mit strichförmiger Schwärzungsmarke zeigen denselben linearen Anstieg der photograph. Schwärzungskurve, wie heterogene Röntgenstrahlen mit flächenförmiger Schwärzungsmarke. Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei den früheren Verss. von GLOCKER u. TRAUB (Physikal. Ztschr. 22. 345; C. 1921. III. 846). (Ztschr. f. Physik 34. 11—14. 1925. Stuttgart.)
BECKER.

B. Ray, *Über den Einfluß der chemischen Konstitution auf das X-Strahlenspektrum des Schwefels*. Vf. macht Präzisionsmessungen der K_{α_1} - u. K_{α_2} -Linien des S, indem er Präparate untersucht, in denen der S in verschiedener chem. Bindung vorliegt. Die Genauigkeit der Messungen beträgt 0,06 X-Einheiten. Es zeigt sich, daß sowohl die Wellenlängen der Linien selbst, als auch ihr gegenseitiger Abstand sich ändert je nachdem, ob der S einerseits in elementarer Form (rhomb. oder plast.) oder als Sulfid oder ob er andererseits in seiner Bindung in Sulfiten oder Sulfaten untersucht wird. Im letzteren Fall rücken die K_{α_1} -Linien nach der Seite kürzerer λ u. ihr gegenseitiger Abstand vermindert sich. Die K_{α_2} - u. K_{α_1} -Linien zeigen keine derartige Verschiebung. Es wird die theoret. Deutung dieser Er-

scheinung diskutiert u. festgestellt, daß der Effekt bedeutend geringer ist als derjenige der beim theoret. Vergleich eines 2- u. 6-fach geladenen S-Atoms sich ergibt; dies spricht dafür, daß die Elektronen der in den Sulfiten u. Sulfaten dem S-Atom angelagerten O-Atome einen beträchtlichen Einfluß auf die K- u. L-Niveaus des S-Atoms ausüben. (Philos. Magazine [6] 50. 505—11. 1925. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.)

FRANKENBURGER.

Samuel K. Allison und Alice H. Armstrong, Bericht über die experimentelle Bestimmung der relativen Intensitäten einiger Linien in den K-Serien von Molybdän und Kupfer und in der L-Serie von Wolfram. Mit Hilfe der von DUANE entwickelten Ionisationsmethode werden Intensitätsmessungen verschiedener Röntgenlinien vorgenommen u. das Verhältnis dieser Messungen zu den theoret. Voraussetzungen auf Grund der Intensitätsregeln von BURGER u. DORGELO u. des Stonerschen Schemas besprochen. Vf. finden für einige Linien in den K-Serien von Mo u. Cu die folgenden Intensitätsverhältnisse: 1. Mo: $K\beta : K\gamma = 7,7 : 1$ (in 1. Ordnung gemessen). 2. Cu: $K\beta : K\gamma = 42 : 1$; $K\alpha_1 : K\alpha_2, \alpha_3 = 100 : 1$. Über das Verhältnis $K\beta : K\gamma$ sagt die Theorie nichts aus. In der L-Serie von W wurden die folgenden Intensitätsverhältnisse ausgemessen: $L\alpha_1 : L\alpha_2 = 10,0 : 1$, nach BURGER-DORGELO ist 9 : 1 zu erwarten. Dann die relativen Intensitäten der Linien von β_1 bis zu β_{10} ; β_8 konnte nicht nachgewiesen werden: für $\beta_3 : \beta_4$ ergab sich ungefähr 2 : 1, wie die Theorie es fordert. Ferner wurden die relativen Intensitäten von γ_1 bis γ_8 ausgemessen. Das Verhältnis $\gamma_3 : \gamma_4 = 1,59 : 1$, die Theorie verlangt 2 : 1. Es liegt also hier eine Ausnahme vor. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 563—66. 1925.)

STEINER.

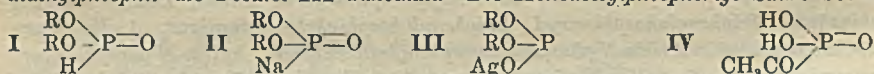
Otto Stelling, Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren. II. Untersuchungen einiger Phosphorverbindungen. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 48; C. 1924. I. 125.) Vf. untersucht die Absorptionsbandkanten von folgenden P-Verbb.: *p*-Tolylphosphinsäure, Methylphosphinsäurediphenylester, Oxybenzylphosphinsäures Anilin, Dioxybenzylphosphinsäure, Triphenylphosphinoxyd, Triphenylphosphinketobetaïnepikrat, Anilin-N-oxy-(2)-chlorphosphin, Anilin-N-phosphinsäurephenylesterchlorid, Anilin-N-phosphinsäuremonophenylester, (2)-Anilin-N-phosphinsäure, (3)-Anilin-N-oxyphosphin, Triphenylphosphinsulfid, Oxybenzylphosphinige Säure, *p*-Tolylphosphinige Säure, Triphenylmethylphosphinige Säure, Triphenyl-*o*-phosphin, Tripropyl-*o*-phosphin, Triphenylphosphin, Triphenylmethyl-*o*-(2) chlorphosphin, Triphenylphosphincuprochlorid, Triphenyl-*o*-phosphincuprochlorid. Bei allen diesen Verbb. ist O, C, N, S, Cl oder H direkt an fünfwertigen P gebunden. Die Verss. ergeben, daß Verbb. mit gleicher Struktur dieselbe Absorptionsbandkante geben, während Verbb. mit verschiedener Struktur im allgemeinen auch verschiedene Banden geben. Bei jenen Verbb., welche C direkt an P gebunden haben, ist die Bandkante von der Natur des Kohlenstoffradikals unabhängig. Dreiwertiger P verhält sich analog dem fünfwertigen. Wird ein direkt an P gebundenes Radikal gegen ein anderes ausgetauscht, dann verschiebt sich die Bandkante um eine Größe, die nicht nur von der Natur des Substituenten, sondern auch von den anderen an P gebundenen Atomen oder Atomgruppen abhängt. Unter der Annahme, daß die Verschiebungen der Bandkanten bei konstanter Valenz durch die verschiedene Deformation der äußersten Elektronenhüllen des P verursacht werden, wird dieses Verh. dadurch erklärt, daß die Deformierbarkeit dieser Hülle durch die anderen im Mol. vorkommenden Radikale beeinflußt wird. Lagert man an Verbb. von dreiwertigem P andere Verbb. an, dann verschiebt sich die Bandkante des P in den Additionsverbb. gegen kürzere Wellen. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 161—74. 1925.)

BECKER.

Otto Stelling, Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren. III. Eine röntgenspektroskopische

Methode zur Bestimmung chemischer Konstitution. Nach zusammenfassender Besprechung der Ergebnisse von LINDH (Ztschr. f. Physik 31. 210; C. 1925. I. 1944) u. den eignen Unterss. (vgl. vorst. Ref.) kommt Vf. zu dem Schluß, daß mit Ausnahme von S das reine Element die langwelligste Absorptionsbandkante besitzt. Daß S eine Ausnahme bildet u. die Bandkante kurzwelliger ist als in einigen Sulfiden, führt Vf. auf den komplizierten Bau des S-Mol. zurück. Bei ein- u. demselben Element wird die Bandkante mit steigender Valenz härter. Diese Regel gilt aber nur dann, wenn in den verschiedenen Valenzstufen dieselben Atome oder Atomgruppen an das Element gebunden sind. Mit zunehmender Ordnungszahl wird die Verschiebung in der Wellenlänge pro Valenz bei dem absorbierenden Atom kleiner. Bei konstanter Valenz ist die Lage der Absorptionsbandkante eines Atoms von den an dieses direkt gebundenen Radikalen abhängig. Die Richtung der Verschiebung der Bandkanten bei einem bestimmten Austausch der Radikale scheint bei den verschiedenen Elementen dieselbe zu sein. Vom Standpunkt der Deformationstheorie der Atome lassen sich diese Erscheinungen leicht erklären. Diese Ergebnisse können zur Konstitutionsbest. chem. Verb. verwendet werden. Der Wert solcher Konstitutionsbest. liegt darin, daß die Verb. unter gewöhnlichen Verhältnissen u. in dem Aggregatzustand, in dem sie bei Zimmertemp. vorliegen, untersucht werden können. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 175—93. 1925.) BECKER.

Otto Stelling, *Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektra.* IV. Über die Konstitution der phosphorigen Säure und einiger Derivate. (III. vgl. vorst. Ref.) Nach der im vorst. Ref. entwickelten Methode werden die Absorptionsbandkanten des P in der Phosphorigensäure u. einiger ihrer Deriv. bestimmt u. Rückschlüsse auf deren Konst. gezogen. Aus der Lage der Bandkanten wird geschlossen, daß Phosphorige Säure, ihre Salze u. Diester, Triphenylmethylphosphorige Säure, Ferrimonopropylphosphit die Konst. I besitzen, während dem Natriumdiallylphosphit die Formel II u. dem Silberdiallylphosphit die Formel III zukommt. Die Monoacetylphosphorige Säure besitzt



die Konst. IV. Wahrscheinlich stellen die Diester u. Metallesterverb. der Phosphorigen Säure in Lsgg. tautomere Gemische dar. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 194 bis 208. 1925. Lund, Univ.) BECKER.

Suzanne Veil, *Organische Chemie und Röntgenstrahlen.* Kurze zusammenfassende Übersicht. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 535—41. 1925.) BE.

J. W. Nicholson, *Die allgemeine Natur der Bandenspektren.* Vf. gibt eine allgemeine Theorie der Bandenspektren, wobei er die Ansicht vertritt u. belegt, daß diese nur von mehratomigen Molekeln emittiert werden. Er stellt die Zusammenhänge zwischen den, auf der Rydbergschen Konstanten sich aufbauenden Formeln für die Linienspektren u. den entsprechenden Formeln für die Bandenspektren dar. Es wird die atom- u. quantentheoret. Theorie der Bandenspektren entwickelt, die einzelnen Typen beschrieben u. gezeigt, daß auch sie, wenn auch in komplizierter Weise durch Formeln darstellbar sind, in welche die Rydbergsche Konstante eingeht. (Philos. Magazine [6] 50. 650—62. 1925. Oxford, Balliol Coll.) FRANKENBURGER.

H. Deslandres, *Ergänzende Untersuchungen über die Struktur und Verteilung der Bandenspektren.* In Fortsetzung seiner bisherigen Unterss. weist Vf. an den Bandenspektren weiterer Verb. die Gültigkeit seiner Grundformel (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 265; C. 1925. II. 1929) nach. Er benutzt hierzu die von COBLENTZ ausgeführten Messungen der Absorption verschiedener Stoffe im Ultrarot (Investigations on Infra red Spectra, Carnegie Institution, 1905). Es werden die für Methan, Acetylen, Äthylen, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Äthan, Kohlendioxyd

(Absorption u. Emission), *Kohlenoxyd* (Emission im Spektralrohr), *Schwefelwasserstoff*, *schweflige Säure*, *fl. Schwefelkohlenstoff*, *krystallin. Schwefel* vermessenen Absorptionsfrequenzen tabellar. aufgeführt u. gezeigt, daß sie sich insgesamt mittels der Grundformel in befriedigender Weise darstellen lassen. Außerdem zeigt es sich, daß die dem Werte $r = 1$ entsprechenden Banden am intensivsten in den Spektren auftreten oder wenigstens zu den intensivsten Banden gehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181: 387—92. 1925.) FRANKENBURGER.

Otto Laporte, *Einige Bemerkungen über primäre Terme in den Spektren der leichteren Elemente* (vgl. HUND, Ztschr. f. Physik 33. 345; C. 1925. II. 1835). (Journ. Washington Acad. of Sciences 15. 409—13. 1925.) ENSZLIN.

F. Hund, *Zur Deutung verwickelter Spektren*. II. Vf. untersucht im Anschluß an seine vorhergehende Arbeit (Ztschr. f. Physik 33. 345; C. 1925. II. 1835), welchen Seriegrenzen sich die einzelnen Terme der Multipletts beim Übergang zu höheren Laufzahlen anschließen; insbesondere werden die Verhältnisse bei den Spektren der Elemente in der 4. u. 5. Spalte des period. Systems u. beim Neonspektrum betrachtet. Ferner werden Überlegungen über die Aufspaltung im Zeemaneffekt angestellt. (Ztschr. f. Physik 34. 296—308. 1925.) FRANKENBURGER.

P. Kapitza und H. W. B. Skinner, *Der Zeemaneffekt in starken magnetischen Feldern*. Vf. beschreiben im Anschluß an eine frühere Mitteilung (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 602; C. 1925. I. 466) eine Methode, um zwecks Studiums des Zeemaneffekts die (bis zu 130000 Gauss betragenden) vorübergehend auftretenden magnet. Felder zu benutzen, die bei der Entladung von Akkumulatoren durch eine Drahtspule entstehen. Es wird auch ein Verf. zur Messung der Feldstärke angegeben. Weiterhin wird eine mit dieser Methode verknüpfte Vorr. zum Photographieren eines Spektrums mit etwa $\frac{1}{800}$ Sek. Expositionszeit u. einem Quarzspektrographen hoher Dispersion beschrieben; es besteht in der speziellen Verwendung einer starken Kondensatorenbatterie zur Erzielung eines kräftigen Einzelfunkens; auch das gleichzeitige Auftreten dieses Funkens mit dem Entstehen des starken magnet. Feldes wird beschrieben. Die photometr. Vermessung der Zeemanaufspaltungen zeigt die bei den gebräuchlichen Verss. über den Zeemaneffekt erhaltenen Resultate, wenn man annimmt, daß die Aufspaltungen proportional mit der Feldstärke anwachsen. Bei den *p-s*-Triplettkombinationen des Zn u. Hg ist die Aufspaltung im Bereich von 70000 bis 130000 Gauss jedoch der Feldstärke nicht proportional; die Aufspaltung bei 130000 Gauss ist um 10% stärker als sie im Fall der Proportionalität wäre. Die Aufspaltung der *s-p*-Kombinationen in Dublett- u. Singlettserien scheint n. zu sein. Vf. weisen auf eine mögliche Deutung dieses Befundes hin. (Proc. Royal Soc. London Serie A 109. 224—39. 1925. Cambridge, Trinity Coll.) FRANKENBURGER.

W. E. Curtis und W. Jevons, *Der Zeemaneffekt bei den Heliumbanden*. Vf. untersuchen den Einfluß von Magnetfeldern bis zu 20000 Gauß auf die stärkste He-Bande bei λ 4650, welche das erste Glied der Rydbergserie ist. Die Bandenlinien erleiden keinen Zeemaneffekt von „normaler“ Größenordnung, mit Ausnahme des ersten Gliedes jedes der 3 Zweige, aus denen die Bande besteht $Q(1)$, $R(1)$ u. $P(2)$. Diese werden verbreitert, aber nicht in Komponenten aufgelöst wie die benachbarten He-Linien λ 4713, 4471 u. 4388. In $Q(1)$ u. in $P(2)$ ist die Komponente, die den Vibrationen parallel zum Feld entspricht, breiter als die „senkrechte“ Komponente, während es sowohl im normalen als auch im anomalen Zeemaneffekt bei Linien umgekehrt ist. Bei $Q(1)$ ist der Effekt des Magnetfeldes am größten, er beträgt etwa $\frac{2}{3}$ des n. Effektes. In jedem Zweig nimmt er mit der Rotationsquantenzahl ab, aber er ist noch bis zum 5. oder 6. Glied jedes Zweiges merklich. Die Wrkg. eines Magnetfeldes auf das Mol. wird demnach weitgehend durch den Rotationszustand des Mol. bestimmt, für höhere Rotationsgeschwindigkeiten wird

der Effekt relativ klein. Von welcher Bedeutung diese Befunde für die Analyse von Bandenspektren allgemein sein können, läßt sich noch nicht feststellen. (Nature 116. 746—47. 1925. King's Coll. u. Artillery Coll.) JOSEPHY.

S. Nakamura und Y. Fujioka, *Über das Verhalten einiger Linien des Funkenspektrums des Kohlenstoffs im elektrischen Felde*. Vff. beobachten eine merkwürdige Verbreiterung an einigen Linien des C⁺ im elektr. Felde. Die Unters. erstreckt sich hauptsächlich auf die Linie λ 4267 um festzustellen, ob die Verbreiterung nicht einer besonderen Art des Starkeffektes zukomme. Durch gleichzeitiges Auftreten des Dopplereffektes lassen sich keine endgültigen Schlüsse ziehen. (Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. 3. 155—61. 1925.) ULMANN.

I. S. Bowen und B. A. Millikan, *Serienspektren der zwei Valenzelektronen enthaltenden Atome von Bor (B₁) und Kohlenstoff (C_{III})*. Mit Hilfe früher beschriebener Methoden für die Messung im äußersten Ultraviolett wurden 13 Linien von B⁺ festgestellt u. daraus die Termwerte berechnet. Ebenso wurden von C₊₊ 8 Linien identifiziert u. die Termwerte angegeben. Die Serienlinien u. Termwerte von B⁺ u. C₊₊ sind in Tabellen zusammengestellt. Ferner wird bei den Elementen von Li bis O, jeweils ausgehend vom vollständig ionisierten Atom bis zum neutralen Atom, der Einfluß der hinzugefügten Valenzelektronen auf die Aufspaltung in den regulären Dubletts u. Triplets u. auf die Abschirmungskonstante untersucht. Eine tabellar. Zusammenstellung zeigt, daß für ein bestimmtes Element mit zunehmender Zahl von Valenzelektronen der Frequenzunterschied regelmäßig abnimmt, während die Abschirmungskonstante wächst. Qualitativ ist der Verlauf, so wie man ihn erwarten sollte, falls man in das Atom nach u. nach eine der Zahl der Valenzelektronen entsprechende Anzahl von negativen Ladungen mit Coulombschem Feld einführt. (Physical Review [2] 26. 310—18. 1925.) STEINER.

Meghnad Saha, *Das Spektrum des Si⁺ (einfach ionisiertes Silicium)*. Vf. klassifiziert einige Linien des Spektrums des Si⁺, die nicht zu den Dubletts mit 2p₂ u. 2p₁ als höchsten Termen gehören (vgl. FOWLER, Philos. Transact. Roy. Soc. London A. 225. 1; C. 1925. II. 889), in eine Gruppe von Quartetts mit p-Termen. (Nature 116. 644. 1925. Allahabad, Univ.) JOSEPHY.

Robert S. Mulliken, *Der Isotopeneffekt bei Bandenspektren*. IV. *Das Spektrum von Siliciumnitrid*. (III. vgl. Physical Review [2] 26. 1; C. 1925. II. 1412.) Die Arbeit bildet die Fortsetzung einer Unters. von JEVONS (Proc. Royal Soc. London Serie A 89. 187; C. 1913. II. 1200), der in der Gegend von λ 3800 bis 5300 Å ein Bandenspektrum von SiN aufgefunden u. teilweise analysiert hat. Vf. untersucht erneut das Spektrum von SiN mit der Absicht, die Isotopen von Si im Spektrum der Verb. nachzuweisen. SiN wird wie bei JEVONS aus SiCl₄ u. aktivem Stickstoff hergestellt. Für die Entstehung des SiN-Spektrums ist die Abwesenheit von O₂ notwendig. Die Banden sind nach Rot abschattiert u. haben scharfe Kanten, die durch die Umkehr des positiven Zweiges entstehen. Von ihnen ausgehend fällt die Intensität zur Nulllinie schnell ab, um für $m = 13$ (m Rotationsquantenzahl) im negativen Zweig der Bande wieder zu einem Maximum anzusteigen. Hier liegen die Linien der Bande so weit auseinander, daß sie aufgelöst werden. Im Gebiet von λ 3986—4800 Å wird die Lage der Bandkanten von Si₂₈N ausgemessen u. aus dem Intensitätsabfall die der Nulllinien bestimmt. Die Struktur der einzelnen Bande läßt sich durch eine bekannte Formel beschreiben, deren Konstanten angegeben werden; aus ihnen folgt für den Abstand der Kerne im oscillationslosen Zustand $1,56 \cdot 10^{-8}$ cm u. für das Trägheitsmoment $J_0'' = 3,72 \cdot 10^{-39}$. Im Gebiet größerer Wellenlängen befinden sich nach der Seite der kürzeren Wellen hin dicht neben jeder Kante von Si₂₈N 2 Linien, die von den Isotopen Si₂₉N u. Si₃₀N herrühren. Die Si₂₉N entsprechende Linie ist etwas stärker als die von Si₃₀N in Übereinstimmung mit den Befunden von ASTON. Aus der Intensitätsverteilung innerhalb

einer Bande ergibt sich eine Verteilung der Rotationszustände, die einer Temp. von 80° entspricht, ähnlich wie bei den durch aktiven Stickstoff erregten CN-Banden; dem widerspricht die Verteilung über die Oscillationsquantenzahlen n' , die für $n' = 3$ ein Maximum besitzt. Ferner wird ein neues Bandensystem beschrieben, das sich vom Ultravioletten bis ins Grüne erstreckt u. schwächer ist als die schon von JEVONS beschriebenen Banden. Die Kanten bilden ein Paar u. sind ebenfalls nach Rot abgeschattiert. (Physical Review [2] 26. 319—38. 1925.) STEINER.

O. W. Richardson, *Struktur des sekundären Wasserstoffspektrums*. II. u. III. Mitt. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 108. 553; C. 1925. II. 1929.) II. Weitere Einteilung des sekundären Wasserstoffspektrums in Gruppen von einander gleichbeschaffenen Linien im Anschluß an die vorübergehende Klassifizierung (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 640; C. 1925. I. 614) der Linien, die bei Elektronenentladungen in H_2 geringen Drucks relativ geschwächt sind.

III. Vf. gibt eine Klassifizierung von 132 Linien des sekundären Wasserstoffspektrums. Etwa die Hälfte der Konstanten, die dem Trägheitsmoment der Molekeln entsprechen, welche die vom Vf. gruppierten Linienserien emittieren, ist ident. mit Werten, welche aus bereits früher klassifizierten Banden sich ergeben. Es lassen sich 20 Kombinationen finden, welche zu 40 Termserien führen; von diesen sind 22 vom Typ der halben Quantenzahlen. Vf. weist darauf hin, daß die Linien der Fulcherbanden sich sowohl in der Entladung vom 1. Typ als auch in der Geißleröhrentladung bei der Temp. des fl. H_2 ähnlich verhalten. (Proc. Royal Soc. London Serie A 109. 35—56. 239—66. 1925.) FRANKENBURGER.

Hans Jakob, *Das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletten der Alkalimetalle*. Vf. untersucht die Dubletts höherer Glieder der Alkalihauptserie in Emission nach photograph.-photometr. Methode mit Hilfe eines Uviolglaskeils. Um die Verschiebung des Intensitätsverhältnisses, die durch verschiedene starke Absorption der verschiedenen Komponenten im leuchtenden Dampf eintritt, auf ein Minimum zu beschränken, wurde eine Knallgasflamme von sehr geringer Schichtdicke hergestellt u. die Konz. der zur Flammenfärbung eingeführten Salze möglichst gering gehalten (zwischen 0,2 u. 4 Gewichts-%). Die Messungen wurden an dem 2. Glied ($1s-3p$) von *K*, *Rb*, *Cs* u. an dem 3. Glied ($1s-4p$) von *Cs* ausgeführt. Die Resultate sind tabellar. zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Burger-Dorgeloseche Regel, welche für alle Dubletts der Alkalihauptserie das Intensitätsverhältnis 2 : 1 vorschreibt, auch an höheren Gliedern der Alkalihauptserie erfüllt ist. (Naturwissenschaften 13. 906—07. Breslau, Univ.) JOSEPHY.

A. L. Narayan und K. R. Rao, *Absorption von Licht durch Dämpfe von Pb, Sn, Bi, Sb und Mg*. (Vgl. Astrophys. Journ. 60. 204. Nature 114. 645. Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 106. 596. Nature 115. 534; C. 1925. I. 338. 467. 2534.) Vf. vermißt das Absorptionsspektrum nicht leuchtender Dämpfe von *Pb*, *Sn*, *Bi*, *Sb* u. *Mg* bei annähernd 1100°. *Pb* zeigt beiderseits der Linie 2833 ein Bandenspektrum, welches gegen Rot mit Intervallen von 32 Å. unterteilt erscheint. *Sn* zeigt nur eine schwache Linie bei 2706,6. *Bi* besitzt zwischen 3067 u. 2228 ein Spektrum von 20 Banden. Jede von diesen besteht aus einer weiteren Anzahl feiner Banden. Mit zunehmendem Dampfdruck werden diese Banden diffus, um schließlich ein kontinuierliches Spektrum zu bilden. Oberhalb von 1200° erscheint im sichtbaren Gebiet ein neues Bandenspektrum zwischen 6500 u. 4500. Das Absorptionsspektrum des *Sb* zeigt zwei feine Linien bei 2312 u. 2306 u. ein Bandenspektrum zwischen 2305 u. 2250. Bei höheren Temp. trat zwischen 2830 u. 3000 ein neues Bandenspektrum u. bei 2770 eine neue feine Linie auf. Wahrscheinlich sind die Dämpfe der schweren Metalle mehratomig. *Mg*-Dampf zeigt eine einzige Linie bei 4571 Å. (Philos. Magazine [6.] 50. 645—49. 1925. Madras, Univ.)

BECKER.

A. G. Shenstone, *Analyse des Bogenspektrums des Kupfers*. Vf. ordnet eine Anzahl von Linien des Bogenspektrums des Kupfers in eine Termdarstellung ein u. diskutiert die hieraus zu ziehenden Folgerungen für die Atomstruktur des Cu. (Nature 116. 467. 1925. Toronto, Univ.) FRANKENBURGER.

C. V. Raman und **L. A. Ramdas**, *Die Zerstreuung des Lichts an Flüssigkeitsgrenzflächen und ihre Beziehung zur Oberflächenspannung*. II. (I. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 108. 561; C. 1925. II. 1932.) Weitere Verss. über die Lichtzerstreuung an der Oberfläche von 64 verschiedenen Fl. Eine solche tritt besonders bei denjenigen Fl. auf, welche eine geringe innere Zerstreuung des Lichtes aufweisen, z. B. den leichteren Paraffinen, Äthern, Alkoholen. Cet. par. zeigt eine Fl. eine um so geringere Oberflächenopaleszenz, je höher ihre Oberflächenspannung ist. Durchsichtige Fl. zeigen einen 30—50fach stärkeren Effekt als metall. Hg. Vf. studiert ferner die Änderungen der Intensität und des Polarisationszustandes des abgelenkten Lichtes mit dem Einfallswinkel u. der Beobachtungsrichtung. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 109. 150—57.) FRANKENBURGER.

C. V. Raman und **L. A. Ramdas**, *Die Zerstreuung des Lichtes an Flüssigkeitsoberflächen und ihre Beziehung zur Oberflächenspannung*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. geben Werte für die Oberflächenstreuung von Licht durch reines W. u. vergleichen deren Helligkeit mit derjenigen, die an der Oberfläche von 28 anderen Fl. (Pentan, *i*-Pentan, Hexan, Heptan, Octan, β -*i*-Amylen, Äthylenchlorid, Chlf., CCl₄, SiCl₄, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Äthyläther, Methylalkohol, Äthylalkohol, *i*-Propylalkohol, Butylalkohol, *i*-Butylalkohol, Trimethylcarbinol, Allylalkohol, Benzylalkohol, Äthylformiat, Propylformiat, Propylacetat, Acetaldehyd, Methyläthylketon) auftritt. Weiterhin wird der Einfluß von Ölhäutchen auf die Oberflächenopaleszenz von W. untersucht u. beschrieben. Die Oberflächenopaleszenz von fl. Kohlensäure, ihre Veränderung mit der Temp. bei Annäherung an den krit. Punkt u. die hierbei auftretenden Polarisationserscheinungen werden beschrieben. Ähnliche Beobachtungen werden über die Lichtzerstreuung an Grenzflächen eines 2phasigen Gemisches von Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol gemacht u. auch hier der Einfluß eines Temp.-Anstiegs bis zum krit. Lsg.-Punkt ermittelt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 109. 272—79. 1925. Calcutta, Univ.) FRANKENBURGER.

K. S. Krishnan, *Über die molekulare Zerstreuung des Lichts in Flüssigkeiten*. Vf. untersucht die Intensität u. die Depolarisation des zerstreuten Lichtes bei einfallendem weißen oder farbigen Licht bei folgenden Fl.: Pentan, *i*-Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Trimethyläthylen, Äthyl-, Propyl-, *i*-Butylbromid, Allyl- u. Äthylenbromid, Propyl-, *i*-Propyl-, *i*-Butyl-, Allyl- u. Äthylenchlorid, CH₂Cl₂, Chlf., CCl₄, SiCl₄, CS₂, Methyl- u. Äthylsulfid; H·COOH, CH₃·COOH, Propionsäure u. Buttersäure; Essigsäure- u. Propionsäureanhydrid, Ä., Bzl., Toluol, Äthylbenzol, *o*-, *m*-, *p*-Xylol, Benzyl- u. Benzalchlorid, Chlor- u. Brombenzol, Nitrobenzol, Anilin, *o*- u. *m*-Nitrotoluol; Methylalkohol, Ä., Propyl-, *i*-Propyl-, Butyl-, *i*-Butyl-, tert. Butylalkohol, Amylalkohol (inakt.), Allyl- u. Benzylalkohol; Methyl-, Äthyl- u. Propylformiat, Äthyl- u. Propylacetat; Acetaldehyd, Dimethyl-, Methyläthyl-, Diäthyl- u. Methylpropylketon, W. Eine Reihe von Fl., wie W., Ä., Acetaldehyd, die Alkohole, Ketone u. Säuren, Benzyl- u. Benzalchlorid, — allgemein Fl. mit polaren Molekeln — erweisen sich als schwach fluoreszierend; die erregenden Wellenlängen liegen im Blau, die erregten reichen bis ins Orange. Die Intensität des Fluoreszenzlichtes in der Richtung senkrecht zum einfallenden Licht ist nur ein Bruchteil (bei Ä. ca. 4%) des in derselben Richtung zerstreuten Lichtes. Bei den fluoreszierenden Fl. u. einigen anderen, besonders Allylalkohol, nimmt die Unvollständigkeit der Polarisation mit abnehmender Wellenlänge zu. In den homologen Reihen der Paraffine u. Alkohole nimmt die Depolarisation mit der Länge der KW-stoffkette zu, bei den Fettsäuren, Anhydriden u. Estern ab, bei ungesätt. Verbb. ist sie viel größer

als bei den entsprechenden gesätt. Zwischen opt. Anisotropie u. molekularer Asymmetrie besteht kein direkter Zusammenhang. Bei den arom. Verbb. ist die Depolarisation besonders stark u. erreicht in einigen Fällen die theoret. Grenze von 86%. Die Formeln von RAMAN, RAMANATHAN, GANS für die Intensität des transversal zerstreuten Lichtes versagen bei CS_2 u. anderen Fl. mit hohem Brechungsindex u. hoher Depolarisation. (Philos. Magazine [6] 50. 697—715. 1925. Calcutta.) KRÜGER.

Gotthold Becker, *Über die Druckabhängigkeit der Absorption des Chlorwasserstoffs im Ultrarot.* Vf. untersucht die ultrarote Absorption des Chlorwasserstoffs in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Nach einer eingehenden Beschreibung der opt., mittels eines Mikroradiometers die Intensität der ultraroten Strahlung messenden Apparatur geht Vf. zur Beschreibung der Vers. über, die in Messungen an einzelnen Linien der bei $3,4 \mu$ liegenden Rotationsschwingungsbande bestehen. Die Absorption einer gegebenen Menge HCl erhöht sich sowohl beim Zusatz von Luft wie auch bei der Kompression unter Konstanthaltung des Produktes Schichtdicke mal Dichte. Es wird gezeigt, daß diese Absorptionsvermehrung sich durch eine Verbreiterung der Spektrallinie erklären läßt; die Breite der Linie hängt aber nicht allein von der Zahl der Stöße ab, die die Molekel erleidet, sondern auch von der Art der Stöße; so wirkt z. B. der Zusatz einer gewissen Menge Luft anders als der der gleichen Menge HCl . Es ist an eine, nach Art eines Starkeffektes verlaufende gegenseitige Beeinflussung der einander genäherten Molekeln zu denken. Vf. gibt eine Abschätzung für die wahre Halbwertsbreite der Linien. (Ztschr. f. Physik 34. 255—72. 1925. Berlin.) FRANKENBURGER.

Fred Vlès und Madeleine Gex, *Über das Verhalten des Benzols in Gegenwart von wässrigen Lösungen: ultraviolette Absorption in Funktion von p_{H} .* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1342; C. 1925. II. 521.) In 100 ccm einer wss. Lsg. des HCl oder NaOH von bekannter $[\text{H}^+]$ wird 0,05 ccm Bzl. verteilt u. die ultraviolette Absorption der Lsg. zu verschiedenen Zeiten gemessen. Das Verhältnis φ der Absorption für zwei verschiedene Wellenlängen (z. B. 260μ u. $254 \mu\mu$) ist mit der Zeit u. $[\text{H}^+]$ veränderlich, nur die ungefähre Form der Kurve „ φ — p_{H} “ bleibt dieselbe. So zeigt φ für 260μ u. $254 \mu\mu$ nach 7 u. 24 Stdn. Maxima bei $p_{\text{H}} = \text{ca. } 1,5$, ca. 5 u. ca. 9,5 (vom Referenten nach der Abb. geschätzt!). — Vf. lassen unbeantwortet die Frage, ob diese Abhängigkeit von $[\text{H}^+]$ physikal. oder chem. Natur sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 506—09. 1925.) BIKERMAN.

M. E. Graber, *Die optischen Konstanten von Magnesium- und Zinkkrystallen.* Durch Reflexion von eben polarisiertem Licht an hexagonalen Krystallen von Mg u. Zn wird ellipt. polarisiertes Licht erzeugt, dessen Zerlegung in Komponenten parallel u. senkrecht zur Einfallsebene die Berechnung der opt. Konstanten, Brechungsvermögen N , Absorptionskoeffizient K u. Reflexionsvermögen R aus dem Amplitudenbetrag u. der relativen Phasenverschiebung dieser Komponenten nach den Drudeschen Formeln gestattet. Die Messungen sind mit monochromat. Licht im Gebiet von 6500 bis 4500 \AA durchgeführt. Die Oberfläche der hexagonalen Krystalle wurde in 2 Stellungen untersucht, einmal war die Hauptachse des Krystalls senkrecht, u. dann parallel zur Einfallsebene des Lichtes gestellt. Vf. erhielt so für jedes Element 2 Reihen von Werten für N , K u. R . Selektive Eigenschaften für die opt. Konstanten wurden in dem untersuchten Spektralbezirk bei keinem der beiden Elemente aufgefunden. (Physical Review [2] 26. 380—89. 1925.) ST.

R. N. Ghosh, *Dauer der Fluoreszenz von Quecksilberdampf.* Überdestillierender Hg-Dampf zeigt nach einer Beobachtung von PHILLIPS (Proc. Royal Soc. London Serie A 89. 41; C. 1913. II. 1124) bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht grüne Fluoreszenz. Diese pflanzt sich von der Erregungsstelle im destillierenden Hg-

Dampf um eine Strecke von 47 cm fort. Das Fluoreszenzspektrum wurde von WOOD u. VANDERLINGEN näher untersucht (Astrophys. Journ. 1921. 152). Sie fanden eine Reihe von Bändern mit 4 Maxima bei λ 4850, 3300, 2539 u. 2346 Å. Das Absorptionsspektrum des Hg-Dampfes zeigt ein Band mit der Kante λ 1849 Å, das nach dem langwelligen Ende hin verläuft. Vf. gibt für die Fluoreszenzerscheinung in Anlehnung an die Deutung von SAHA u. SUR (Philos. Magaz. [6] 48. 421; C. 1924. II. 2389) für das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs die folgende Erklärung. Die λ 1849 Å entsprechende Energie von 6,7 V wird zur Anregung eines zweiatomigen Hg-Moleküls verwandt. Das angeregte Mol. strahlt die absorbierte Energie in mehreren Sprüngen, die den einzelnen Banden des Fluoreszenzspektrums entsprechen, wieder aus, oder es überträgt sie durch Stöße 2. Art, die bei der hohen Dampfdichte des destillierenden Hg bevorzugt sind, auf andere Hg-Moleküle. Die letzte Möglichkeit erklärt das weite Fortwandern der Hg-Fluoreszenz von der Erregungsstelle. (Physical Review [2] 26. 376—79. 1925.) STEINER.

W. Lewschin, *Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen*. VI. (V. vgl. Ztschr. f. Physik 32. 721; C. 1925. II. 1585.) Im Anschluß an die theoret. Betrachtungen der 4. Mitt. über den Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrad P der Fluoreszenz von Farbstoffen u. der Viscosität des Lösungsm. werden Messungen an Lsgg. von Rhodamin B, Rhodulin orange N, Fluorescein u. Äsculin in Glycerin u. Ricinusöl, von Rhodamin B u. Fluorescein in Gelatine u. arab. Gummi u. von Rhodamin B u. Magdalarot in Kollodium ausgeführt. Die homogenen u. kolloiden Medien ergeben in mehrfacher Hinsicht Unterschiede. Bei gleicher Viscosität η ist P in ersteren wesentlich höher u. erreicht schon bei $\eta = \text{ca. } 3\text{--}4 \text{ cm}^{-1} \text{ g sec}^{-1}$ einen von der Natur des Farbstoffs u. des Lösungsm. nahezu unabhängigen Maximalwert von 35—40%. In den kolloiden Lsgg. dagegen wird P nicht durch die Viscosität, sondern durch den Kolloidgehalt bestimmt. Die einzelnen Farbstoffe zeigen in dem gleichen Lösungsm. verschiedene Polarisationsgrade, was durch die Verschiedenheit ihrer Verteilungskoeffizienten zwischen disperser Phase u. Dispersionsmittel gedeutet wird. Bei Rhodamin B in Gelatine u. arab. Gummi nähert sich P mit steigender Konz. des Kolloids einem Maximum von ca. 20%. (Ztschr. f. Physik 34. 330—36. 1925. Moskau, Inst. für Physik u. Biophysik.) KRÜGER.

Francis Perrin, *Über die Brownsche Rotationsbewegung*. Es werden neue Formeln für die Geschwindigkeit der Brownschen Rotationsbewegung abgeleitet, die bei Errechnung der polarisierten Fluoreszenz Anwendung finden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 514—16. 1925.) BIKERMAN.

Henri Longchambon, *Experimentaluntersuchungen über die Phänomene der Tribolumineszenz und der Krystallolumineszenz*. Vf. hat genauere Unterss. über die Ursachen der Tribo- u. Krystallolumineszenz angestellt u. gefunden, daß die erstere durch elektr. Strahlung entsteht, welche die an den Bruchstellen vorhandenen Gase zum Leuchten bringt. Das Phänomen kann durch die Eigenschaften der Phosphoreszenz u. Fluoreszenz noch kompliziert werden. Eine Anzahl der Fälle von Krystallolumineszenz läßt sich auf Tribolumineszenz zurückführen, wenn die Zertrümmerung der Krystalle eine Erhöhung der Temp. begleitet. In anderen Fällen ist dieselbe vielleicht auf die B. einer elektr. Doppelschicht auf der Oberfläche des Krystalls zurückzuführen. Tribolumineszenz tritt nicht auf beim Zerschneiden eines Krystalls nach den Spaltflächen, wenn diese nicht senkrecht zu einer Achse der Pyroelektrizität gehen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 48. 130—211. 1925.) ENSZLIN.

L. Vanino und A. Menzel, *Über pyrophores Wismut*. Man erhält Bi, welches sich an der Luft ohne äußere Wärmezufuhr entzündet, wenn man über bas. Bi-Carbonat, welches mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ vermischt ist, bei 170—210° trocknen H₂ leitet. 2 g

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ werden mit 30 cem einer $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. (durch Auflösen von 20 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in 100 cem verd. HNO_3 u. Verdünnen auf 200 cem erhalten) versetzt u. sodann mit weiteren 50 cem HNO_3 u. mit 1300 cem W. verd. Man erhitzt auf dem Wasserbad u. gibt 140 cem einer Lsg. von K_2CO_3 , die 1 g Salz in 6 cem enthält, bis zur alkal. Rk. hinzu, läßt erkalten, dekantiert, filtriert u. wäscht den Nd. bis zum Verschwinden der HNO_3 -Rk. aus, worauf man ihn bei etwa 100° trocknet, möglichst fein zerreibt u. nochmals bei 100° trocknet. Bei der Red. durch H entsteht ein sammetschwarzes Pulver, welches bei Zimmertemp. an der Luft zu gelbem Bi_2O_3 verbrennt. Unter lebhafter Feuererscheinung verbrennt es in O, rauchender HNO_3 u. in Br. Das durch Red. von bas. Bi-Carbonat erhaltene Prod. ist nicht pyrophor., ebenso verschwinden die pyrophor. Eigenschaften, wenn man auf 1 g $(\text{BiNO}_3)_3$ mehr als 1,5 g oder weniger als 0,075 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ verwendet. Aus $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (durch KCN gefällt), Bi-Oxalat, oder durch Red. der $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. mit Formaldehyd u. NaOH erhält man Prodd., die sich an der Luft nur bei äußerer Wärmezufuhr entzünden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 18—20. 1925. München, Chem. Lab. d. Staates.) BÖTTGER.

G. Tammann und N. Nikitin, *Über die pyrophorischen Eigenschaften der fein gepulverten Metalle.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 115—19. 1925. — C. 1924. II. 592.) BIKERMAN.

N. Nikitin, *Einfluß der Fremdstoffe auf pyrophorische Eigenschaften fein gepulverter Metalle.* (Vgl. vorst. Ref.) So wie das Umrühren der pyrophor. Pulver das Zusammensintern u. somit den Verlust der Pyrophorität begünstigt, so muß die Beimengung fremder nicht schmelzbarer Substanzen das Zusammensintern der Pulverteilchen erschweren; die Pyrophorität muß auch bei höheren Temp. erzeugbar sein. — So wird das pyrophor. Kobalt bei Red. des Oxalats bei 335 — 410° gewonnen, wenn das Ausgangsprod. Mn-Oxalat (1—48%) enthält. Die Mischung der beiden Oxalate muß eine innige sein; man erreicht sie z. B. durch Fällen mit Oxalsäure einer gemischten Lsg. von Co-Nitrat u. Mn-Sulfat; das mechan. Vermischen fertiger krystallin. Oxalate genügt nicht. Wohl aber reicht das Zusammenreiben der beiden Oxalate aus; das Verreiben des reinen Co-Oxalats allein ermöglicht schon die B. des pyrophor. Metalls bei 330 — 350° . — Das fein zerriebene Fe-Oxalat liefert pyrophor. Fe bis 590° ; das 2% Al_2O_3 enthaltende Ferrioxyd ergibt pyrophor. Fe bis 650° , das 20% AlO_3 enthaltende bis 700° . Die Fe_2O_3 - Al_2O_3 -Gemische wurden durch Fällung gemischter Lsgg. dargestellt. — Cu u. Pb konnten im pyrophor. Zustand nicht erhalten werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 120—27. 1925. Göttingen, Univ.) BIKERMAN.

J. Böhm, *Über das Verglimmen einiger Metalloxyde.* Röntgenaufnahmen von Sc_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 u. Ta_2O_5 , an denen, mit Ausnahme des ersten, bereits BERZELIUS die Glüherscheinung beobachtet hatte, die bei einer bestimmten Temp. auftritt, wenn man das entsprechende durch Fällung erhaltene Hydroxyd durch allmähliches Erhitzen entwässert u. das entstandene Oxyd weiter erhitzt, bestätigten die bereits von ENDELL u. RIECKE (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 246) u. von RUER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 43. 298; C. 1905. I. 661) geäußerte Ansicht, daß während der Glüherscheinung der Übergang amorph-krystallin stattfindet. Auch beim Verpuffen des Goreschen explosiven Antimons (ROSE, POGG. Ann. 103. 311 [1858]) erfolgt ein Krystallisieren des ursprünglich amorphen Metalls. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 217—22. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) BÖTTGER.

A₃. Elektrochemie. Thermochemie.

Masuzo Shikata, *Die Elektrolyse von Nitrobenzol mit der Quecksilber-Tropfkathode.* Mittels der Hg-Tropfkathode von HEYROVSKÝ (Philos. Magazine [6] 15. 304; C. 1923. III. 1296) wurden die Stromstärke-Spannungskurven in sauren, alkal.

u. neutralen Lsgg., die mit sehr geringen Mengen Nitrobenzol versetzt waren, aufgenommen, um die Reduktionspotentiale des Nitrobenzols zu ermitteln. Die sauren Lsgg. waren 0,1-, 0,01-, 0,001-, 0,0005- u. 0,0002-n. HCl (die letzteren 4 mit 0,1-n. KCl als Lösungsm. dargestellt), die alkal.: 1,006-, 0,5-, 0,1-, 0,01-, 0,001-n. NaOH (die letzteren beiden ebenfalls in 0,1-n. KCl als Lösungsm.), sowie 0,1-n. LiOH; zur Herst. der neutralen Lsgg. dienten die Chloride vom K, Na, Li, Zn, Ba, ferner PbO u. ZnCl₂ in NaOH, außerdem wurde eine in bezug auf Na₂SO₄ 0,5-n., in bezug auf KCl 0,1-n. Lsg. benutzt. In bezug auf Nitrobenzol waren die Lsgg. $4,47 \times 10^{-4}$ oder $4,47 \times 10^{-5}$ -n. Vf. findet, daß die gemessenen Potentiale in sauren Lsgg. mit den nach der Nernstschen Formel berechneten übereinstimmen, wenn man die im Nenner des Logarithmus stehende Konz. durch diejenige ersetzt, die sich nach der Adsorptionsisotherme aus der Konz. des Gesamtvolumens der Lsg. berechnet. In alkal. Lsgg. wurden abnorme Potentialwerte beobachtet, die durch die Annahme erklärt werden, daß das Nitrobenzol durch Aufnahme von W. in eine Säure C₆H₅NO(OH)₂ umgewandelt wird, von der H⁺-Ionen abgespalten werden. Zusatz eines Salzes zu der als Elektrolyt dienenden Säure übt eine aussalzende Wrkg. aus, durch welche die Konz. des Nitrobenzols an der Kathode erhöht wird. Die Red. wird durch die Abscheidung von H⁺-Ionen u. nicht durch vorübergehende Abscheidung von Metallionen bewirkt. (Trans. Faraday Soc. 21. 42–52. 1925. Prag, Univ.) BÖTTGER.

Ralph B. Mason und J. H. Mathews, *Die Zersetzungsspannungen und die Polarisation einiger in wasserfreiem Pyridin gelöster Schwermetallchloride*. Vf. beschreibt seinen App. u. seine Methoden, die von den allgemein üblichen nicht abweichen. Reinstes, wasserfreies u. sauerstofffreies Pyridin wird benutzt zur Lsg. von ZnCl₂, CdCl₂, HgCl₂, PbCl₂, Cu₂Cl₂, CuCl₂ u. HgSO₄. Als Bezugselektroden dienten Hg-Cd-Amalgam in CdCl₂ u. Hg-Zn-Amalgam in ZnCl₂. Die Zersetzungsspannung der oben genannten Salze wurde gemessen, u. zwar die Gesamtzersetzungsspannung, wie die an der Anode u. an der Kathode. — Bei Lsgg. von CdCl₂ u. von ZnCl₂ in Pyridin wurden Werte erhalten, die um wenig von denen in W. erhaltenen abwichen. Die Lsgg. von PbCl₂, HgCl₂ u. Cu₂Cl₂ in Pyridin verhielten sich so, als ob ein Depolarisator für kleine Mengen Chlor vorhanden war. Entsprechend der geringen Löslichkeit u. Leitfähigkeit des CuCl₂ in Pyridin konnten genaue Resultate nicht erhalten werden; die Werte hingen von der Darst. des wasserfreien Salzes ab. — Cu₂Cl₂ dagegen leitete sehr gut, aber infolge der B. einer Verb. an der Anode war die Beobachtung der Polarisation in diesem Falle schwer. (Journ. Physical. Chem. 29. 1379–93. 1925. Madison, Wisconsin Univ.) HAASE.

A. Baird Hastings und Julius Sendroy jr., *Der Einfluß verschiedener Ionenkonzentration auf die scheinbare erste und zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure*. Bei 38° wurde die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei unendlicher Verd. durch Extrapolation zu $4,68 \cdot 10^{-7}$ oder $p_{K_1} = 6,33$ gefunden. Die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten des Bicarbonats γ_1 von der Ionenkonz. wird in dem Bereiche $\mu = 0,01–0,18$ ($\mu =$ Ionenkonz., definiert als $\frac{1}{2} \sum c v^2$; $c =$ mol. Konz. eines Ions, $v =$ Wertigkeit) ausgedrückt durch die Gleichung

$$-\log \gamma_1 = 0,5 \sqrt{\mu}$$

u. die scheinbare erste Dissoziationskonstante durch $p_{K_1} = 6,33 - 0,5 \sqrt{\mu}$. Für die zweite Dissoziationskonstante ergab sich bei 38° der Wert $6,03 \cdot 10^{-11}$ oder $p_{K_2} = 10,22$; der Aktivitätskoeffizient γ_2 folgt für $\mu = 0,02–0,16$ der Gleichung $-\lg \gamma_2 = 1,6 \sqrt{\mu}$ u. die scheinbare zweite Dissoziationskonstante der Gleichung $p_{K_2} = 10,22 - 1,1 \sqrt{\mu}$. — Die Ergebnisse stimmen mit der Theorie über das Verh. starker Elektrolyte in verd. Lsgg. von LEWIS, BRÖNSTED u. DEBYE u. HÜCKEL überein. (Journ. Biol. Chem. 65. 445–55. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

Fritz Paneth, *Über Polonium und Wismut als Zwitterelemente*. Nach Versuchen von **Heinz Benjamin**. Vf. versuchten den Nachweis, daß *Po* ein Zwitterelement ist durch seine anod. u. kathod. Löslichkeit von einer Goldblechelektrode zu bestimmen. Die Best. des gelösten Teils geschah durch Best. der Abnahme der Aktivität. Kathod. löst sich in einer Lsg. von KOH mit fallender Konz. an KOH weniger *Po*. Anod. löst sich mit steigender OH⁻-Konz. weniger *Po*. Nicht nachzuweisen war die Wertigkeit des in Lsg. gegangenen *Po*, da es sich nur um Mengen von Größenordnung 10^{-12} handelt. Es wurde noch versucht, die Zwitternatur des Blei (*ThB*) nachzuweisen, was aber infolge der hohen Löslichkeit von *ThB* in verd. KOH in stromlosem Zustand nicht gelang. *ThC* (*Bi*) zeigt wie *Po* deutlich die Fähigkeit als Zwitterelement aufzutreten. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 572—76. 1925.)

ENSZLIN.

N. Kondyrew und D. Manojew, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Äthylmagnesiumbromid in ätherischen Lösungen*. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 56. 129 bis 140. 1925. — C. 1925. I. 1849.)

BIKERMAN.

A. Serres, *Über einen neuen magnetischen Zustand des Ions Co⁺⁺*. Im Anschluß an die von **THEODORIDÈS, HONDA** u. **ISHIWARA, ISHIWARA, JACKSON** vorgenommenen thermomagnet. Unters. von amorphem Kobaltsulfat hat Vf. neue Messungen angestellt. Das Kobalt war auf elektrolyt. Wege im wasserfreien Sulfat mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ bestimmt worden, während die magnet. Messungen nach dem Anziehungsverf. in einem nicht homogenen Feld erfolgten, u. zwar an 2 Proben, die mit einigen Monaten Zwischenraum angefertigt waren. Es sind dabei folgende Werte erzielt worden, aus denen hervorgeht, daß das Ion *Co⁺⁺* mit 26 Magnetonen in einem neuen Zustand vorkommt:

	Konstante von CURIE	Konstante von CURIE Mol.	Anzahl der Magnetonen	CURIE-Punkt
				0
1. Probe	0,022 17	3,437	26,06	—50,9
2. Probe	0,022 02	3,414	25,98	—44,9

(C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 714—15. 1925.)

KALPERS.

H. Forestier und G. Chaudron, *Magnetische Umwandlungspunkte im System Eisenssesquioxid-Magnesiumoxyd*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1264; C. 1925. II. 1504.) Bei Fällen gemischter Lsgg. von $MgCl_2$ u. $FeCl_3$ mittels NaOH entstehen nicht magnet. Ndd., nach einem mehrstd. Erhitzen oberhalb 400° erlangen sie magnet. Eigenschaften u. können dann zur Best. der magnet. u. dilatometr. Anomalien benutzt werden. Die beiden Anomalien werden bei gleichen Temp. beobachtet u. zwar liegt der Umwandlungspunkt, so lange die molare Fe_2O_3 -Konz. unter 50% bleibt, bei 310°, steigt zwischen 50 u. 56% Fe_2O_3 auf 400° u. ändert sich bei weiterer Fe_2O_3 -Anreicherung nicht mehr. Zwischen 56 u. 100% Fe_2O_3 ist auch der Umwandlungspunkt des Ferrioxys bei 675° merkbar. Im ersten Teil (bis 50% Fe_2O_3) liegt ein Gemisch aus MgO u. *Magnesiumferrit*, $MgO \cdot Fe_2O_3$, vor, im zweiten eine feste Lsg. von Fe_2O_3 im *Magnesiumferrit*, im dritten eine Mischung der festen Lsg. mit Fe_2O_3 . Das *Magnesiumferrit* schm. bei 1700° u. ist unterhalb des F. stabil. — Nach derselben Methode wurden *Ferrite* von *Ni* (Umwandlungspunkt bei 590°), von *Ca* u. *Cd* nachgewiesen; die beiden letzteren verlieren (irreversibel) ihre magnet. Eigenschaften bei 700 bzw. 400°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 509—11. 1925.)

BIKERMAN.

F. Zwicky, *Zur Theorie der spezifischen Wärme von Elektrolyten*. Vorl. Mitt. Nichtionogene Lsgg. weisen eine Verkleinerung der spezif. Wärme bei Vermehrung der Zahl der Freiheitsgrade nicht auf im Gegensatz zu Elektrolytlsgg., deren spezif. Wärmen außerordentlich kleine Werte sind. Die Erklärung dieses Verh. wird vom Vf. unter Berücksichtigung der elektr. Kräfte, welche von den Ionen auf die

Wassermoleküle ausgeübt werden, gegeben. Diese Kräfte u. die spezif. Wärme von Elektrolyten lassen sich berechnen. (Physikal. Ztschr. 26. 664—65. 1925. Zürich.)

HAASE.

J. Coops und P. E. Verkade, *Calorimetrische Untersuchungen*. IX. Die Verbrennungswärme von *d*-, *l*- und *meso*-Weinsäure, Traubensäure und einer Anzahl ihrer Derivate. (VIII. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 206; C. 1925. II. 584.) Die in der folgenden Arbeit gegebenen Daten werden später ausführlicher theoret. behandelt werden, wenn alle therm. Hilfsdaten vorliegen. Die verschiedenen Arten der Verbrennungsweise sind in Mitt. VIII (l. c.) diskutiert worden. Temp.-Steigerung stets von 19,5—21°; die Wärmekapazität der Verbrennungsprodd. wird bei der Berechnung des Wasserwertes berücksichtigt. — Resultate: *d*-Weinsäure. F. 170°. Die aus wss. Aceton umkrystallisierte Säure hat eine zu hohe Verbrennungswärme u. eigenen Geruch (Komplexverb.?), die Vff. weiter untersuchen). 1840,8 cal., pro g (in Luft gewogen). Säure verträgt längeres Trocknen bei 100° ohne Spur von Anhydridbildung. — *Traubensäure* (Herst. über K-Biracemat, Ba-Racemat) 1826,8 cal. — *meso*-Weinsäure (aus Ba-Salz). F. 140°; der kleinste Überschuß von H₂SO₄ beim Umkrystallisieren erniedrigt das Äquival.-Gew. 1844,9 cal pro g. — Die Mol.-Verbrennungswärmen werden nach SCHOORL (Chem. Weekblad 22. 156; C. 1925. II. 96) aufs Vac. reduziert. Die früheren Angaben für diese drei Säuren verdienen wenig Vertrauen. — *Ammoniumbitartrat*: 2050,5 cal pro g. — *Ammoniumbiresorat*: 2037,4 cal. — *Ammoniumbimesorat*: F. 167°, 2047,5 cal. — *Methylammonium-d-bitartrat*: F. 170° (Zers.); 2808,7 cal. — *Methylammoniumbiracemat*: 2798,2 cal. — *Methylammoniummesobitartrat*: F. ca. 75°, zu hygroskop. für die Verbrennung, auch die beiden anderen Daten sind nicht so sicher wie die übrigen. — *Äthylammonium-d-bitartrat*: 3413,2 cal. — *Äthylammoniumbiracemat*: 3401,4 cal. Das Salz der *meso*-Weinsäure war nicht krystallin. zu erhalten. — *Anilin-d-bitartrat*: F. 170—177°, 4442,6 cal. — *Anilinbiracemat*: F. 179—180°; 4434,4 cal. Das Salz der *meso*-Weinsäure ist zu zers. — *Benzylammoniumbiracemat*: F. 181—182°; 4785,3 cal. — *Benzylammoniummesobitartrat*: F. 160°, 4791,7 cal. — *Benzylammonium-d-bitartrat*: ist nicht zu trocken, da B. von Imid eintritt. — *d-Tartramid*: F. 208,5—209°; 2889,4 cal. — *meso-Tartramid*: F. 187—187,5°, 2885,1 cal. — *d-Weinsäure-di-äthylamid*: F. 215—215,5°; 5213,3 cal. — *Traubensäure-di-äthylamid*: F. 183—184°; 5214,3 cal. — *meso-Weinsäure-di-äthylamid*: F. 170,5—171°; 5219,4 cal.

Die *Racemisierungswärme* der *d*-Weinsäure ist 2,1 kcal pro Mol., der Unterschied in der Verbrennungswärme der *d*- u. der *meso*-Weinsäure ist 0,6 kcal (Un-sicherheit je ± 0,1 kcal). Daß die feste *d*- u. die *d,l*-Säure verschiedenen Energieinhalt haben, ist schon von BERTHELOT u. JUNGFLIEß (Ann. de Physique [5] 4. 148 [1875]) aus Lösungswärmen abgeleitet, ihr Wert u. der anderer Forscher stimmt gut mit dem Befund der Vff. überein. Sowohl im krystallin. Zustand wie in verd. wss. Lsgg. hat die *s.*, intramolekular inaktive Säure einen größeren Energieinhalt als das *a.*, opt.-akt. Isomere. BERNER untersuchte *d*- u. *meso*-Dimethyltartrat (Norsk Kem. Tidsskr. 16. 97; C. 1919. III. 777) u. fand, auf die moderne Basis umgerechnet, den Unterschied + 2,6 ± 0,4 kcal pro Mol., während bei *i*-Hydrobenzoin u. Hydrobenzoin die Verhältnisse so liegen, daß das *a.* *i*-Hydrobenzoin einen um 4,5 kcal kleineren Energieinhalt besitzt als das *symm.* Hydrobenzoin. Auch bei diesen Stoffen sind die Differenzen zwischen den Verbrennungs- u. Lösungswärmen ähnlich. Zur weiteren theoret. Verwertung der Daten fehlt noch Material.

Die „Stobmannsche Regel“, daß die Säure mit der größeren Verbrennungswärme auch die größere *K* besitzt, gilt oft, aber nicht ausnahmslos (vgl. ROTH u. OESTLING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 310; C. 1913. I. 1112). Für *d*-Weinsäure ist $K = 9,7 \cdot 10^{-4}$, für *meso*-Weinsäure $6,5 \cdot 10^{-4}$ (COOPS), obwohl letztere die

größere Verbrennungswärme besitzt. — Für den Ersatz von H durch OH wird eine Erniedrigung der Verbrennungswärme um etwa 40 kcal abgeleitet; die Verbrennungswärme kann nicht als eine additive Größe aus verschiedenen Gruppenwerten betrachtet werden. — Alle d-Bitartrate haben eine um ca. 2,1 (\pm 0,2) kcal höhere Verbrennungswärme als die Biracetate; letztere sind also, wie die Traubensäure selbst, bei ca. 20° rac. Verb. In den 4 untersuchten Fällen findet die B. der rac. Verb. aus den beiden a. Komponenten in derselben oder in ähnlicher Weise statt, obwohl die Ammonsalze in k. W. swl. sind, während die anderen Verb. ll. sind. Bei der Unters. mit X-Strahlen fand ASTBURY (Proc. Royal. Soc. London. Serie A. 102. 506. 104. 219; C. 1924. I. 162. 163) für die wasserfreien Säuren keinen Unterschied. — Die d-Salze haben eine um etwa 0,5 kcal größere Verbrennungswärme als die m-Salze, während die Differenz bei den Säuren in der umgekehrten Richtung geht. Vielleicht sind die meso-Bitartrate rac. u. die Racemisierungswärme bewirkt die Umkehrung des Vorzeichens. Bei den Diäthylamiden ist das Deriv. der rac. Säure sicher rac.; die Verbrennungswärmen der d- u. der d,l-Verb. sind gleich. Das meso-Isomere hat eine um 1,2 kcal größere Verbrennungswärme als das d-Isomere (vgl. die Hydrobenzoin.) — Die Diamide u. die Diäthylamide sind in W. zl., in sd. absol. A. sind die ersten wl., die zweiten l. Die Stohmannsche Regel, daß das Isomere mit dem tieferen F. die größere Verbrennungswärme besitzt, gilt bei den hier untersuchten Verb. nur in 2 von 4 Fällen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 983—1011. 1925. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. ROTI.

A. Miethe und H. Stammreich, *Über den Verlauf der Destillation von Amalgamen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 368; C. 1925. I. 729.) Gemeinsam mit Krause wurde der Destillationsverlauf bei Amalgamen vom Pb, Bi, Zn, Cd u. Na, die 1 g dieser Metalle auf 100, 500, 2000, 5000 oder 10000 g Hg enthielten, untersucht, wobei besondere Maßnahmen zur vollständigen Beseitigung des Spritzens durch die Anwendung von App. mit weiten Ausströmungsöffnungen u. Tropfenfängern, die den Dampfstrahl, ohne ihn zu drosseln, im rechten Winkel ablenkten, getroffen waren. Das Erhitzen erfolgte im elektr. Ofen derart, daß dessen Wänden diejenigen des Siedegeßes nirgends berührten u. die Verdampfung nur an der Oberfläche des Hg erfolgte, wodurch das Stoßen vermieden wurde. Die Unters. des Destillationsrückstandes ergab, daß in allen Fällen das Fremdmittel sich in Rückstand konzentrierte. Nur beim Cd treten in einigen Fällen Verluste ein, welche die Grenze des Analysenfehlers ($\frac{1}{2}$ bis 1%) übersteigen. Die Mengen des Fremdmittels, die entsprechend seinem Dampfdruck bei der statthabenden Siedetemperatur (unter Berücksichtigung der durch das Hg verursachten Dampfdruckerniedrigung) in das Destillat übergehen, bleiben unterhalb der analyt. erfassbaren Grenzen. Die Verss. beweisen ferner, daß von den untersuchten u. wahrscheinlich von allen Metallen kein Amalgam existiert, das einen dem reinen Hg nahestehenden Dampfdruck hat. Zu den von RIESENFELD u. HAASE einerseits, von TIEDE, SCHLEEDE u. GOLDSCHMIDT andererseits (Naturwissenschaften 13. 745; C. 1925. II. 1730) erhaltenen Versuchsergebnissen wird bemerkt, daß sich die ersteren zwanglos in der Weise erklären, daß bei jeder Dest. ein kleiner Teil des Amalgams, ohne den dampfförmigen Zustand zu durchlaufen, in die Vorlage gelangte, daß also ein mechan. Effekt vorliegt, für den die benutzte Apparatur verantwortlich ist, u. daß es den Vf. nicht gelungen ist, bei Wiederholung der Tiedeschen Verss. durch eine Hochvakuumdest. (Druck 0,01 mm) aus dem gereinigten Hg noch Au abzuscheiden. Ferner wird bewiesen, daß, wenn überhaupt kolloidale Lsgg. von Au in Hg existieren, deren Existenz ohne Einfluß auf den beschriebenen Destillationsvorgang ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 263—69. 1925. Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

BÖTTGER.

John H. Perry und D. C. Bardwell, *Die Dampfdrucke von festem und flüssigem Cyan*. Cyan wurde durch Erhitzen von Hg(CN)₂ auf 400° im Vakuum dargestellt, über P₂O₅ geleitet u. in einem Gefäß, das in fl. Luft getaucht war, kondensiert. Geringe Mengen nicht kondensierbares Gas, wahrscheinlich N₂, wurden abgepumpt. Das Cyan wurde geschm. u. wieder erstarrt, das Gas wurde wieder abgepumpt, bis der Gasdruck während der Kühlung den Dampfdruck des festen Cyans nicht mehr überschritt. Bei -89° blieb noch ein geringer Überdruck von einigen cm, da dieses Gas in fl. Luft kondensierbar war, war es CO₂, das durch Verunreinigung des Hg(CN)₂ durch Carbonat beim Erhitzen frei geworden war. Zur Trennung des Cyans vom CO₂ wurde das feste Cyan bei -88 bis -12° fraktioniert, bis der Gasdruck gleich dem Dampfdruck des Cyans war. Die Temp. wurde mit einem Pt-Widerstandsthermometer gemessen. Die Dampfdruckmessungen der festen Phase wurden zwischen -93° u. dem Tripelpunkt u. zwischen diesem u. -7° für die fl. Phase ausgeführt. Für festes Cyan wurde folgende Dampfdruckgleichung erhalten: $\log P_{mm} = - (1645,122/T) + 9,65530$, für fl. Cyan ist $\log P_{mm} = (-1818,554/T) - 5,0813 \log T + 22,30083$. Die latente Sublimationswärme ergibt sich nach der Clapeyronschen Gleichung zu 7750 cal pro Mol. Der n. Kp. wurde zu -21,17° berechnet. Die latente Verdampfungswärme wird durch die Gleichung: L (cal pro g Mol) = $8331 - 10,133 T$ wiedergegeben, am n. Kp. beträgt sie 5778 am F. 5846 cal pro g Mol. Aus den Dampfdruckgleichungen ergibt sich der Tripelpunkt bei -27,90° bei einem Dampfdruck von 552,2 mm. Am Tripelpunkt beträgt die latente Schmelzwärme des Cyans 1904 cal pro g-Mol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2629-32. 1925. Washington [D. C.] Bureau of Mines.)

JOSEPHY.

Sasi Bhushan Mali, *Die Ursache der Änderung physikalischer Eigenschaften von stark getrockneten Flüssigkeiten und der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Trocknens*. Der Dampfdruck aller Fll. wird durch Trocknung vermindert. Mittels eines näher angegebenen App. mißt Vf. die Drucke von bei verschiedener Temp. getrockneten C₃H₆, C₄H₈, CH₄, CS₂ u. CCl₄. Demnach legt starke Trocknung nicht nur die inneren Bedingungen der Fll. fest, sondern verschiebt auch das innere Gleichgewicht. Durch Temperatursteigerung läßt sich die Trocknung von Fll. beschleunigen. Die beobachtete Änderung des Brechungsindex durch starke Trocknung bei C₃H₆ läßt erwarten, daß die anderen Stoffe sich ebenso verhalten. Vf. nimmt an, daß die Pseudoform in den Fll., deren Anwesenheit die Erniedrigung des Dampfdrucks u. die Änderung der Oberflächenspannung bedingt, sich nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes unter Absorption von Wärme bildet, weil die Geschwindigkeit der Erzeugung dieser Form durch Temperatursteigerung beschleunigt wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 150-56. 1925. Dacca, Indien, Univ.)

ULMANN.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. V. Slater, *Peptisation*. Vf. führt die von verschiedenen Autoren angegebenen Definitionen des Wortes „Peptisation“ an u. entscheidet sich schließlich für die von GRAHAM (Proc. Roy. Soc. London [1864]): „Wahre Peptisation ist die Umwandlung eines Geles in ein Sol durch Hinzufügen einer kleinen Menge eines Peptisators“. — Die Arbeiten zahlreicher Autoren über dieses Gebiet werden besprochen. Peptisation bedingt eine Rk. zwischen dem Kolloid u. dem Peptisator. Vf. ist der Ansicht SVEDBERGS, daß durch Peptisation der Dispersitätsgrad nicht geändert wird, sondern nur die Zwischenräume zwischen den einzelnen Teilchen vergrößert werden. Daher kann eine Substanz nur dann peptisiert werden, wenn ihre Teilchen kolloide Dimensionen nicht übersteigen. Vergrößerte elektr. Ladung u. geringe Oberflächenspannung genügen nicht, um Peptisation zu erzeugen. Es

müssen äußere Kräfte (Lösungsdruck des Peptisators) dazu kommen. Gute Peptisatoren sind Ionen von geringer elektr. Ladung, die dasselbe Vorzeichen hat wie das Kolloid, in Verb. mit Ionen von geringer Koagulationskraft. Vor allem muß der Peptisator einen hohen Lsgs.-Druck haben. Im allgemeinen werden Substanzen, die in hohen Konz. mit dem Kolloid. l. Verb. geben, in niedrigen Konz. gute Peptisatoren sein. (Jour. Soc. Chem. Ind. 44. T 409—506. 1925. LASCH.

P. P. von Weimarn, *Einige Grundregeln der Theorie des Verfassers über den dispersoiden (kolloiden) Zustand.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 237. 265. 36. Erg.-Bd. 103; C. 1925. II. 271. 529. 641.) Alle Eigenschaften, welche man früher als für den kolloiden Zustand spezif. angesehen hat, können an jedem festen Körper, dessen Verteilung allmählich fortschreitet, auftreten. — Jeder feste Körper muß, unabhängig von seinen Eigenschaften, beim Lösen ein kolloides Stadium passieren; ebenso geht jeder Körper vor der Krystallisation durch ein kolloides Stadium der Krystallisation. — Die Dauer dieses Stadiums kann sehr kurz sein, aber auch Jahrzehnte dauern. — Für jeden festen Körper lassen sich Bedingungen finden, bei denen sich Molekülkomplexe von kolloiden Dimensionen bilden. — In Medien, in denen die Substanz schwer l. ist, entstehen leicht kolloide Lsgg. von geringer Konz. u. ziemlicher Stabilität. Zur Darst. kolloider Lsgg. von hoher Konz. müssen bestimmte Dispersionsmittel (Mischung von W. u. Alkoholen der Fettreihe) gewählt u. bestimmte Tempp. eingehalten werden. — Jede Substanz kann als dispersoider Nd. erhalten werden, wenn die Rk. in einem Medium vor sich geht, in dem die Substanz ll. ist. — Die Teilchen einer kolloiden Lsg. sind je nach der Darst. entweder isolierte Ultramikrokrystalle oder Ultramikroaggregate von Ultramikrokrystallen. Sie können je nach der Darst. verschiedene Form haben. — Auch die chem. Zus. der dispersen Phase ändert sich mit dem Zustand des Systems. Größe der Oberflächenschicht u. der Ultramikrokrystalle, Konz. des Dispergators haben einen Einfluß, so daß man überhaupt nicht von konst. Zus. der dispersen Phase sprechen kann. — Jede Substanz kann durch genügend rasche Abkühlung ihrer Lsg. als hochdisperses Gel oder Glas erhalten werden, das durch Erwärmen wieder in die ursprüngliche Lsg. übergeht. — Nach Ansicht des Vfs. hat die Materie vektorielle Struktur u. ist mit vektoriellen Kräften ausgestattet. Einen absolut amorphen Zustand gibt es in der Natur nicht. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. Serie A. 7. 409—22. 1924. Sep.) LASCH.

Wilfred W. Barkas, *Über die Verteilung der Teilchen in kolloidalen Suspensionen.* Vf. vergleicht die Teilchengröße in kolloidalen Suspensionen, wie sie sich aus der von E. TALBOT (Philos. Magazine [6] 30. 459 [1915] einerseits, u. von PORTER u. HEDGES (Philos. Magazine [6] 44. 641; C. 1922. I. 1255) andererseits aufgestellten Formel ergibt, mit den experimentell an kolloidalen Lsgg. von Cu u. Ag ermittelten Werten. Im Fall des Cu ergab sich eine Teilchengröße, die mit der aus der ersten, aus der Theorie des Zentrifugierens abgeleiteten Formel übereinstimmt, im Fall des Ag waren die Teilchen größer als ihre berechneten Werte. Lsgg. von Gummigutt gestatteten keine hinreichend genaue Beobachtung. (Trans. Faraday Soc. 21. 66—79. 1925.) BÖTTGER.

Sven Odén, *Über Fällungen.* III. (II. vgl. Arkiv för Kemi, Min och Geol. 7. No. 26; C. 1920. III. 705.) Bei der Entstehung einer Fällung unterscheidet Vf. 5 Stadien: 1. Keimbildung, d. h. Zusammenlagerung von Ionen zu größeren Komplexen; 2. Wachsen der Keime zu Primärpartikeln, wobei alles ausfällbare Material aus der Lsg. bis zur Erreichung der Sättigungskonz. verschwindet; 3. reversible Anlagerung der Primärpartikeln zum Koagulat; 4. Umwandlung des Koagulats zu irreversiblen Sekundärpartikeln, aus denen die Krystallindividuen oder amorphen Flocken hervorgehen; 5. Reifung der Krystalle, d. h. Umbildung der ursprünglich gebildeten Krystalle u. ihr Wachstum. — Die B. der Keime studiert

Vf. an der Rk. $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SrSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ durch Messung der jeweiligen Leitfähigkeit der Lsg. Er kommt zu dem Schluß, daß zwischen den Konz. der reagierenden Ionen c_1 u. c_2 u. der Gesamtzahl der Keime die Beziehung $n = \text{const.} \times (c_1 \cdot c_2)^\alpha$ besteht, wo $\alpha > 3$ u. abhängig von der Ionenanzahl ist, die die Einheitszelle bilden. Hieraus folgt eine Bestätigung der von Weimarnschen Ansicht (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 3. 282 [1908]) über das Verhältnis von Partikelgröße zu Konz. der reagierenden Stoffe. — Das Wachstum der Keime zu Primärpartikeln (Stadium 2) wird als Diffusions- oder Adhäsionsvorgang gedeutet, u. es wird gezeigt, daß durch gewisse Zusätze (Spur von Na-Citrat bei der B. von SrSO_4) das Wachsen der Keime verlangsamt wird. Der Wachstumsprozeß läßt sich durch die Gleichung $-dc/dt = D/\delta \times O_t(c_t - c_\infty)$ darstellen, worin D der Diffusionskoeffizient, δ die Dicke der Adhäsionsschicht, O_t die Gesamtoberfläche der Primärpartikeln u. c_t die Konz. zur Zeit t sind; c_∞ ist die Sättigungskonz. Bei Abschluß des Wachstums ist $c_t = c_\infty$. Die Größe dieser Primärpartikeln schwankt zwischen einigen $m\mu$ u. 1μ . Bei Nichtzustandekommen der folgenden Stadien bilden die Primärpartikeln trübe Suspensionen oder kolloide Lsgg. — Mit Hilfe der automat. Wage (l. c.), an der Verbesserungen, über die hier berichtet wird, angebracht sind, werden für einige Fällungen (AgCl , BaCO_3 , PbSO_4 , Sb_2S_3 , BaSO_4) die Verteilungskurven der Partikel nach ihren Radien bestimmt. — Die reversible Anhäufung der Primärpartikeln (3. Stadium) — das ist die sichtbare Fällung — ist prinzipiell ident. mit dem Koagulationsprozeß u. ist abhängig von der Größe der elektr. Ladung der Partikeln. Unterhalb einer gewissen Grenze der Ladung tritt Aggregation ein; die Geschwindigkeit dieses Vorganges u. die entstehenden Teilchen sind desto größer, je kleiner die Teilladung der Primärpartikeln ist. Bei einer Ladung von der Größe 0 entsteht ein gelartiger Nd. — Bei dem irreversiblen Übergang der Primärpartikeln in Sekundärpartikeln treten die mit Hydratationswasser bedeckten Oberflächen der Teilchen in direkten Kontakt mit anderen. — Der Reifungsprozeß (5. Stadium) besteht im Wachsen der größeren Krystalle auf Kosten der kleineren, infolge der größeren Löslichkeit dieser. Insbesondere ist der Verlauf der Rekrystallisation abhängig von dem Größenunterschied der Sekundärpartikeln. Am Beispiel der CaCO_3 -Fällung in verd. Lsg. wird gezeigt, wie die Sedimentationsgeschwindigkeit von der Mischungsgeschwindigkeit (damit auch von dem Größenunterschied der Partikeln) bestimmt wird. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. No. 23. 1—38. 1925.) HANTKE.

A. Gutbier, Theo Kautter und Rolf Gentner, *Zur Kenntnis des kolloiden Wismuts.* (Vgl. GUTBIER u. KAUTTER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 166; C. 1925. II. 1511.) Vf. behandeln Systeme von *kolloidem Bi*, welche unter Verwendung von 3,5% ig. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Glycerin-Lsg., 2,5 n-NaOH u. 38,6% ig. Formaldehydlsg. gewonnen werden. Einigermaßen befriedigende Red. wird erst beim Erwärmen des Gemisches erzielt, doch bleibt die Ausbeute infolge der ziemlich verwickelten Rk.-Verhältnisse verhältnismäßig gering. Die in überwiegend wss. Medium hergestellten Lsgg. sind stahlblau u. so unbeständig, daß sie nicht durch Dialyse gereinigt werden können. Die über den ausgeflockten Bi stehenden Fll. erscheinen gefärbt durch die bei den Nebenrk. aus Formaldehyd u. NaOH gebildeten molekuldispersen Systeme. Wird die Rk. in Ggw. von Schutzmitteln vorgenommen, Vf. beschreiben Verss. mit *Agar-Agar*, *Semen Psyllii* u. *Gummi arabicum*, so erhält man Präparate von günstigerem Dispersitätsgrad, also von größerer Haltbarkeit. Dieselben sind rein in Durchsicht dunkelbraun, in Aufsicht schwarz. Die nicht dialysierten Systeme, unter Ausschluß von Luft aufbewahrt, neigen in sehr ausgesprochenem Maße zur Zweischichtenbildung, welche zur langsamen Ausflockung führt. An der Luft aufbewahrt werden die Fll. von der Oberfläche aus langsam heller u. nach längerer Zeit vollkommen farblos. Vf. fassen diese Erscheinung,

welche früher schon bei aus saurer Lsg. entstehenden Systemen beobachtet wurde, als Reoxydation des kolloiddispersen Bi zu Bi(III)-oxyd bzw. -hydroxyd auf. Zugabe von Reduktionsmitteln liefert kolloides Bi zurück. Es gelingt weitergehende Reoxydation durch Dialyse unter fl. Paraffin oder unter Öl auszuschließen. Die dialysierten Systeme sind in jeder Beziehung beständiger. Im Coehnschen App. wandern sie zur Anode. Die Präparate lassen sich auf dem Wasserbade zu Sirupkonsistenz eindampfen u. halten sich in diesem Zustande unter Ausschluß von Luft jahrelang. Durch warmes W. lassen sie sich leicht u. vollständig zu sekundären Systemen zerteilen, die in allen Eigenschaften den primären Lsgg. entsprechen. — Durch ein besonderes Verf., welches vergleichende Bestst. von Bi-Ionen neben kolloidem Bi gestattet, gelingt es Vff., die Reoxydationserscheinungen sowohl an bas. als auch an sauer u. neutral reagierenden kolloiden Lsgg. messend zu verfolgen. Gegen Luft geschützte, nach obigem Verf. hergestellte kolloide Lsgg. erleiden innerhalb fünf Tagen keine analyt. nachweisbare Reoxydation. In bas. oder sauer reagierenden Systemen ist die Reoxydation um so bedeutender, je höher die $[\text{OH}^-]$ oder $[\text{H}^+]$ der Fl. ist. Neutral reagierende Präparate zeigen die geringste Reoxydation. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 167—80. 1925.) ULMANN.

A. Gutbier und Berta Ottenstein, *Zur Kenntnis des kolloiden Tellurs.* (Vgl. vorst. Ref. u. Kolloid-Ztschr. 33. 334; C. 1924. I. 1328.) Vff. behandeln Systeme von *kolloidem Te*, welche durch Red. von Tellursäure (1 g in 500 W.) mit Traubenzucker (2,6 g) in Ggw. von NH_3 erhalten werden. Die Lösungen wurden auf dem Wasserbade eingengt, filtriert u. dialysiert. Analyt. Unters., teilweise nach besonderer Methode unter Verwendung von Knochenkohle, welche die kolloiddisperse Phase vollständig adsorbiert, zeigte, daß die Systeme neben kolloidem Te immer noch unveränderten Traubenzucker u. bei bestimmten Bedingungen auch H_2TeO_3 enthalten. Die gereinigten Systeme sind je nach ihrem Gehalt an Te gelblichbraun bis tief dunkelbraun u. zeichnen sich durch auffallend große Beständigkeit gegen Temperaturveränderungen aus. Einfrieren zerstört die Systeme nicht. Aufkochen ergibt keine sichtbare Veränderung, erst beim Abkühlen scheidet sich irreversibles Te aus. Einengen auf dem Wasserbade ergibt nicht vollkommen reversible Präparate, dagegen sind die Rückstände, welche aus dialysierten Fl. bei 30° nicht überschreitenden Temp. in Form schwarzbrauner, glänzender Lamellen gewonnen werden, in W. von Zimmertemp. quantitativ wieder zerteilbar. Im Coehnschen App. wandert die disperse Phase zur Anode. Ultramkr. Unters. ergab ausgesprochen polydispersen Charakter, Tyndalleffekt u. lebhafte Brownsche Bewegung wurde an allen Präparaten festgestellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 223—29. 1925. Jena, Univ.) ULMANN.

A. Gutbier und Edith Leutheusser, *Kolloides Rhodium.* (Vgl. vorst. Ref. u. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 67; C. 1923. III. 624.) Vff. behandeln Systeme von *kolloidem Rh*, welche durch Red. von Natriumhexachlororhodat, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$. $12 \text{H}_2\text{O}$ durch Hydrazinhydratlsg. verschiedener Konz. bei Wasserbadtemp. erhalten werden. Die tief dunklen Fl. erwiesen sich als so unbeständig, daß mit schützenden Komponenten gearbeitet werden mußte; am besten bewährte sich *Gummi arabicum*. Es ist günstig die Lsgg. vor dem Zusammenmischen auf ca. 90° zu erwärmen u. dieselben möglichst in einem Zuge zusammenzugeben. Die Konz. des Reduktionsmittels kann in weiten Grenzen schwanken. Erhitzen zum Sd. zerstört die Systeme schnell, gereinigt sind sie dagegen nicht so empfindlich. Es ist zweckmäßig, sogleich nach der Red. zu dialysieren, die gereinigten dunkelbraunen Lsgg. sind monatelang haltbar. Sie weisen das Tyndallphänomen auf, zeigen unter dem Ultramikroskop lebhafte BROWNSCHE Bewegung und lassen in geeigneter Verd. ausgesprochen polydispersen Charakter erkennen. Im Coehnschen App. wandert die kolloiddisperse Phase zur Anode. Elektrolyten gegenüber erweisen sich die Prä-

parate als überraschend widerstandsfähig. Durch Eindunsten auf dem Wasserbade sind vollkommen wiederzerteilbare Rückstände nicht zu erhalten, wohl aber ergeben Eintrocknen der gereinigten Fll. in Luftleere über konz. H_2SO_4 reversible feste Präparate. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 181—90. 1925. Jena, Univ.) ULMANN.

A. Boutaric und G. Perreau, *Einfluß einiger stabiler Kolloide auf die Ausflockung der Sole und der Suspensionen.* (Vgl. Rev. gén. des Colloïdes 3. 129; C. 1925. II. 1511.) *Arab. Gummi* in geringer Menge sensibilisiert As_2S_3 -Hydrosol gegen HCl u. KCl , in größeren Konz. schützt es, schützt es gegen $BaCl_2$ u. $AlCl_3$ bei allen Konz., schützt Gummigutt- u. Mastixemulsionen in allen Fällen. Ähnlich wirkt *Dextrin*. Die isoelekt. *Gelatine* in geringen Mengen sensibilisiert hydrophobe Sole, in größeren schützt sie, in noch größeren flockt sie aus, in noch größeren sensibilisiert sie wieder. *Albumin* u. *Casein* sensibilisieren As_2S_3 -Sol u. koagulieren es schließlich; sie sensibilisieren Gummigutt- u. Mastixemulsionen nur bei kleineren Zusätzen, üben dagegen in stärkeren Konz. Schutzwirkg. aus. *Stärke* beschleunigt die Koagulation in allen Fällen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 511—13. 1925.) BIKERMAN.

N. R. Dhar, *Einfluß der Adsorption auf die Farbe von Solen und Fällungen.* Die allgemeine Anschauung, daß die Farbe eines Solen von der Teilchengröße abhängig ist, erscheint nach Verss. des Vf. als nicht ganz allgemein gültig zu sein. Vf. untersuchte MnO_2 -Sol, welches negativ geladen ist u. eine tiefbraune bis schwarze Farbe hat. Nach Zusatz von wenig $FeCl_3$ wird das Sol umgeladen, es kann nunmehr 8 Tage dialysiert werden, ohne daß es die nunmehr rötliche Farbe verliert. Auch das koagulierte Sol behält diese Farbe bei, während die überstehende Lsg. farblos bleibt. Bei Auflösung des Nd. läßt sich Fe nachweisen. Wurde MnO_2 in Ggw. von $AgNO_3$, $Bi(NO_3)_3$, $HgCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ u. $Tb(NO_3)_3$ gefällt, so war der Nd. schwarz, wurde die Fällung in Ggw. von $Ba(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ usw. vorgenommen, war er weiß, bei $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ausgesprochen rötlich, bei $AuCl_3$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $Al(NO_3)_3$, $UO_2(NO_3)_2$, H_2PtCl_6 rotbraun, bei $CdSO_4$ gelbbraun, bei $SnCl_4$ grau, bei $CuSO_4$ braunschwarz. In gleicher u. ähnlicher Weise untersuchte Vf. $Su(OH)_3$ -Sol, $Fe(OH)_3$ Sol, $Cr(OH)_3$ -Sol, $Ni(OH)_2$ -Sol u. $Cu(OH)_2$ -Sol. Ferner stellte er einige Betrachtungen über die Blaufärbung von *Stärke*, *Dextrin*, *Lanthanacetat* usw. durch *Jod* an. (Journ. Physical Chem. 29. 1394—99. 1925. Univ. Allahabad.) HAASE.

W. A. Patrick und E. H. Barclay, *Das Verhalten von Silicagel gegenüber einigen Alkalien und Salzen in wäßriger Lösung.* Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei den früheren Verss. des Vfs. (Vgl. Journ. Physical Chem. 29. 601. 1031; C. 1925. II. 712. 1735.) Er untersuchte in dieser Arbeit die Adsorption von Alkalien, wie $NaOH$, KOH usw., an *Silicagel*, besonders aber die Verdrängung der „adsorbierten“ Na-Ionen durch Ag , Cu u. Fe -Ionen. Es zeigte sich, daß die Verdrängung mit dem Freundlichsehen Absorptionsgesetz vereinbar war. Im Folgenden schlägt Vf. eine Klassifizierung der Ab- oder Adsorptionsvorgänge vor: 1. die chem. Adsorption, 2. die Adsorption der molekularen Schichten, 3. die kapillare Adsorption. Er begründet kurz an Hand von Beispielen diese Dreiteilung. (Journ. Physical Chem. 29. 1400—05. 1925. Chem. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) HAASE.

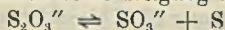
J. H. Perry, *Die Adsorption einiger Dämpfe durch Aluminiumhydroxyd-Gel.* Es wird die Darst. des $Al(OH)_3$ -Sols beschrieben, daß zu den Adsorptionsverss. dienen sollte. Vf. untersuchte die Adsorption von CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , *Äthylenchlorid*, *Äthylformiat*, *Äthylmethylketon*, *Methylacetat*, CS_2 , *Hexan* u. *Toluol* an $Al(OH)_3$ -Gelen. Die Adsorptionskurven verliefen mehr oder weniger steil, jedoch schwankten sie nur gering innerhalb der angewandten Substanzen. Bei 10 g angewandtem Gel. betragen die Sättigungswerte 2,5—3,8 g. (Journ. Physical Chem. 29. 1462—68. 1925. Cryogenic Lab., Bureau of Mines, Dept. of Commerce.) HAASE.

Vitalius Chlopin und **A. Balandin**, *Über die Adsorption des Bariumchlorids durch das kolloidale Mangansuperoxydhydrat in wässrigen Lösungen.* Das zu den Verss. dienende kolloidale $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Zusatz von gel. MnCl_2 zu der nicht ganz bis zum Sieden erhitzten Lsg. der berechneten Menge KMnO_4 gemäß der Gleichung: $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ als rotbrauner Nd. erhalten. Es wurde bei etwa 16° mit Lsgg. von BaCl_2 geschüttelt, die wechselnde Mengen dieses Salzes enthielten, u. die Menge BaCl_2 wurde ermittelt, die nach dem Filtrieren in der nunmehr sauer reagierenden Lsg. noch enthalten waren. Dabei zeigte sich, daß der Adsorptionskoeffizient des BaCl_2 mit der Zunahme der gesamten sich in Lsg. befindenden Menge BaCl_2 abnimmt. Die durch den Vers. erhaltene Adsorptionsisotherme läßt sich nicht durch die Freundlichsche Formel ausdrücken, woraus folgt, daß keine reine Adsorption stattfindet, sondern daß neben ihr eine chem. Rk. erfolgt, bei der auf 1 Mol. BaCl_2 2 Mol. HCl entstehen. Die letztere u. wahrscheinlich auch das BaCl_2 werden dann bei den angewandten Konz. in einer dem vorhandenen $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ proportionalen Menge adsorbiert. Formeln, die unter diesen Annahmen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes aufgestellt werden, führen zu Werten, die mit den beobachteten gut übereinstimmen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 157—66. 1925. St. Petersburg-Leningrad, Inst. f. Radiumforsch.) BÖT.

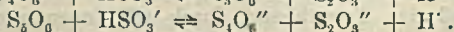
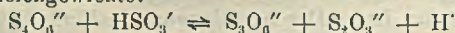
B. Anorganische Chemie.

Hans v. Wartenberg und **Georg v. Podjaski**, *Untersuchungen über Ozon.* Man kann das Ozon in solchen Verdünnungen, wie sie zu Lüftungszwecken benutzt werden, unter Durchsaugen von 1—2 l Luft in 5—15 Min. durch 2—3 cem KJ-Lsg. vollständig absorbieren u. mit 5—10% Genauigkeit durch Titration mit arseniger Säure mit einem leicht zusammenstellbaren App. bestimmen. Auch colorimetr. läßt sich das in KJ-Lsg. absorbierte O_3 bestimmen, doch ist diese Methode nur bei Tageslicht ausführbar. Ferner untersuchen Vff. die Löslichkeit von O_3 in *Eg.*, *Dichloressigsäure*, *Essigsäureanhydrid*, *Propionsäure*, *Propionsäureanhydrid*. Die Löslichkeit in diesen Fl. ist größer als in W. Für diese Lsgg. gilt das Henrysche Gesetz. Die Lsgg. sind ziemlich stabil. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 391 bis 396. 1925. Danzig, Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

A. Kurtenacker und **M. Kaufmann**, *Zur Kenntnis der Polythionate.* II. *Der Einfluß von Thiosulfat und Sulfit auf die Beständigkeit der Polythionate.* (I. vgl. S. 333.) Bei der Zers. der Polythionate entstehen kleine Mengen Thiosulfat u. Sulfit; Vff. untersuchen, welchen Einfluß diese Zers.-Prodd. auf die Beständigkeit der Polythionatlsgg. ausüben. Auf die Zers. von Trithionat wirken Sulfit u. Thiosulfat nur wenig; die Zers. von Tetra- u. Pentathionat wird hingegen durch Zusatz von Thiosulfat u. Sulfit stark beschleunigt. Thiosulfat wirkt als Katalysator, seine beschleunigende Wrkg. kann durch seine Neigung zur Abspaltung von S:



erklärt werden. Der S wird vom Tetrathionat aufgenommen, u. das beständige Gleichgewicht $\text{S}_4\text{O}_6'' + \text{S} \rightleftharpoons \text{S}_5\text{O}_6''$ stellt sich rasch ein. Das aus dem Thiosulfat gebildete Sulfit reagiert mit dem Tetrathionat nach $\text{S}_4\text{O}_6'' + \text{SO}_3'' \rightarrow \text{S}_5\text{O}_6'' + \text{S}_2\text{O}_3''$. So wird das ursprünglich angewandte Thiosulfat wieder vollständig zurückgewonnen. Beim Pentathionat wird die Neigung, S abzuspalten durch die gleichgerichtete Tendenz des Thiosulfats erhöht, u. also der Zerfall begünstigt. Die beschleunigende Wrkg. von Sulfit bezw. Bisulfit beruht auf der raschen Einstellung der zu Thiosulfat führenden Gleichgewichte:

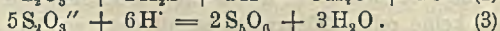
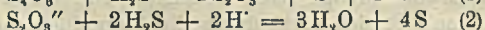
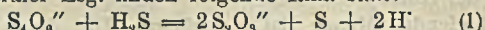


(Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 225—34. 1925.)

JOSEPHY.

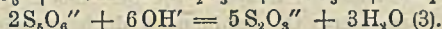
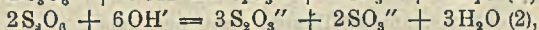
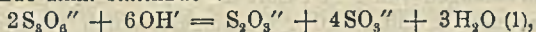
A. Kurtenacker und M. Kaufmann, *Zur Kenntnis der Polythionate*. III. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Polythionate. (II. vgl. vorst. Ref.) Wie Thiosulfat u. Sulfit so wirkt auch Schwefelwasserstoff auf Trithionat am wenigsten ein. Die Rk.:

$S_3O_6'' + H_2S = 2S_2O_3'' + 2H'$; $S_3O_3'' + 2H_2S + 2H' = 3H_2S + 4S$
verläuft nur sehr langsam. In saurer Lsg. wird Trithionat von H_2S noch viel weniger angegriffen als in neutraler. Viel schneller verläuft die Rk. zwischen Tetrathionat u. H_2S , auch hier nimmt die Rk.-Geschwindigkeit mit zunehmender Acidität ab. In neutraler Lsg. finden folgende Rkk. statt:



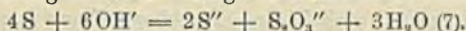
Außerdem kann noch Thiosulfat mit Tetrathionat unter B. von Trithionat reagieren. In saurer Lsg. finden nur die Rkk. (1) u. (3) statt, das primär gebildete Thiosulfat geht demnach vollständig oder nahezu vollständig in Pentathionat über. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 256—64. 1925.) JOSEPHY.

A. Kurtenacker und M. Kaufmann, *Zur Kenntnis der Polythionate*. IV. Die Einwirkung von Lauge auf die Polythionate. (III. vgl. vorst. Ref.). Vff. untersuchen die Rkk., die sich bei wechselnder Laugenkonz. zwischen Lauge u. Polythionaten abspielen, u. ermitteln speziell diejenige Laugenkonz., die zur Zers. jedes der 3 Polythionate nötig ist. RIESENFELD u. FELD (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 235; C. 1922. I. 243) haben die Polythionate durch ihre Umsetzung mit Lauge quantitativ bestimmt unter der Voraussetzung, daß unter den eingehaltenen Bedingungen folgende Rkk. stattfinden:



Vff. bestätigen die Resultate dieser Analysenmethode, sie ändern die Arbeitsweise dahin ab, daß in der mit Lauge gekochten Lsg. das Sulfit durch Zusatz von Formaldehyd gegen Jod unempfindlich gemacht wird u. nach dem Ansäuern mit Essigsäure nur das Thiosulfat mit Jod titriert wird (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 64. 56; C. 1924. II. 868). Dadurch wird die Anwendung eines N_2 -Stroms vermieden. — *Trithionat* zers. sich bei Zimmertemp. in 0,1- bzw. 0,2-n. NaOH innerhalb 4 Stdn. nur wenig. Erst in n.-Lauge verläuft die Zers. schneller, in 4 Stdn. sind hier 70% zers., nach 23 Stdn. ist die Umsetzung quantitativ u. entspricht sehr genau der Gleichung (1). In den Lsgg. von geringerer Basenkonz. wurde im Verhältnis zum Thiosulfat viel zu wenig Sulfit, dafür aber Sulfat gefunden; hier findet wahrscheinlich neben der Rk. (1) noch die Rk. $S_3O_6'' + 2OH' = S_2O_3'' + SO_4'' + H_2O$ (4) statt. — *Tetrathionat* wird schon durch 0,01-n. Lauge zers., u. zwar folgt die Zers. bei Zimmertemp. der Gleichung: $4S_4O_6'' + 6OH' = 5S_2O_3'' + 2S_2O_6'' + 3H_2O$ (5). Bei Siedetemp. wird nach Gleichung (2) Thiosulfat u. Sulfit gebildet. Da sich als Zwischenprod. Trithionat bildet, so ist zur quantitativen Umsetzung des Tetrathionats mit Lauge dieselbe Mindestkonz. an Lauge nötig wie beim Trithionat. Sowohl die Trithionat- als auch die Tetrathionatlsg. dürfen vor dem Laugezusatz nicht verd. werden, da der Jodverbrauch sonst zu gering ausfiel. — Aus den Verss., die mit einem Gemisch von *Pentathionat* u. *Tetrathionat* ausgeführt wurden, ergibt sich, daß auch das erstere schon in 0,01-n. Lauge allmählich zers. wird, die Zers.-Geschwindigkeit ist ungefähr ebenso groß wie beim Tetrathionat. *Pentathionat* zerfällt in alkal. Lsg. primär nach dem Schema $S_6O_6'' \rightleftharpoons S + S_4O_6''$ (6), diese Rk. verläuft auch in neutraler Lsg. Der beschleunigende Einfluß der OH' -Ionen wird dadurch erklärt, daß das Tetrathionat durch OH' -Ionen zers. u. somit Gleichgewicht (6) dauernd gestört wird. Der auf Zusatz von Lauge zu *Pentathionat* zu-

nächst ausgeschiedene S löst sich beim Stehen vollständig wieder auf; in den Endlsgg. konnte kein Sulfid nachgewiesen werden. Im ganzen hatten die Rkk. (3) u. (5) stattgefunden. Vf. sind nicht der Ansicht, daß der S sich im nach (2) in der Lsg. befindlichen Sulfid unter B. von Thiosulfat auflöst, sondern sie nehmen vielmehr eine Umsetzung des S mit Lauge in Sulfid u. Thiosulfat an:



Das Sulfid reagiert mit dem von der Zers. des Tetrathionats nach (5) herrührenden Trithionat quantitativ unter B. von Thiosulfat nach $S_3O_6'' + S'' = 2S_2O_3''$ (8). Die Gleichungen (6), (5), (7) u. (8) summiert ergeben die Bruttogleichung (3). Die B. von Sulfid kann nachgewiesen werden, wenn man eine Pentathionatlsg. mit stärkerer Lauge zum Kochen erhitzt. Beim Titrieren macht die Ggw. des Sulfids den wegen der hohen Salzkonz. schon unscharfen Endpunkt noch schwerer erkennbar. Die Menge des entstehenden Sulfids ist so gering, daß sie keinen merklichen Mehrverbrauch an Jod bewirkt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 369—81. 1925. Brünn, Dtsche. Techn. Hochsch.)

JOSEPHY.

O. v. Deines, *Bemerkungen zu der Arbeit: Untersuchungen über die unterchlorige Säure und die Alkalisuperchloride von R. Dietzel und F. Schlemmer.* Nachweis, daß DIETZEL u. SCHLEMMER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 145. 381; C. 1925. II. 1138) bei ihren Verss. aus stöchiometr. Gründen garnicht mehr als 0,5 molare Hypochloritlsg. erhalten konnten. Erst beim Einleiten von 2 Grammatomen Cl_2 in 2 Gramm-Moll. 1 n-NaOH ist die Lsg. für Hypochlorit 1 molar. Auch die Angabe, daß die Gesamtmenge des eingeleiteten Cl_2 titrimet. nicht wiedergefunden wird, beruht auf einem Irrtum, hervorgerufen durch fehlerhafte Berechnung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 99—100. 1925. Berlin, Univ.)

ULMANN.

W. Steffens, *Ein merkwürdiges Auftreten von Phosphorwasserstoff.* Das Auftreten von PH_3 an einer Mauer führt Vf. darauf zurück, daß unter Einw. eines elektr. Stromes aus einer Lichtleitung aus Calciumphosphat und Kohle von verkohlten Holzteilen sich Phosphorcalcium gebildet hat. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1096. 1925. Bautzen.)

JUNG.

H. Perpérot, *Die Wirkung gasförmigen Ammoniaks auf die Chloride des Phosphors.* Vf. berichtet von Verss., die Gleichung $PCl_n + 2nNH_3 = P(NH_2)_n + nNH_4Cl$ zu verifizieren. Er geht von PCl_5 in CCl_4 aus, in die er NH_3 einleitet u. dabei einen weißen Körper enthält, der aber weder der Formel $PCl_5 \cdot 8NH_3$ noch $PCl_5 \cdot 9NH_3$ genügt. Auch der Vers., beide Stoffe in CCl_4 erst zu lösen u. dann zusammenzubringen, brachte nicht den gewünschten Erfolg, jedoch paßte die Analyse innerhalb ziemlich großer Fehlergrenzen auf die Formel $PCl_5 \cdot 10NH_3$, welche letztere vom Vf. als die richtige angesehen wird. Durch Titration wird diese Annahme noch etwas gestützt. Von den anderen benutzten Phosphorchloriden steht nichts Positives fest. Vf. führt die Unsicherheiten auf die Schwierigkeit der vollständigen Trennung des Ammins vom gleichzeitig gebildeten NH_4Cl zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 662—64. 1925.)

HAASE.

Fritz Paneth und Eugen Rabinowitsch, *Über die Gruppe der flüchtigen Hydride (Nachtrag).* Vf. erwidern auf Bemerkungen von HANTZSCH u. CARLSOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1741 u. 1747; C. 1925. II. 2244) u. ergänzen ihre frühere Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1138; C. 1925. II. 1947) durch Berichtigung von Druckfehlern, Zufügung einer Literaturangabe u. Hinweis auf eine Merkwürdigkeit in den Kpp. der Tetrahalogenide. Der Abstand der Kurve der Tetrachloride von der der Edelgase beträgt ca. 240°, also soviel wie der Kp. des Cl_2 ; Analoges gilt auch für die Kpp. der Tetrabromide u. Tetrajodide. Es wird deshalb die einfache additive Beziehung erhalten: Der Kp. eines Halogenids der Si-Gruppe ist in erster Annäherung gleich dem Kp. des die Periode abschließenden

Edelgases, vermehrt um den Kp. des betreffenden freien Halogens; die stärkste Abweichung von dieser Regel übertreft nicht 5%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2446—48. 1925. Berlin, Univ.) BUSCH.

Gustav F. Hüttig und Otto Schliessmann, *Studien zur Chemie des Lithiums. V. Zur Kenntnis der Polybromide und Polychloride der Alkalien.* (IV. vgl. S. 590.) Das System RbBr-Br zeigt, daß RbBr₃, Rubidiumtribromid, existiert. Dagegen konnten Br-ärmere Verbb. nicht nachgewiesen werden. Das Gleiche gilt von dem System NH₄Br-Br. Auch hier ist das NH₄Br₃, Ammoniumtribromid, existenzfähig, während niedere Bromide nicht gefunden wurden. Beim System LiBr-Br konnte die Existenz höherer Bromide nicht nachgewiesen werden. Li-Polybromide sind nicht existenzfähig. — LiCl, KCl, CsCl, NaCl, wurden systemat. auf die Fähigkeit untersucht, höhere Chloride zu bilden. Nach stöchiometr. Verhältnissen zusammengesetzte Verbb. konnten bei keinem gefunden werden. Aus Gründen der chem. Analogie dürfte auch die Existenz von Polychloriden des Na u. Rb ausgeschlossen sein.

Versuche. Die wasserfreien Alkalibromide wurden in einem Bombenrohr aus Supremaxglas von SCHOTT Jena, mit einer Menge entwässertem Br versetzt, die größer war, als zur B. des höchsten zu erwartenden Polybromids erforderlich war. 5 Stdn. auf 500—700° erhitzt, so daß das Br mit einem Druck von 12—15 Atm. auf dem Rohrinhalt lastete. Allmählich (50° pro Stde.) wurde auf die Temp. der fl. Luft gebracht u. einen Tag bei dieser Temp. belassen. Bei dieser Temp. erfolgte dann anschließend die Unters. der Reaktionsprodd. in einer im Original skizzierten Spezialapparatur. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 87—92. 1925. Jena, Univ.) FREI.

P. Budnikow und N. Wosnessensky, *Wirkung einiger gasförmiger Substanzen auf Gips bei hoher Temperatur.* Deckt sich mit der gleichnamigen Arbeit von BUDNIKOW (Chem.-Ztg. 49. 430; C. 1925. II. 533.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 73—79. 1925.) BIKERMAN.

A. F. O. Germann und C. R. Timpany, *Calciumphosgeno-Aluminat: eine physikalisch-chemische Untersuchung.* Das Calciumphosgenoaluminat CaAl₂Cl₆ wird als Salz der Phosgenoaluminiumsäure COAl₂Cl₆ aufgefaßt. Um genauere Kenntnis vom Verh. dieser Salze zu gewinnen, wurden die Dampfdrucke, die Dichten u. Leitfähigkeiten von verschiedenen konz. Lsgg. von CaAl₂Cl₆ in COCl₂ bei 0° u. bei 25° untersucht. Die Ergebnisse sind in 2 Tabellen zusammengestellt. Die Löslichkeit wie das Mol.-Gew. des CaAl₂Cl₆ in COCl₂ wurde bestimmt. Die Leitfähigkeit dieses Salzes in COCl₂ war größer als die des AlCl₃ in COCl₂, was darauf hindeutet, daß man es im letzteren Falle mit einer Säure zu tun hat, bei deren Neutralisation das Salz, das Calciumphosgenoaluminat entsteht. (Journ. Physical Chem. 29. 1423 bis 1431. 1925. Stanford Univ. Californien.) HAASE.

A. F. O. Germann und D. M. Birosel, *Die Natrium-, Strontium- und Bariumphosgenoaluminat.* (Vgl. S. 25.) Vf. stellte nunmehr weitere Verbb. der zuvor beschriebenen Säure COAl₂Cl₆ her, u. zwar das Na-, das Sr- u. das Ba Salz. Die Löslichkeit dieser 3 Salze wurde bei 25° bestimmt, ebenso die Isothermen ihrer Lsgg. Die Dampfdrucke der verschiedenen Konz.-Lsgg. sind in einer Tabelle zusammengestellt. Folgende Solvate konnten identifiziert werden:

3BaAl ₂ Cl ₆ · 8COCl ₂	mit einem Dampfdruck von 625 mm bei 25°;
BaAl ₂ Cl ₆ · COCl ₂	„ „ „ „ 290 „ „ 25°;
5SrAl ₂ Cl ₆ · 9COCl ₂	„ „ „ „ 950 „ „ 25°;
SrAl ₂ Cl ₆ · COCl ₂	„ „ „ „ 175 „ „ 25°;

NaAlCl₄ bildet dagegen bei 25° mit COCl₂ kein Solvat. Die Berechnung des Mol.-Gew. zeigt, daß die Phosgenoaluminat des Sr u. des Na 15—20 Atome Sr bzw. Na im Mol. enthalten. (Journ. Physical Chem. 29. 1469—76. 1925. Stanford Univ. Californien.) HAASE.

Germaine Marchal, *Einwirkung der Kieselsäure auf die Sulfate des Bariums und Magnesiums*. Die Sulfate werden mit SiO_2 gut vermischt u. erhitzt. BaSO_4 beginnt bei 1510° zu dissoziieren, mit SiO_2 vermischt sind die Drucke bei 1100° 2,3 cm, bei 1225° 7,2 cm bei 1270° 12 cm Hg. MgSO_4 zersetzt sich im Vakuum bei 880° , bei Atmosphärendruck bei 1150° . Die Dissoziationsdrucke mit SiO_2 sind bei 700° 0,6 cm, bei 800° 12 cm, bei 940° 23,4 cm, bei 970° 43,3 cm, bei 1000° 61,5, bei 1020° 115,5 u. bei 1030° 120 cm Hg. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung $\text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 784—86. 1925.)

ENZSLIN.

Wilhelm Prandtl und Karl Huttner, *Über die schwarzen Oxyde des Praseodyms*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 289; C. 1924. II. 1570.) Vff. bestimmten die Zus. des beim Glühen von Praseodymoxalat an Luft oder im O_2 -Strom entstehenden schwarzen Praseodymoxydes durch Red. der Verb. im H_2 -Strom zu Pr_6O_{11} , *Praseodympraseodymat*, desgleichen auch gasvolumenometr. u. jodometr. Es stellt ein dunkelbraunes bis tiefschwarzes mikrokristallines Pulver dar, D.²⁰ 6,61 (Pr_2O_3 D.²⁰ 6,94). Kristallstrukturunters. von A. Grimm ergab das Flußspatgitter mit der Gitterkonstanten $a_{100} = 5,41 \text{ \AA}$. Unter Mithilfe von E. Lange bestimmte Lösungswärme in 8 n- HNO_3 ergab 270,6 kcal für 1 Mol. Die Zus. des Pr_6O_{11} ist innerhalb weiter Grenzen (bis 900°) von der Temp. unabhängig, es wird stets ein Oxyd mit ca. 3,1% aktivem O erhalten. 20 Min. langes Glühen im N_2 -Strom auf 1100° erniedrigt das Verhältnis aktives O : Pr_2O_3 von 0,67 in Pr_6O_{11} auf 0,56. Beim Stehen unter W. nimmt Pr_2O_3 1—1½% davon auf, welches erst wieder bei 170 bis 180° entweicht. HCl , HBr u. HJ lösen langsam, beim Erhitzen entweicht ein Teil des aktiven O. HF greift in der Kälte kaum an. H_2SO_4 u. HNO_3 lösen unter O_2 -Entw. Unterss. zeigen, daß Pr_6O_{11} keinen Peroxydcharakter besitzt, es ist also ein Oxyd mit höherwertigem Pr, enthielte es PrO_2 , so müßten Salze erhaltbar sein, was aber nicht gelang.

Nach Vff. können die in der Literatur als *Praseodymdioxyd* PrO_2 (bezw. Pr_nO_{2n}) beschriebenen Verbb. dieses nicht gewesen sein. Vff. erhalten es aber durch längeres Erhitzen (ca. 300°) von Pr_2O_3 im O_2 -Strom, oder durch Schmelzen von Pr_6O_{11} mit NaClO_3 , oder durch Behandeln von Pr_6O_{11} mit Essigsäure. Wasserfreies PrO_2 stellt ein schwarzes mikrokristallines Pulver dar, D.²⁰ 6,82. GRIMM bestimmte die Gitterkonstante zu $a_{100} = 5,41 \text{ \AA}$. Für die Lösungswärme in 8 n- HNO_3 finden Vff. 42,86 kcal für 1 Mol.; *Praseodymsesquioxyd* Pr_2O_3 ergab 109,50 kcal. Bei Temp. über 350° dissoziiert PrO_2 in Pr_6O_{11} u. O_2 , im chem. Verh. gleicht es ganz dem Pr_6O_{11} .

Zwecks tieferen Eindringens in die Konstitution der schwarzen Pr-Oxyde, die vermutlich aus einzelnen Komponenten zusammengesetzt sind, versuchen Vff., eine derselben durch andere Oxyde, La_2O_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , BaO , MgO , ZnO u. CeO_2 , zu ersetzen. Allen beobachteten Tatsachen werden nach Vff. vielleicht am besten folgende tautomere Formeln gerecht:



(Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 235—62. 1925. München, Akad. d. Wiss.) ULMANN.

F. Sanerwald und J. Wecker, *Über die Volumenänderung beim Schmelzen des Roheisens. Dichtemessungen bei hohen Temperaturen*, VI. (V. vgl. SAUERWALD, ALLENDORF u. LANDSCHÜTZ. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 327; C. 1924. II. 606.) Vff. stellen fest, daß ein eutekt. weißes Roheisen unter Volumensdehnung schmilzt ($v_s = 0,1938$, $d = 7,15$ fest; $v_l = 0,1418$, $d = 7,05$ flg.), während graues Roheisen sich beim Schmelzen kontrahiert ($v_s = 0,1449$, $d = 6,90$ fest; $v_l = 0,1435$, $d = 6,97$ fl.). Diese Ergebnisse stützen die schon früher ausgesprochene Ansicht, daß in fl. Fe-C-Legierungen eine erhebliche Menge Fe_3C -Moll. vorhanden sind. Eine

Abhängigkeit des Vol. von der Zeit im fl. Zustande war nicht festzustellen, was von Interesse für die Möglichkeit der Annahme langsamer Rkk. in der Schmelze ist. Die bekannten Beziehungen der Schwindungskoeffizienten von weißem u. grauem Fe werden durch die gemessenen spezif. Voll. erläutert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 273—82. 1925. Breslau, Techn. Hochsch.) UHLMANN.

Glenn D. Kammer und **Alexander Silverman**, *Ionium I. Wiedergewinnung von Ionium aus Carnotit. II. Adsorption von Ionium-Thorium durch Bariumsulfat. III. Das Ionium-Thorium-Verhältnis im Carnotit.* Bei den Verss. Ionium, ein Isotop das Th, aus Carnotiterz zu gewinnen, zeigte sich, daß eine direkte Fällung des Ioniums mit Oxalsäure aus Lsgg., die durch Kochen von Carnotit mit starken Säuren erhalten waren, nicht gelang. Die Fällung wurde wahrscheinlich durch große Mengen anderer Substanzen, die aus dem Erz extrahiert waren, verhindert. Die Fällung gelingt mit HIF, aber sie ist mühsam u. schwierig wegen der korrodierenden u. giftigen Eigenschaften von HF. — Beim Extrahieren des Ioniums mit verd. Säuren variieren die Ergebnisse mit den verschiedenen Carnotitarten. — Bei der Gewinnung von Ra aus Carnotit wird das Erz mit HCl gekocht, u. das Ra wird mit Ba zusammen als Sulfat gefällt. Dieses Ra-Ba-Sulfat enthält beträchtliche Mengen Ionium, das nach 2 Methoden der Vf. aus dem Sulfat gewonnen werden kann: 1. durch Schmelzen des Sulfats mit Na_2CO_3 u. 2. durch Kochen des Sulfats mit Na_2CO_3 . Beim Schmelzen werden Ionium u. Th in die Oxyde übergeführt, die in verd. Säuren unl. sind u. durch diese von Ra- u. Ba-Carbonat getrennt werden. Das Oxyd wird durch Abrauchen mit H_2SO_4 in das Sulfat übergeführt, dieses wird in W. gel., aus der Lsg., werden Ionium u. Th als Hydroxyde gefällt, diese werden wieder in einem kleinen Überschuß von HCl gel., mit Oxalsäure gefällt, durch Abrauchen mit einem Gemisch von H_2SO_4 u. HNO_3 in Sulfat übergeführt, das Sulfat wie oben ins Chlorid umgewandelt u. Ionium u. Th durch doppelte Fällung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gereinigt. Um absol. Reinheit zu erreichen, kann der Nd. der 2. Thiosulfatfällung in HNO_3 gel. werden u. weiter durch doppelte Fällung als Jodat gereinigt werden. — Beim Kochen, mit Na_2CO_3 bleibt das Ionium-Th bei dem Ba- u. Ra-Carbonat. Actinium u. Uran wurden in geringen Mengen ebenfalls in der salzsauren Lsg. der Carbonate gefunden, aber etwa 98% der Aktivität der durch das Sulfat adsorbierten Substanz rühren vom Ionium her. Das Ionium kann also als Nebenprod. bei der Darst. der Ra-Salze gewonnen werden. Um es in guter Ausbeute zu erhalten, muß das Carnotiterz jedoch mit H_2SO_4 abgeraucht werden, damit das Ionium in Lsg. gebracht werden kann. Aus Unterss. über die Adsorption von reinem Th durch BaSO_4 geht hervor, daß etwa 80% des Th adsorbiert werden, wenn das Verhältnis von BaSO_4 zu ThO_2 28:1 beträgt. Da das Verhältnis von BaSO_4 zu dem Ionium-Th-Oxyd im Carnotit etwa 650:1 beträgt, könnte Ionium in hoher Ausbeute gewonnen werden, wenn es ganz in Lsg. gebracht würde. Das Verhältnis von Ionium zu Th im Carnotit von Colorado wurde in der gereinigten salzsauren Lsg., aus der das Ra entfernt war, durch Messung der B. von Ra Em bestimmt u. ergab sich zu 1:15,8. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2514—22. 1925. Pittsburgh [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

Ida Tacke, *Zur Auffindung der Ekamangane.* Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1157—60. 1925. — C. 1925. II. 796.) JOSEPHY.

J. G. F. Druce, *Suche nach dem Element 93. I. Prüfung roher Manganverbindungen und die Isolierung des Elements mit der Ordnungszahl 75.* Das Element 93, das der Vf. sucht, gehört in dieselbe Kolumne des period. Systems wie Mn u. die von NODDACK u. TACKE (Naturwissenschaften 26. 567; C. 1925. II. 796) aufgefundenen Elemente 43 u. 75, Masurium u. Rhenium. Daß die Zahl der Elemente tatsächlich über Uran mit der Ordnungszahl 92 hinausgehen, hat bereits

BOHR („Theorie d. Spektren u. Atomstruktur“ 1922. 71. 113) vermutet, u. die Existenz eines Edelgases mit der Ordnungszahl 118 für möglich gehalten. Vf. sieht speziell für die Existenz des Elements 93 Anhaltspunkte in einem rechner. Schema, das von LORING (Chem. News 125. 309. 386. 127. 273. 128. 49; C. 1923. I. 1545. 1924. I. 2853) aufgestellt wurde. Bei seinen chem. Unterss., ob unter den Verunreinigungen des MnSO_4 des Handels sich etwa ein höheres „Homologe“ des Mn, speziell das Element 93, befinde, fand Vf. indessen statt des gesuchten Elementes 93 das Oxyd des *Elementes 75*, des *Rheniums*. Zur Trennung des Re vom Mn benutzt Vf. den Befund von NODDACK u. TACKE (l. c.), daß sich die Sulfide von Mn u. Re nicht in W. bilden. 100 g rohes MnSO_4 wurden mit 50 g NH_4Cl in 600 ccm W. gel., 25 ccm NH_4OH (D. 0,880) zugefügt u. H_2S eingeleitet. Das mit H_2S gesätt. Gemisch wurde bis zur Filtration einige Stdn. stehen gelassen. Der Nd. sollte Fe-Sulfid, Al(OH)_3 u. Cr(OH)_3 einschließen. Das Filtrat wurde wieder mit H_2S behandelt, bis keine Fällung mehr eintrat. Mehrere Filtrationen waren nötig, bis die mit H_2S gesätt. Lsg. beim Stehen keinen Nd. mehr gab. Um sicher zu sein, daß alles Mn aus der Lsg. entfernt worden ist, wurde das ammoniakal., mit H_2S gesätt. Filtrat u. das Waschwasser einige Tage stehen gelassen. Dann wurde die Lsg. einige Min. zum Sieden erhitzt, um den Überschuß an H_2S u. etwas NH_3 auszutreiben, mit HCl angesäuert u. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde stark erhitzt, um NH_4 -Verbb. auszutreiben u. den S zu verbrennen. Schließlich wurde der Rückstand in Essigsäure gel., in geringem Überschuß NH_4 -Oxalat zugefügt, um Ca auszufällen. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, stark geglüht, der Rückstand in h. verd. HNO_3 gel., mit NH_4OH versetzt, der gewaschene Nd. in h. verd. HNO_3 gel., zur Trockne eingedampft, das Nitrat wurde zu einem hellbraunen Oxyd geglüht; 75 mg des noch unreinen Oxyds wurden erhalten. Das Oxyd war beim Erwärmen l. in verd. Mineralsäuren, die Lsgg. waren farblos, nur das Chlorid war schwach gelb gefärbt. Mit NaOH oder KOH wurde aus den Lsgg. das Hydroxyd ausgefällt, das im Überschuß des Fällungsmittels unl. war. Beim Aufarbeiten von MnSO_4 nach dem Verf. von NODDACK u. TACKE war die Oxydausbeute nur sehr gering. — Von dem nach dem oben beschriebenen Verf. erhaltenen Oxyd wurde von ADAM HILGER, Ltd. das Röntgenspektrum aufgenommen. Die Spektrogramme weisen folgende Linien auf $75L_\beta$, CuK_β , $75L_\alpha$, CuK_α , FeK_β , MnK_β , FeK_α , MnK_α . Die Cu-Linien rühren von der Antikathode der Röntgenröhre her. Von dem Element 93 wurde keine Spur einer Linie gefunden. (Chem. News 131. 273—77. 1925. London.)

JOSEPHY.

F. H. Loring und J. G. F. Druce, *Ekacäsium*. Bei der röntgenspektrograph. Unters. von *Pyrolusit* (vgl. vorst. Ref.) wurde auf einem der photograph. Filme die Linie 1,032 Å. gefunden; diese Linie fällt genau zwischen die theoret. Linien L_{α_1} u. L_{α_2} des Elements mit der Ordnungszahl 87. Die L_β -Linie dieses Elementes war nicht sichtbar. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen reichte nicht aus, um die L_{α_1} - u. L_{α_2} -Linien gut zu trennen. Die Intensität der neuen Linien war nur wenig geringer als die L_α -Linie des Re, die auf demselben Film erschienen war; außer den Linien von Re waren nur Cu-Linien sichtbar, u. ohne die Substanz auf der Cu-Antikathode erschienen nur Cu-Linien. Daß die Linie dem Element 87 angehört, geht daraus hervor, daß in dem Bereich dieser Linie keine andern Linien mit derselben Intensität erscheinen können, u. daß die Linie ganz gut in die Kurve für die L_{α_1} -Linien der Elemente paßt. Vf. bezeichnen dieses Element, welches das höchste u. wahrscheinlich letzte Homologe der Alkaligruppe bildet, als *Ekacäsium*. (Chem. News 131. 289—90. 1925.)

JOSEPHY.

F. H. Loring und J. G. F. Druce, *Ekacäsium und Ekaod.* I. u. II. Vf. ergänzen ihre früheren Mitteilungen (vgl. vorst. Ref.) dahin, daß vom *Pyrolusit* weitere

Röntgenspektralaufnahmen gemacht werden. Auf einem Film wurden die charakterist. L_{α} -Linie des Elements 87, des *Ekacäsiums*, u. auf demselben Film auch noch die sehr schwachen Linien 1,086 u. 0,895 Å beobachtet, diese letzten beiden Linien entsprechen der charakterist. L_{α} - u. L_{β} -Strahlung des Elementes 85, des *Ekajods*. Die L_{β} -Linie des *Ekacäsiums*, die im Absorptionsgebiet des AgBr liegt, wurde nicht beobachtet. Bei der Unters. des *Pyrolusits* fanden Vff. chem. Eigenschaften, die man vom *Ekacäsium* erwartet (nähere Angaben sind im Original nicht gemacht), das Röntgenspektrum ergab auf einem andern Film die Linie 1,040, die wegen ihrer Breite die Linien $L_{\alpha 1}$ u. $L_{\alpha 2}$ des *Ekacäsiums* einschließen kann, u. 0,900 Å. Die Salze der rohen, *Ekacäsium* enthaltenden Substanz waren sämtlich löslich. Vff. erkennen an, daß das *Ekajod* nur unsicher nachgewiesen worden ist, u. daß noch weitere Arbeit nötig ist, um die beiden neuen Elemente sicherzustellen. (Chem. News 131. 305. 321. 1925.)

JOSEPHY.

F. H. Loring und J. G. F. Druce, *Suche nach dem Element 93*. II. *Untersuchung des rohen Dwimangans*. III. *Die neuen Elemente 75, 85, 87 und 93*. (I. vgl. S. 856, vgl. auch vorst. Ref.) Die Mengen von rohen *Dwimanganverbb.*, die Vff. erhalten haben, sind folgende: aus „reinem“ $MnSO_4$ 0,075%, aus „reinem“ $MnCl_2$ 0,120%, aus rohem MnO_2 0,015%. Vff. glauben, daß *Pyrolusit* neben *Dwimangan* auch die Elemente *Ekacäsium*, *Ekajod* u. das *Element 93* enthält. $MnCl_2$ enthielt Spuren von Fe u. bemerkenswerte Mengen Ca, $MnSO_4$ enthielt nur Fe, aber in größeren Mengen als $MnCl_2$. HARTLEY u. RAMAGE (Journ. Chem. Soc. London 67. 533 [1897]) wiesen spektroskop. im *Pyrolusit* im allgemeinen Na, K, Rb, Ag, Cu, Ca u. Fe nach, gelegentlich fanden sie auch Ga, In u. Tl. Der von Vff. untersuchte *Pyrolusit* enthielt 85% MnO_2 u. 9% unl. Rückstand (Si oder Silicate) u. 1% CaO. Die Isolierung des *Dwimangans* aus dem *Pyrolusit* geschah in folgender Weise: 100 g MnO_2 wurden mit einer w. Mischung von HCl u. H_2SO_4 behandelt, der weiße unl. Rückstand abfiltriert, zum Filtrat 50 g NH_4Cl zugesetzt, mit NH_4OH alkal. gemacht, H_2S bis zur Sättigung eingeleitet, die Sulfide abfiltriert, das Einleiten des H_2S wurde so oft wiederholt, bis keine Sulfide mehr ausfielen. Das schwachgelbe Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit W. aufgenommen, mit verd. Essigsäure angesäuert, u. gerade genug NH_4 -Oxalat zugesetzt, um alles Ca auszufüllen. Der graue Ca-Oxalatnd. enthielt 61,6–62,2% $(COO)_2$. Das läßt auf die Ggw. eines Metalls mit höherem At.-Gew. als Ca schließen. Das Filtrat von $Ca(COO)_2$ wurde zur Trockne eingedampft, gegläht u. hinterließ einen hellbraunen Rückstand, der in h. verd. HCl ll. war. Beim Konzentrieren der Lsg. bildeten sich kurze federnartige Nadeln. Aus dieser Lsg. wurde das Hydroxyd des *Dwimangans* durch NH_4OH ausgefällt; der anfangs weiße, flockige Nd. wurde allmählich dunkler. Nach dem Filtrieren schied das Filtrat langsam noch mehr von dem braunen Nd. aus. Das *Dwimanganhydroxyd* war in H_2SO_3 leichter l. als in h. verd. HCl, unl. in Alkalihydroxyden auch bei Ggw. von H_2O_2 , obgleich es dann schokoladenbraun wurde. Beim Behandeln von *Dwimangansalzlsgg.* mit $NaOCl$ fiel das Hydroxyd aus. Beim Schmelzen mit kaust. Alkalien oder Na_2O_2 entstand ein blaugrünes Prod., das in W. mit dunkelgrüner Farbe ll. war u. oxydierende Eigenschaften besaß, es wurde durch $FeSO_4$, $(HCOO)_2$, SO_2 u. CO_2 entfärbt. Durch CO_2 wäre Manganat in Permanganat umgewandelt worden, was nicht beobachtet wurde. Die Lsg. von K-*Dwimanganat* war unbeständig, sie wurde im Laufe eines Tages fast entfärbt u. schied das Hydroxyd aus. Mit $K_3Fe(CN)_6$ u. $K_3Fe(CN)_6$ gaben die *Dwimangansalzlsgg.* purpurfarbene u. graubraune Ndd., mit Na-Phosphat u. NH_4 -Oxalat trat keine Fällung ein. Das Chlorid färbt die Flamme glänzend grün, aber die Färbung besteht wegen der Flüchtigkeit des Salzes nur eine Sek. lang. Von dem rohen Oxyd wurde das Äquivalentgewicht bestimmt unter der Voraussetzung, daß das At.-Gew. 188 ist. Das geglähte höhere Oxyd

wurde nach dem Erhitzen im O_2 -Strom im H_2 -Strom reduziert. Die Red. entspricht: $DO_3 \rightarrow DO$. — Die röntgenspektroskop. Ergebnisse sind in einer Tabelle mit den berechneten Werten zusammengestellt, wovon nur die jeweils beobachteten hier wiedergegeben werden sollen. Mitgeteilt werden nur die Aufnahmen auf 5 Filmen. Film 1: enthält Dwmangan L_{α_1} (1,43), $MnK_{\alpha \text{ u. } \beta}$, $FeK_{\alpha \text{ u. } \beta}$, $CuK_{\alpha \text{ u. } \beta}$. Film 2: Dwmangan L_{α_1} , L_{β_1} (1,233) u. $CuK_{\alpha \text{ u. } \beta}$. Film 3: Ekacäsium L_{α} (1,032), Dwmangan L_{α_1} , L_{β_1} , $CuK_{\alpha \text{ u. } \beta}$, AgBr-Absorption. Film 4: Element 93, Mittel von L_{α_1} u. L_{α_2} (0,895), L_{β_1} (0,693), Mittel von L_{α_1} u. L_{α_2} vom Ekacäsium (1,040), Ekajod L_{α_1} (1,086), L_{β_1} (0,895, vgl. denselben Wert beim Element 93), CuK_{β} , $\lambda = 1,045$, $\lambda = 0,912$, $\lambda = 0,763$. Film 5: Element 93 0,900, Ekacäsium 1,040, Ekajod 0,900 (vgl. Element 93), Dwmangan L_{α_1} , CuK_{α} , CuK_{β} , $\lambda 0,950$, $\lambda = 0,916$ (Br-Absorption), $\lambda = 0,735$, $\lambda = 0,651 \text{ \AA}$. Von der Cu-Antikathode wurden außer den Cu-Linien keine weiteren Linien ausgesandt. Ferner wurde auf Hg geprüft, da die L_{α_1} -Linie des Hg ganz nahe bei der L_{β_1} -Linie vom Element 75 liegt, aber die Hg-Linie trat nicht auf. Die Aufnahme der Filme 4 u. 5 rühren von Pyrolusitproben her. Zum Schluß teilen Vff. noch mit, daß bei einer neuen Pyrolusitunters. auf einem Film deutlich, wenn auch schwach, die Linien 0,888 u. 0,897 \AA gemessen wurden, von denen eine der L_{α_1} -Linie des Elements 93 zu entsprechen scheint. (Chem. News 131. 337—41. 1925.)

JOSEPHY.

F. H. Loring, *Ekacäsium* II. (I. vgl. S. 857, vgl. auch vorst. Ref.) Die auf dem Film, der die L_{α_1} -Linie des Ekacäsiums enthielt, gefundene schwache Linie (0,837 \AA) in dem Absorptionsgebiet des AgBr ergibt sich aus einer graph. Darst. als die L_{β_1} -Linie des Ekacäsiums. Gleichzeitig wurde die L_{α_1} -Linie des Elements 75 nochmals mit der K_{α_1} -Linie des Cu verglichen, wobei die bisherigen Ergebnisse bestätigt wurden. (Chem. News 131. 371. 1925.)

JOSEPHY.

V. Dolejšek und J. Heyrovský, *Das Vorkommen von Dwmangan (Ordnungszahl 75) in Mangansalzen*. (Vgl. Rec. trav. chim, Pays-Bas. 44. 488; C. 1925. II. 1258.) Bei der Unters. der elektrolyt. Abscheidungspotentiale von Mn aus Mn-Salzlsgg. mit Hilfe der Quecksilbertropfkathode u. dem automat. registrierenden Polarographen wurden in den reinsten Proben (pro analysi) von KAHLBAUM oder MERCK erhebliche Mengen von Verunreinigungen nachgewiesen. Die Verunreinigungen wurden anfangs für Zn gehalten, nähere Beobachtungen der Stromspannungskurven führten indessen dazu, den sägenartigen Charakter der Kurve u. das Anwachsen des Stromes der Abscheidung eines Elementes zuzuschreiben, daß mit Hg keine Verb. bildet. Die Verunreinigungen werden auf $0,5-0,4 \times 10^{-4}$ Äquivalent pro l geschätzt u. machen sich bei 1,0 V besonders bemerkbar. Da der analyt. Nachweis von Zn, Ni, Co, Fe, deren Abscheidungspotentiale in der Nähe dieses Wertes liegen, negativ ausfiel, so können diese Elemente in nicht höherer Konz. als 10^{-5} Äquivalent pro l in den Lsgg. vorhanden sein, u. Vff. vermuteten, daß die Verunreinigungen aus den Homologen des Mn, dem Eka- u. Dwmangan bestehen. — Zur Trennung werden Streifen von Zn- oder Pt-Folie, die mit Zn-Stangen verbunden sind, in die konz. Lsg. getaucht, damit sich alle Metalle mit einem weniger negativen Potential als das des Zn abscheiden. Der Nd. wurde abgekratz, in wenigen Tropfen HCl gel., zur Trockne eingedampft oder mit NaOH gefüllt u. das Röntgenspektrum mit dem App. von SIEGBAUM untersucht. Die L_{β_1} -Linie des Elements 75 wurde sogleich beobachtet, die L_{α_1} -Linie wurde durch die K_{α_1} -Linie des Zn verdeckt. Der erste Buckel der Stromspannungskurve war indessen nicht von dem Element 75 verursacht, denn er verschwindet, wenn H_2S in die angesäuerte Mn-Salzlsg. geleitet wird, u. das Röntgenspektrum des dabei entstehenden Nd. zeigte keine Linien des Dwmangans. Der 2. Buckel wurde jedoch nicht durch H_2S beeinflusst. Wenn die Lsg. mit NaOH behandelt wurde, gaben nur die gefüllten Hydroxyde die Linie des Elements 75. Wegen der hohen Zn-Mengen, die nach dieser Methode in die Lsg. hmeingebracht werden,

schlugen Vff. einen andern Weg ein: In eine nahezu gesätt. Lsg. von reinem $MnSO_4$ wurde ein kleiner Tiegel, der Mn-Amalgam enthielt, u. ein großes Stück Pt-Folie, das mit dem Mn-Amalgam in Berührung war, gebracht. Nach einigen Tagen wurde die Pt-Folie herausgenommen, abgespült, der Nd. mit konz. HCl abgewaschen, diese Lsg. mit W. verd., mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, H_2S durchgeleitet, un Zn, Ni, Co etc. auszufallen. Die Lsg. enthält Mn mit ca. 2% Dwmangan. Konz. saure, das Element 75 enthaltende Chloridlsgg. sind grünlich, das trockne Chlorid dunkelt rasch u. wird beim Stehen schwarz. Neutrale, das Element 75 enthaltende Chloridlsgg. scheiden beim Stehen an der Luft einen gelblich braunen Nd. ab, dieser Nd., der wahrscheinlich infolge von Oxydation entsteht, tritt bei der elektrolyt. Methode der Vff., bei der H_2 -Atm. vorherrscht, nicht auf. Demnach sind beim Element 75 die Verbb. mit höherer Wertigkeit beständiger als die des Mn. Hiermit steht im Einklang, daß $MnCl_2$, aus $KMnO_4$ dargest., einen 6-mal so großen polarograph. Buckel liefert wie eine ebenso konz. Lsg. von $MnSO_4$. (Vgl. auch DRUCE, S. 856). Die spektroskop. Ergebnisse sind folgende: $L_{\alpha_1} = 1430$, $L_{\beta_1} = 1253,3$, $L_{\beta_2} = 1204,3$, $L_{\gamma_1} = 1059$ X.E. bezogen auf die K_{β} -Linie des Cu, davon ist die L_{α_1} -Linie nicht so genau gemessen wie die übrigen. Vff. sind der Ansicht, daß die von NODDACK, TACKE u. BERG (Naturwissenschaften 13. 567; C. 1925. II. 796) aus ihren röntgenspektroskop. Ergebnissen gezogenen Schlüsse auf das Element 75 nicht überzeugend sind, da 2β -Linien der L-Serie mit denen von W zusammenfallen; die L_{β_2} - u. L_{β_3} -Linie fallen genau mit den L_{α_1} u. L_{α_2} -Linien (1204,7 bzw. 1216,0 X.E.) des Thalliums zusammen. Die bei der nach Ansicht der Vff. abnorm hohen Dispersion beobachtete L_{α_1} -Linie, die bei der gewöhnlichen Siegbahn-Dispersion von der K_{α_1} -Linie des Zn nicht unterschieden worden ist, kann nach Vff. eine neue bisher un beobachtete Linie des Zn-Dubletts sein. Die Vff. halten „in Aubetracht des chem. Charakters des Elements“ den Namen „Dwmangan“ für besser als den Namen „Rhenium“. (Nature 116. 782—83. 1925. Prag, Univ.)

JOSEPHY.

A. N. Campbell, *Das Vorkommen von Dwmangan (Ordnungszahl 75) in Manganzsalzen*. Zu den Ausführungen von DOLEJŠEK u. HEYROVSKÝ (vgl. vorst. Ref.) bemerkt Vf., daß aus den Polarisationskurven noch keineswegs auf das Element 75 geschlossen zu werden braucht. Vf. ist vielmehr der Ansicht, daß das Potential von $-1,00$ V, bei dem der 2. Buckel der Stromspannungskurve beginnt, welchen DOLEJŠEK u. HEYROVSKÝ der Abscheidung des Dwmangans zuschreiben, das Potential darstellt, bei dem die Abscheidung des H_2 beginnt; denn die Abscheidung des Mn bei $-1,3$ V wird von heftiger H_2 -Entw. begleitet. Wenn man annimmt, daß die $MnSO_4$ -Lsg. neutral ist, müßte das Gleichgewichtspotential des H_2 bei $-0,13$ V liegen, eine Überspannung von $0,87$ V ist ein Wert, der an einer Kathode aus blankem Pt durchaus realisierbar ist. Der oscillierende Charakter der Potentialkurve in der Nähe des Abscheidungspotentials des Mn kann von der gleichzeitigen Abscheidung von Mn u. H_2 herrühren. Um diese Frage zu entscheiden, müßte eine Stromspannungskurve aufgenommen werden, wenn sich dieselbe Kathode in einem Elektrolyt befindet, der kein Mn enthält, z. B. in Na_2SO_4 . — Ferner weist Vf. darauf hin, daß bei der Elektrolyse von $MnCl_2$ -Lsgg. $MnCl$ gebildet wird, das in der Nähe der Kathode sehr schnell hydrolyt. gespalten wird u. komplizierte Potentialbeziehungen erzeugt. (Nature 116. 866. 1925. Aberdeen, Univ.) JOSEPHY.

Shigeru Toda, *Die Oxychloride des Quecksilbers. Gleichgewicht in dem System: Mercurichlorid, gelbes Mercurioxyd und Wasser bei 35°*. Die Unters. des in der Überschrift genannten Gleichgewichts bei 35° ergab, daß nur die beiden Oxychloride $HgCl_2 \cdot 2HgO$ u. $HgCl_2 \cdot 4HgO$ existieren, von denen das letztere wahrscheinlich mit gelbem HgO eine feste Lsg. bildet. Die Löslichkeit des gelben HgO in W. von 35° ist $0,0014$ g pro 100 g W. oder Lsg., die des $HgCl_2$ bei derselben

Temp. 9,39 g in 100 g W. oder 8,58 g pro 100 g Lsg. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. 4. 305—10. 1921.) BÖTTGER.

F. Feigl und A. Sucharipa, *Zur Kenntnis des Amidierungsvorganges bei Mercurosalzen*. Vff. beschreiben Verss., aus denen hervorgeht, daß bei der Einw. von NH_3 auf HgCl zunächst *Mercurioamidochlorid*, Cl-Hg-Hg-NH_2 , entsteht, welches dann in *Mercuriamidochlorid*, Cl-Hg-NH_2 , u. Hg zerfällt. Dieser Zerfall schreitet allmählich fort, wird aber nicht vollständig, sondern strebt einem Maximum zu, weil das *Mercuriamidochlorid* sich umgekehrt mit Hg zu der *Mercuroverb.* zu vereinigen vermag. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 134—40. 1925. Wien, Univ.) BÖTTGER.

S. Ramachandran, *Die Reaktion zwischen Wismuttrisulfid und Salzsäure*. (Vgl. S. 180.) HCl in jeder Konz. (bis 1:16 aq) wirkt auf Bi_2S_3 unter H_2S -Entw. Je verdünnter die Säure bei der Rk. zwischen HCl u. Bi_2S_3 ist, bei umso höherer Temp. beginnt die Entw. von H_2S . Bi_2S_3 ist ll. in sd. HCl von der Konz. 1:5 aq. (Chem. News 131. 294—95. 1925. Anantapur [Madras], Ceded Districts Coll.) JOS.

Edward J. Weeks und J. G. F. Druce, *Wismuttrihydrid und Silberwismutid*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1069. 1790; C. 1925. II. 904. 2253.) Wismuttrihydrid entsteht durch therm. Zers. des Dihydrids im Vakuum. $3\text{Bi}_2\text{H}_2 = 4\text{Bi} + 2\text{BiH}_3$. Da die Ausbeute hierbei nur gering ist, stellen Vff. BiH_3 durch Red. von Bi_2H_2 mittels H_2 dar u. führen BiH_3 durch Absorption in ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. in Ag_3Bi über. Um sicher zu sein, daß nicht der H_2 mit AgNO_3 eine Fällung gibt, wird dieser nach der Reinigung erst durch die AgNO_3 -Lsg. geleitet, die zur Rk. mit dem BiH_3 benutzt wurde. Das Gas, das nach der Rk. aus der Lsg. entwich, wurde erhitzt, u. wenn das AgNO_3 weitgehend zers. war, nahm die Flamme stahlgraue Farbe an, u. dünne Wolken von Wismutoxyd wurden gebildet. In der Lsg. bildet sich ein schwarzer Nd. von Ag_3Bi . Das Bi_2H_2 darf keine Spuren von Chlorid enthalten, um das Wismutid rein zu erhalten. Vff. stellen darum Bi_2H_2 durch Red. eines Bi-Salzes mit Al oder KOH dar. Die Red. des Bi_2H_2 zu BiH_3 erfolgt nach der Gleichung: $2\text{Bi}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = 2\text{BiH}_3 + 2\text{Bi}$. Ag_3Bi ähnelt in Aussehen u. Eigenschaften dem Ag-Antimonid, es kann in der Bunsenflamme geschmolzen werden. Von W. u. HCl wird es nicht angegriffen, in warmer verd. HNO_3 löst es sich, wobei sich wegen weiterer Oxydation nur wenig BiH_3 bildet. Die Rk. $\text{Ag}_3\text{Bi} + 3\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 3\text{AgNO}_3 + \text{BiH}_3$ ist also reversibel, deswegen muß zur Darst. des Ag_3Bi ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. genommen werden. (Nature 116. 710. 1925. Battersea Grammar School.) JOSEPHY.

Picon, *Einfluß des Vakuums und der Hitze auf das neutrale und basische Wismutnitrat. Bestimmung des Konstitutionswassers und der Salpetersäure in diesen Salzen*. Bei mehrmonatlichem Aufbewahren im Vakuumexsiccator über P_2O_5 oder bei 10-täg. Trocknen bei 100° erhält man folgende Wismutnitrate: $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $12\text{BiO} \cdot 12\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{BiO} \cdot 18\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BiO} \cdot 10\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Bei 260° in O_2 -Strom entsteht das bas. Salz $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (\text{BiO} \cdot \text{NO})_2$, bei 375° ein Körper von ungefährr Zus. $2(\text{NO}_3 \cdot \text{BiO}) \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3$, bei 425° das gelbe Wismutoxyd Bi_2O_3 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 516—18. 1925.) BIKERMAN.

Lothar Wöhler und W. Müller, *Die Chloride und Oxyde des Rhodiums*. (Vgl. WÖHLER, BALZ u. METZ. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 205; C. 1925. I. 33.) Bei der Chlorierung von *Rh* zwischen 300 — 948° bildet sich nur RhCl_3 , zwischen 948 — 968° ein Gemisch von RhCl_4 u. RhCl , welches sich durch Schlämmen zerlegen läßt. Feststellung der Druckkurven der drei Chloride ergab für Erreichung eines Druckes von 1 at bei RhCl_3 948° , RhCl_2 958° u. RhCl 965° . RhCl ließ sich mittelst fl. Cl_2 bei 20 u. 60° nicht erhalten. — Erhitzen von RhCl_3 in O_2 bei ca. 800° ergibt feinverteiltes Rh_2O_3 . Vff. stellen die Druckkurve dieses Oxydes fest u. finden durch stufenweise Dissoziation auch die Kurven der Verb. RhO u. RhO_2 . Die-

selben konnten durch Dissoziation des höheren Oxydes oberhalb 1113 bzw. 1121° in O₂ von 1 at. oder auch durch Absaugen des berechneten O₂ mit nachfolgender Trennung durch Schlämmen dargestellt werden. Sie sind etwas hellfarbiger als Rh₂O₃ u. ebenso empfindlich gegen H₂ wie dieses, in Säuren unl. — Rh erwies sich selbst bei 1150° in Luft als nicht flüchtig. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 125—38. 1925. Darmstadt, Techn. Hochsch.) ULMANN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Sir William Bragg und R. E. Gibbs, *Die Struktur des α - und β -Quarzes*. Frühere Verss. von BRAGG (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 89. 575; C. 1914. I. 1398) über die Struktur des Quarzes u. von GIBBS (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 107. 561; C. 1925. I. 138) über die Änderung der Reflexionsintensität des Quarzes zwischen 0 u. 700° führten zu dem Schluß, daß die Umwandlung des α -Quarzes in β -Quarz bei 570° nur mit kleinen Atomverschiebungen im Quarzgitter verknüpft sein kann. Daß aber andererseits ein definierter Umwandlungspunkt vorliegt, beweisen die Änderungen der opt. u. mechan. Eigenschaften. Mittels des Drehkristallverf. werden Aufnahmen von Quarz bei Zimmertemp. u. bei 700° gemacht. In bezug auf Gitterabmessungen zeigen beide Modifikationen nur geringfügige Unterschiede, welche auf die Wärmeausdehnung zurückzuführen sind. Das Elementarparallelepiped besitzt noch die Abmessungen $a = 4,89$, $c = 5,375$ Å. u. enthält 3 Moll., welche beim β -Quarz in fast derselben Weise angeordnet sein müssen wie beim α -Quarz. β -Quarz gehört der Raumgruppe D_6^4 oder D_6^5 an, während die Raumgruppe des α -Quarzes D_3^4 oder D_3^5 ist. Der einzige Unterschied in den Röntnogrammen des α - u. β -Quarzes liegt in den Intensitäten einzelner Linien. Längs der Hauptachse wird eine Schraube von Si- u. O-Atomen gebildet. Der Abstand eines O-Atoms von 6 anderen benachbarten O-Atomen beträgt 2,55 Å., der kleinste Abstand Si-O 1,55 Å. u. der Abstand von einem Si-Atom zum nächsten beträgt 3,034 Å. Jedes Si-Atom ist von 4 O-Atomen u. jedes O-Atom von 2 Si-Atomen umgeben. Die Bindungen eines Si-Atoms zu 2 O-Atomen schließen miteinander einen Winkel von 155° ein. In Figuren ist die Projektion des Elementarparallelepipeds u. die Atomanordnung angegeben u. die kleine Atomverschiebung beim Übergang des β -Quarzes in α -Quarz unter Erniedrigung der Symmetrie demonstriert. Aus dem Gittermodell läßt sich die Verzwilligung des Quarzes leicht ableiten u. desgleichen die elektr. Eigenschaften erklären. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 109. 405—27. 1925.) BECKER.

Serge I. Tomkeieff, *Die Struktur des Aragonits*. Vf. stellt ein Aragonitmodell auf, welches bei seiner Umwandlung in Calcit einen Minimalbetrag an Energie verbrauchen soll. Ätzfiguren an Aragonitkristallen zeigen dasselbe Verh., wie es bei dem theoret. aufgestellten Modell zu erwarten ist. Die Gitterabstände bei dem theoret. Modell des Vf. stimmen in 6 Fällen von 8 Flächen mit den experimentell beobachteten Werten von BRAGG (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 105. 16; C. 1924. I. 2490) überein. In den anderen beiden Fällen sollten die Gitterabstände nur die Hälfte des beobachteten Wertes betragen. Vf. führt dies darauf zurück, daß der natürliche Aragonit teilweise in Calcit umgewandelt sei. Das so aufgestellte Modell leistet den beobachteten Röntgeninterferenzintensitäten in keiner Weise Genüge, was Vf. damit abtut, daß man über die Röntgenintensitäten noch zu wenig wisse. Weiter ist die Symmetrie des neuen Modells monoklin (Raumgruppe C_{2h}^2) statt rhomb., was mit den kristallograph. Messungen ebenfalls nicht übereinstimmt. (Mineral. Magazine 20. 408—34. 1925. Newcastle-upon-Tyne.) BE.

F. Ulrich und W. Zachariasen, *Über die Kristallstruktur des α - und β -CdS, sowie des Wurtzits*. Vf. untersuchen die beiden Modifikationen des CdS- α CdS,

welches durch Glühen eines Nd. in Schwefeldampfatosphäre bei 700—800° hergestellt wurde u. welches dem mikroskopischen Aussehen nach mit dem Greenockit identisch ist, kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe C_{6v}^4 u. ist isomorph dem Wurtzit. $a = 4,142 \text{ \AA}$, $c = 6,724 \text{ \AA}$ Atomkoordinaten: Cd ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0$), ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$), S ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, p$), ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, p + \frac{1}{2}$), Parameter $p = \frac{2}{3} \cdot \beta \text{CdS}$ wurde hergestellt durch Fällung einer Lsg. von CdSO₄ mit H₂S u. Trocknen des Nd. bei 70°. βCdS kristallisiert regulär u. ist isomorph der Zinkblende. $a = 5,820 \text{ \AA}$. Neu bestimmt wurde das Wurtzitgitter. $a = 3,836 \text{ \AA}$, $c = 6,277 \text{ \AA}$. (Ztschr. f. Kristallogr. 62. 260—73. 1925. Oslo.) BECKER-ROSE.

H. E. Buckley und W. S. Vernon, *Die Kristallstruktur der Quecksilbersulfide*. Das kub. HgS, der Metacinnabarit, kristallisiert im Zinkblendetypus mit einer Kantenlänge des Elementarparallelepipeds von 5,854 Å. Zinnober kristallisiert hexagonal. $a = 4,160$, $c = 9,540 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe ist D_3^2 . Atomkoordinaten: Hg (000), ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$), ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$), S ($\frac{1}{3} + p, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$), ($0 - p, 0 - p, \frac{1}{2}$), ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3} + p, \frac{2}{3}$); $p = 0,125$. Die Hg-Atome sind in einem einfachen rhomboedr. Gitter angeordnet, während die S-Atome in der (0001)-Ebene parallel zur a-Achse liegen. Der Abstand benachbarter S-Atome beträgt 3,52 Å, der Abstand der Hg-Atome von den S-Atomen 2,54 u. 2,94 Å. Im Metacinnabarit beträgt der Abstand Hg-S 2,54 Å. Wie beim Quarz, ist auch beim Zinnober die opt. Aktivität auf die spiralförmige Anordnung in Richtung der c-Achse zurückzuführen. Daß entsprechend den zweierlei Atomabständen Hg-S die Hg-Atome zwei verschiedene Durchmesser besitzen, führt Vf. auf Abweichungen des Hg-Atoms vom kugelförmigen Bau zurück. Die Resultate stimmen mit jenen von BYVOET, KOLKMEYER u. KARSEN (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 327; C. 1924. II. 1154) u. MANGUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1483; C. 1923. III. 291) überein. (Mineral. Magazine 20. 382—92. 1925. Manchester, Univ.) BECKER.

Ralph W. G. Wyckoff, Herbert E. Merwin und Henry S. Washington, *X-Strahlenmessungen an Pyroxenen*. Die Pyroxene zerfallen ihrer Struktur nach in 4 Typen. Der Diopsidtyp enthält außer Diopsid den Aemit, Hedenbergit, Jadeit, Augit u. Schefferit. Im Enstatittyp kristallisieren Enstatit u. Hypersthen. Der Wollastonittypus findet sich beim Wollastonit, Pektolit, Schizolit u. Bustamit. Die Rhodonitgruppe enthält die verschiedenen Rhodonite. In keine dieser Typen lassen sich künstliches PbSiO₃, Alamosit, Klinocstatit, Spodumen, Pyroxmangit, Sobralit u. Babingtonit einordnen. Es ergab sich dabei, daß das Mg ohne größere Veränderungen im Gitter durch Fe^{II} ersetzt werden kann. Größer sind die Änderungen beim Ersatz durch Mn u. am größten durch Ca. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 10. 383—97. 1925.) ENSZLIN.

W. Stahl, *Über Ausscheidung von Boden-, Haar- und Mooskupfer in Kupfersteinen*. Vf. bespricht an Hand der Arbeiten von REULEAUX, CZEDIK, SELLMER, TIEDEMANN u. eigener Verss. (unter Mitarbeit von W. Truthe) die Ausscheidung von Boden-, Haar- u. Mooskupfer in Kupfersteinen. Mooskupfer hat eine andere Entstehungsursache als das Haarkupfer. Feuerfl. kupferreicher Stein löst je nach seiner Zus. u. der Ofentemp. gewisse Mengen von dem anwesenden Bodenkupfer auf u. gibt dieses in noch mehr oder weniger fl. Zustände beim Erstarren wieder ab. Beim beschleunigten Erstarren wird dieses Kupfer moosartig aus dem Stein herausgedrückt, u. es tritt in diesem besonders in Blasenräumen auf. Es handelt sich hierbei um physikal. im Stein gel. gewesenes Kupfer u. auch wohl um geringere Drucke als bei der Haarkupferausscheidung. (Metall u. Erz 22. 480—82. 1925.) K. WOLF.

Geoffrey N. Ridley, *Theorien über die Konstitution natürlicher Silicate*. Besprechung älterer u. neuerer Theorien über die Struktur der Silicate. Es wird an-

genommen, daß sich Fünfer- bzw. Sechseringe von Si- oder Al-Atomen bilden, welche ähnlich denen des C gebaut sind. (Chem. News 131. 305—08. 1925.) ENSZ.

Georg O. Wild und **R. Klemm**, *Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien*. III. *Topas*. IV. *Diamant*. (II. vgl. S. 33.) *Topase* wurden wie früher untersucht u. gefunden, daß die gelbe Farbe auf den Gehalt an Cr zurückzuführen ist. Bei farblosen Krystallen sind die 3 Hauptlinien des Cr (4298,7; 4274,8 u. 4254,3) abwesend, hellgelb sehr schwach, gelb stärker, rosa (gebrannt) stark. Außerdem wurden bei einzelnen Individuen Linien des Fe, V, Ag u. Na gefunden. Abwesend waren Mn, Mg, Li, Ca u. Ga. Die aquamarinblaue Varietät zeigt außer starken Linien des Fe keine andern. Ein kanariengelber u. weißer *Diamant* ergaben keine Linien, die nicht schon im Elektrodenspektrum vorhanden waren. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 321—23. Inst. f. Edelforschung, Idar.) ENSZLIN.

Georg O. Wild und **R. Klemm**, *Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien*. V. *Spodumen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Ein farbloser *Spodumen* enthielt neben den Linien des Fe die des Co, Sn u. Na. Die grüne Abart, der *Hiddenit*, hat als Pigment Cr, was sich auch durch Vergleich der Intensität der Linien mit der Farbdichte beweisen läßt, außerdem wurden gefunden: Na, Sn, Vd, Mn, Co, Ag, Ti, Li. Gelber *Spodumen* zeigt starke Fe-Linien außerdem starke Mn- u. Co-Linien. Die rosa oder lila *Kunzite* enthalten im wesentlichen die Beimengungen der andern *Spodumen*, dazu kommt noch Ca, Co fehlt, ebenso V. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 324—26.) ENSZLIN.

J. Barthoux, *Einige Mineralien aus Marokko*. Neben den bereits in Bull. Soc. franç. Minéral 47. 36; C. 1924. II. 1327 beschriebenen selteneren Mineralien hat Vf. in Marokko noch festgestellt: *Pyrolusit*, *Molybdänit*, *Wolframit*, *Magnetit*, *Pyrit*, *Chalkopyrit*, *Zinkblende*, *Smithsonit*, *Erbescit*, *Stilbit*, *Miespickel*, *Baryt*, *Wolfsbergit*, *Wollastonit*, *Hornblende*, *Grossular*, *Idokras*, *Epidot* u. *Graphit*. Beschreibung derselben u. ihrer Fundpunkte. (Bull. Soc. franç. Minéral 48. 226—35. 1925.) ENSZ.

J. Barthoux, *Mineralien von Djebel Debar (Constantine) und ihr Ursprung*. In dem Gebirge Djebel Debar (Afrika) befinden sich Arsenlager, welche Vf. näher untersucht hat. Er hat dabei die folgenden Mineralien festgestellt: *Skorodit*, *Dussertit* grün. D. 3,75, Härte 3,5. Zus. $(AsO_4)_2(Fe, Al)_3(Ca, Mg)_3(OH)_6$, *Pitticit*, *Opal*, *Hyalit*, *Halloysit*, *Alunit*, *Hydrargyllit*, *Wad* u. *Jarosit*. Vf. behandelte auch die Entstehung der Lagerstätte. (Bull. Soc. franç. Minéral 48. 99—115. 1925.) ENSZ.

J. Barthoux, *Ein Zusammenvorkommen von Apatit und Rutil*. In Apatitkrystallen aus der arab. Wüste stellte Vf. fest, daß das färbende Agens in den Apatiten kleine nadelartige Einschlüsse von Rutil darstellt. (Bull. Soc. franç. Minéral 48. 225—26. 1925.) ENSZLIN.

F. N. Guild, *Bornit als Hochofenprodukt*. *Buntkupfererz* wurde als Sublimationsprod. an den Hochofenwänden der Kupferhütte Miami, Arizona, in Kombination eines gestreckten Rhomboeders mit dem Würfel gefunden. Er ist innig mit Kupferkies verwachsen. (Amer. Miner. 9. 201—05. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 159. Ref. W. EILEL.) ENSZLIN.

J. Barthoux, *Calcit und neue Typen von Coelestin von Moquattam (Ägypten)*. (Bull. Soc. franç. Minéral 48. 219—24. 1925.) ENSZLIN.

A. S. Eakle, *Camsellit von Californien*. ELLSWORTH u. POITEVIN (Trans. Roy. Soc. Canada 15. 1—8. 1921; C. 1922. III. 484) betrachten das Mineral als einfaches wasserhaltiges Magnesiumborat von der Zus. $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$. Ein feinfaseriger *Camsellit* in einem dunkelgrünen Serpentin der Bolinas Bay, Marin Cy., Californien, hat die Zus. $2(MgO, FeO) \cdot (B_2O_3 \cdot SiO_2) \cdot H_2O$, wobei die SiO_2 die B_2O_3 zu vertreten vermag. Das Verhältnis von $SiO_2 : B_2O_3$ ist 1 : 4. D. 2,60. Er zersetzt sich beim Kochen mit HCl nur sehr schwer. Das Mineral wurde wahrscheinlich bei der

Einw. h. B_2O_3 -Quellwassers auf den Serpentin gebildet. (Amer. Miner. 10. 100—02. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 184—85. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. S. Larsen und Helen E. Vassar, *Chalcoalumit, ein neues Mineral von Bisbee, Arizona*. Das Mineral bildet blaß-blaugrüne Krusten auf braunem Limonit, D. 2,29, Härte 2,5. Es ist opt. positiv. $\alpha = 1,523$; $\beta = 1,525$ u. $\gamma = 1,532$. Ll. in h. konz. Säuren. Zus. $CuO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$. Es zersetzt sich leicht, wobei $CuSO_4$ weggeführt wird, wahrscheinlich zu Gibbsite. (Amer. Min. 19. 79—83. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 183—84. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Paul Ramdohr, *Beobachtungen am Chalmersit ($CuFe_2S_3$) mit einem Hinweis auf die durch ihn möglichen Aufbereitungsschwierigkeiten*. Vf. weist an Hand der bisherigen Literatur u. durch Beschreibung einer Anzahl neuer Fundpunkte auf die große Verbreitung des Chalmersits, $CuFe_2S_3$ hin, der mit dem von BREITHAUPT [POGGENDORFS Ann. 59. 325 (1843)] beschriebenen Mineral „Cuban“ ident. ist. In manchen Fällen ist der Chalmersit nicht mehr als solcher erhalten, sondern durch ein Gemenge von Pyrit u. Kupferkies pseudomorphisiert. Die charakterist. Struktur ist dabei leicht erkennbar. Vf. betrachtet die bisher bekannten Vorkommen des Minerals unter einem einheitlichen geolog. Gesichtspunkt. Es zeigt sich, daß immer hochtemperierte Bildungen vorliegen u. zwar besonders kontaktmetasomat. Natur. Hinsichtlich der aufbereitungstechn. Schwierigkeiten, die sich bei chalmersitführenden Erzen durch die eigentümliche Verwachsungsstruktur ergeben, wird hervorgehoben, daß der Chalmersit magnet. ist, wechselnd, aber durchaus in der Größenordnung des Magnetkies. Hierdurch wird verständlich, daß bei der Entfernung von Magnetkies durch Magnetscheidung der Chalmersit verloren geht u. daß die dünnen Chalmersitlamellen eine Menge Kupferkies in die magnet. Portion mitreißen bzw. bei schwächerem Magnetfeld bedeutende Mengen von Mittelprodd. veranlassen. (Metall u. Erz 22. 471—74. 1925. Clausthal i. Harz.) K. WOLF.

J. Orcel, *Über den Chlorit der Marundite von Transvaal*. Der Chlorit ist sehr rein, optisch positiv u. grünlich. Er gehört zu der Gruppe der Fe-haltigen Mg-Prochlorite u. hat die Zus. $4SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 7MgO \cdot 6H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 795—97. 1925.) ENSZLIN.

Paul Gaubert, *Über den Eisenbrucit*. Das von SANDBERGER (N. Jahrb. f. Mineral. 1880. II. 289) als Eisenbrucit von Siebenlehn bei Freiberg bezeichnete Mineral, welches aus weißen rhomb. Lamellen besteht, ist kein reines, wasserhaltiges Fe-Mg-Hydroxyd. Der in der Analyse gefundene Gehalt an SiO_2 ist nicht als Quarz, sondern als Chrysotil vorhanden. Als Zus. für den Eisenbrucit ergibt sich dann $7(Mg, Fe)O \cdot CO_2 \cdot 10H_2O$. (Bull. Soc. franç. Minéral. 48. 216—19. 1925.) ENSZ.

A. C. Hawkins, *Fluorit von Rochester, New York*. Die Fluorite sind kleine purpurnote u. blaue Würfel, die oft Petroleum Einschlüsse enthalten. (Amer. Min. 10. 34—36. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 186. Ref. W. EITEL.) ENSZ.

A. S. Eakle, *Foshagit, ein neues Calciumsilicat von Crestmore, Californien*. Das Mineral, welches dem Mineralogen FOSHAG zu Ehren Foshagit genannt wurde, kommt in Blöcken von Vesuvian mit Thaumazit im Wet Weather Steinbruch bei Crestmore vor. Es hat die Zus. $H_2Ca_3(SiO_4)_3 \cdot 2H_2O$. (Amer. Miner. 10. 66. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 185. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

A. S. Eakle, *Foshagit, ein neues Silicat von Crestmore, Californien*. (Vgl. vorst. Ref.) Foshagit ist schneeweiß, dicht fasrig mit etwas Seitenglanz. D. 2,36. Härte 3. Ll. in HCl unter Gelatinieren. Das Mineral ist rhomb., opt. positiv mit $\alpha = \beta = 1,594$ u. $\gamma = 1,598$. Es steht dem Hillebrandit sehr nahe. (Amer. Miner. 10. 97—99. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. 1925. II. 185. Ref. W. EITEL.) ENSZ.

E. S. Simpson, *Goongarrit, ein neues Mineral von Comet vale, West Australien*. Das Mineral wurde am Goongarric See in Westaustralien gefunden. Es bildet unregel-

mäßige Massen u. kleine Tafeln in Quarz. Begleitmineral ist Au. Es ist wahrscheinlich monoklin., spröde, hat Härte 3 u. D. 7,29. L. in HCl u. HNO₃. In letzterer unter Abscheidung von PbSO₄. Zus. 4PbS·Bi₂S₃. Als sekundäre Zersetzungsprod. treten Bismutin, Cerussit u. Anglesit auf. (Journ. Roy. Soc. West. Australia 10. 65. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 133. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

T. L. Watson, *Högbomit von Virginia*. Vf. fand Högbomit in einem Schmirgelfels in Virginia, welcher mit den Funden von GAVELIN (Bl. Geol. Inst. Upsala 15. 289; C. 1917. I. 601) in Lappland übereinstimmt. In dem virginischen ist Spinell gegen Magnetit vorherrschend. (Amer. Miner. 10. 1—9. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 199—200. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

W. Meigen und Fr. Nachreiner, *Osannit von Alter Pedroso (Portugal)*. Von ganz reinem mit Jodmethyl getrenntem Material wurden mehrere untereinander übereinstimmende Analysen angefertigt. Danach würde der *Osannit* aus 45,66% Riebeckit, 13,76% Arfvedsonit u. 35,30% Aktinolith bestehen, wobei das gesamte W. u. 1% R₂O übrig bleibt. Als Summenformel für das Mineral ergibt sich H₁₀(Na, K)₂₂(Fe^{II}, Mn, Mg, Ca)₂₃F₁₃^{III}(Si, Ti)₃₁O₁₀₀·Fe^{II}:Fe^{III} stehen etwa in dem Verhältnis 3:2. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 327—30.) ENSZLIN.

W. Meigen und Fr. Nachreiner, *Analysen einiger Gesteine von Alter Pedroso und aus den Apache-Mts.* (Vgl. vorst. Ref.) Von Alter Pedroso, Alemejejo, Portugal, wurden ein Umptekit, ein Olivingabbro u. ein Aplit aus dem Gefolge des Umptekits analysiert. Von den Apache-Mts, Westtexas gelangten 2 Apachite u. ein Comendit zur Untersuchung. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 331 bis 333.) ENSZLIN.

W. F. Foshag, *Priceit von Furnace Creek, Inyo County, California*. *Priceit* oder *Pandermit* wurde in Furnace Creek als Knollen u. unregelmäßige Massen in weichem grünlichem Ton angetroffen. Derselbe ist rein weiß, Härte 3—3,5, D. 2,43. Lichtbrechung $\alpha = 1,571$, $\beta = 1,590$ u. $\gamma = 1,593$. Zweiachsig, opt. positiv von der Zus. 5CaO·6B₂O₃·9H₂O. Auf dem *Priceit* findet man als sekundäres Mineral *Colemanit*. Der *Priceit* ist primäres Ausscheidungsprod. (Amer. Miner. 9. 11—13. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 203—04. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

A. Demay, *Über zwei neue Formen des Quarzes in den bergkieseligen Porphyren: Lamellenquarz und Knollen von Narbenquarz.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 676—79. 1925.) HAASE.

J. Orcel, *Neue Mineralien*. *Schallerit* kommt in Adern in Zinkerzgängen von New Jersey vor. Es ist braun. Härte 4,5—5. D. 3,368. Es ist opt. einachsig negativ mit der Lichtbrechung α 1,704 u. β 1,679. Von w. HCl wird es langsam angegriffen. Es ist leicht flüchtig. Zus. 12MnO·9SiO₂·As₂O₃·7H₂O. Seinen Namen hat das Mineral nach dem amerikanischen Forscher WALDENAR T. SCHALLER. (Bull. Soc. franç. Minéral 48. 238. 1925.) ENSZLIN.

G. Flink, *Sphenomanganit von Långbanshyttan*. Der Manganit von Långbanshyttan ist sphenoid. ausgebildet. Der hemiedr. Habitus des Manganits wird von verschiedenen Forschern bestritten. Vf. schlägt bis zur entgeltigen Klärung der Frage, ob aller Manganit sphenoid. ist, für diese Form den Namen *Sphenomanganit* vor. (Geol. För. Förh. 41. 329—36. 1919. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 200—01. Ref. PRUTTI ESKOLA.) ENSZLIN.

A. Boldyrew, *Krystallographische Studie über den Tschefkinit aus dem Ural*. Genaue Messungen der Winkel, welche die Verschiedenheit vom Orthit beweisen, wurden durchgeführt. Zus. Si₃Ce₂CaO₁₀. (Bull. Soc. franç. Minéral 48. 120—27. 1925.) ENSZLIN.

E. N. Alley, *Zonolit: Nutzbarmachung eines wertlosen Minerals*. Das glimmerartige Mineral wird in dem Kootenaikal bei Libby, Montana, gefunden. Es wird abgeröstet, wobei es eine goldgelbe Farbe annimmt. Es wird dann als Malfarbe

verwandt. Weiter wird es als feuerfestes Ofenmaterial u. zur Zementfabrikation benutzt. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 819—20. 1925.) ENSZLIN.

P. A. Wagner und **T. G. Trevor**, *Platin im Waterberg Distrikt*. Es handelt sich um 2 Lagerstätten in der Umgebung von Pretoria. Über die erste vgl. C. 1924. II. 2456. Die zweite liegt 230 km nordöstl. von Pretoria. Die Verteilung des Erzes in der letzteren ist gleichmäßiger als in der ersten. Die Pt-Metalle sind in ihr primär an bas. Gesteine wie Norite u. Horthonolit-Dunite gebunden, in denen sie als gut ausgebildete Krystalle u. unregelmäßige Körner auftreten. Eine Analyse ergibt 84,00 Pt; 2,3 Os + Ir; 0,20 Rh; 0,30 Pd; Spur Cu; 0,00 Ni; 12,80 Fe. Die Verbreitung des Pt in den Gesteinen ist noch nicht geklärt. Sie enthalten 6,8—57,3 g Pt pro Tonne. Das Auftreten in den Horthonolit-Duniten wird auf die Löslichkeit von Pt in FeO erklärt. Die wirtschaftliche Bedeutung läßt sich erst abschätzen, wenn die Verhältnisse in größeren Tiefen klargelegt sind. (S. African. Journ. of Industr. Pretoria 6. 577—97. 1923. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 229. Ref. E. KAYSER.) ENSZLIN.

P. A. Wagner und **T. H. Trevor**, *Weitere Platinfunde*. (Vgl. vorst. Ref.) (S. African. Mining and Engin. Journ. Johannesburg 1924. 312—13. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 224.) ENSZLIN.

H. Merensky, *Die Platinlager von Lydenburg*. (Vgl. vorst. Ref.) (S. African. Mining and Engin. Journ. Johannesburg 35. 474—76. N. Jahrb. f. Mineral. 1925. II. 230.) ENSZLIN.

P. A. Wagner, *Die Platinlagerstätten im westlichen Teil des Lydenburg Distrikts, Transvaal*. (Vgl. vorst. Ref.) (S. African. Journ. of Industries 1925. Pretoria, Sep. 26 S. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 230.) ENSZLIN.

P. A. Wagner und **E. T. Mellor**, *Über einen Platinhaltigen Hortonolit-Dunit aus dem Lydenburgdistrikt*. (Vgl. vorst. Ref.) (Trans. geol. soc. S. Africa 28. 1—17. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 230. Abt. B. 1925. II. 106—12.) ENSZ.

Hans Merensky, *Neue Mitteilungen über die Platinvorkommen in basischen Eruptivgesteinen, Noriten, Pyroxeniten, Duniten und Hortonolit-Duniten Transvaals*. Vf. gibt kurz die wichtigsten Ergebnisse der Platinfunde im Lydenburgdistrikt an. Die Pt haltigen Dunite setzen sich nach der Tiefe fort u. bilden nicht besondere Horizonte der Eruptivgesteine, sondern sind jüngere Ausbrüche aus großer Tiefe. Im Potgieterscrustdistrikt ist das Pt auf eine erzführende Pyroxenitzone gebunden. (Metall u. Erz 22. 564—66. 1925. Johannesburg.) ENSZLIN.

Ernst Fulda, *Temperatur und Übersättigung der Laugen bei der Bildung von Kalisalzlagerstätten*. Die zur B. eines Kalisalzlagers nötige hohe Temp. kann unter den heute gegebenen klimat. Bedingungen durch Sonnenstrahlung in Wüstengebieten unter einer schwimmenden Salzdecke erreicht werden. Die Bildungstemp. der deutschen Zechsteinsalze liegt zwischen 83 u. 100°. Vf. faßt dieselben als primäre Bildungen auf. Die Temp. muß so hoch sein, weil die konz. Lsgg. infolge ihres minimalen Dampfdrucks bei niedrigen Temp. keine wirksame Verdunstung zeigen. Bei rascher Eindunstung bei hoher Temp. bleiben die Mutterlaugen auf MgSO₄ übersättigt. Es bildet sich ein Carnallitgestein auf kieseritischer Grundlage. Bei langsamem Eindunsten scheidet sich dagegen ein Hartsalzlager aus mit einer Steinsalzunterlage, in welcher sich die Mineralien Vanthoffit, Loewit u. Langbeinit finden. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Abt. B. 77. 146—55. 1925.) ENSZLIN.

John Melhase, *Asbestablagerstätten von Arizona*. Beschreibung der in Arizona vorkommenden Lagerstätten, ihres geolog. Zusammenhanges u. der Abbaumethoden. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 805—10. 1925. San Francisco.) ENSZLIN.

V. Schwarz, *Erzvorkommen und nutzbare Mineralien Afghanistans*. Beschreibung der nutzbaren Lagerstätten u. des Stands der Ausbeutungsmöglichkeiten. (Österr. Chem.-Ztg. 28. 186—88. 1925.) ENSZLIN.

A. Lacroix, *Die Lagerstätte des Thorianits in Madagaskar*. Die Thorianitkrystalle von Audolobe, Madagaskar sind die ersten, welche nicht aus einem Pegmatit stammen. Sie kommen zusammen mit Phlogopit, Diopsid, Magnetit u. grünlichem Spinell in Pyrosemiten vor. D. 9,095. (Bull. Soc. franç. Minéral. 48. 236—37. 1925.) ENSZLIN.

Etienne Patte, *Über die Anwesenheit des Diaspors in den alten lateritischen Gesteinen von Tonkin*. (Bull. Soc. franç. Minéral. 48. 116—19. 1925.) ENSZLIN.

W. Eitel, *Über Carbonatphosphate der Apatitgruppe*. Es wurde das binäre System $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ u. das tertiäre System $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ — CaCO_3 im Druckschmelzofen untersucht u. gefunden, daß sich der Karbonatapatit leicht durch Anlagerungsrk. bildet. Im System CaCO_3 — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ liegt ein Eutektikum bei 1140° mit etwa 18 Mol. % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Die erhaltenen Krystalle sind schlank säulenförmig. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ, ϵ 1,626; ω 1,635 (je \pm 0,002). Mit SrCO_3 u. BaCO_3 lassen sich analoge Additionsverb. herstellen. (Sehr. der Königsb. gelehrten Ges. 1924. 159—77; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 177—78. Ref. WEIGEL.) ENSZLIN.

M. Storz, *Über die Einteilung authigene Kieselsäure führender Gesteine*. Gesteine, die authigene SiO_2 führen, sind in 3 verschiedene Typen einzuteilen. Verkieselte Gesteine sind solche, bei denen ein Stoff, meist Kalk, durch SiO_2 verdrängt wird. Durchkieselte Gesteine entstehen beim Eindringen von SiO_2 in die feinsten Poren des Gesteins. Kieselsäure-Gesteins-Sedimente sind solche, die durch gleichzeitige Sedimentation von SiO_2 u. Gestein (Kalk) zu einem einheitlichen Gestein geworden sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. B. 1925. 369—71. München.) ENSZLIN.

W. Hoppe, *Über Molkenböden im oberen Buntsandstein des Odenwaldes*. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. B. 1925. 384—92. Leipzig.) ENSZLIN.

A. Wurm, *Über alte geschieferte Amphibolitgänge des Wundsiedler Marmorzuges*. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Abt. B. 77. 174—82. 1925. Freiberg Sa.) ENSZLIN.

A. Demolon, *Über das tonige Material des quaternären Lehms*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 673—75. 1925.) HAASE.

Ellis Lovejoy, *Theorie der Kohlelager*. In Gegensatz zu STOUTS Theorie (Trans. Amer. Ceram. Soc. 17. 557 [1915]), daß die Kohlentone hydratisierte Pflanzenaschen sind, stellt Vf. eine Sedimentationstheorie auf. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 756—62. 1925. Columbus, Ohio.) SALMANG.

Eugen Ryschkewitsch, *Über die Entstehung des Passauer Graphitvorkommens*. Vf. ist der Ansicht, daß die Graphitlagerstätten magmat. Ursprungs sind u. sich durch Zers. von Carbiden gebildet haben. Die B. erklärt er durch das rasche Emporkommen des Magmas, wobei unter Druckentlastung die Carbide sich therm. zersetzen. Die Metalle bildeten Oxyde, während der C sich als Graphit niederschlägt. Er bleibt durch rasche Abkühlung des Gesteins erhalten, während er bei langsamer Abkühlung zu CO bzw. CO_2 verbrennt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 32. 7 Seiten. 1924. Sep.) ENSZLIN.

L. Rüger, *Zur Frage der primären oder sekundären Natur der Erdöl-Sandlagerstätten*. Erwiderung an HUMMEL (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. B. 1925. 161; C. 1925. II. 874.) (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. B. 1925. 371—84. Heidelberg.) ENSZLIN.

B. Kräusel, *Zur „Sumpfmooratur“ der mitteldeutschen Braunkohle*. Vf. nimmt Stellung zu der Kontroverse zwischen GOTHAN u. LANG. Die von LANG gewählte Bezeichnung „Trockenmoorhypothese“ stellt einen Gegensatz her, der an sich nicht besteht. Das Wesentliche ist vielmehr, daß nach der einen Ansicht die B. des Torfes unter, nach der anderen über dem Grundwasserspiegel erfolgt ist. — Vf.

tritt für die Auffassung GOTHANs ein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. B. 1925. 146—51. 166—70. 1925. Frankfurt a. M.)

BIELENBERG.

Carlos F. Hickethier und **Alberto Jacobucci**, *Über die Anwesenheit von Jodaten im Grundwasser*. Bei der Unters. von verschiedenen Proben von Grundwasser aus dem Norden der Provinz Santa Fé (Argentinien) auf HNO_2 , hatte die Anwendung von TROMSDORFFs Reagens (ZnJ_2 -Stärkeklsg.) ein positives, die der übrigen Reagentien auf die Säure dagegen ein negatives Ergebnis. Die Vf. stellten fest, daß das W. Jodate enthält, wodurch die Ansicht von FREGUELLI über die Existenz eines Meeres im Tertiär jener Gegend bestätigt wird. Am zuverlässigsten zum Nachweis der HNO_2 sind die Rkk. von ILOSVAY v. ILOVA (Ztschr. f. anal. Ch. 33. 223 [1894]) u. von RIEGLER (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 156 [1923]). (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 129—34. 1925. Buenos-Aires [Argentinien].)

BÖTTGER.

E. Dittler und **J. E. Hibsich**, *Aragonit als Quellabsatz des Biliner Sauerbrunn*. In den Röhren des Biliner Sauerbrunn wurden parallel gelagerte Platten neben warzenförmigen Gebilden gefunden, welche als Aragonit bestimmt wurden. Sie bestehen aus 98,45 CaCO_3 , 0,95 MgCO_3 u. 0,60 SrCO_3 . Die B., welche sich bei einer Temp. von 10° vollzieht, wird durch das Vorhandensein von Mg- u. Sr-Salzen bedingt. Das Verhältnis von Sr:Mg:Ca in dem W. ist 1:160:291. (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. 66. 80—84. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 180. Ref. B. GOSSNER.)

ENSZLIN.

F. H. Loring, *Meteorite*. Vf. behandelt den Zusammenhang von Kometen u. Meteoriten auf Grund der sich bei beiden bei der Bewegung aus dem Licht ergebenden spektroskop. Bilder. (Chem. News 131. 100—04 u. 117—19. 1925.)

ENSZL.

A. Lacroix, *Der Meteorit (Eukrit), gefallen in der Haute Volta am 27. Juni 1924*. Beschreibung des Falls. Der Meteorit ist ein beinahe 18 kg schwerer eiförmiger Eukrit von glänzend schwarzer Kruste. Der Bruch ist gräulich weiß. Die Textur rissig. Die Mineralzusammensetzung, welche sich aus der Analyse ergibt, ist etwa folgende: 3,48 Quarz, 34,93 Feldspäte, meist Anorthit, 57,94 Pyroxene, 0,46 Magnetit, 1,22 Ilmenit, 0,57 Pyrrholit, 1,25 Chromit u. 0,34 Apatit. Die Pyroxene sind monoklin u. gehören der Diopsid-Hypersthengruppe an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 745—49. 1925.)

ENSZLIN.

E. S. Shepherd, *Bemerkung über die chemische Bedeutung des Zurücktretens bei Kilauea*. Die höchsten Temp. der Lava werden an der Oberfläche des Lavaees gemessen. Dies läßt sich durch eine oberflächliche Oxydation erklären. Der O_2 wird durch die wieder in das Kraterloch gestürzten Oxydverbb., welche umgeschmolzen werden u. ihren O_2 abgeben, geliefert. Der O_2 der Luft kommt nach Analysen kaum an die Lava heran. (Journ. Washington Acad. of Sciences 15. 418—20. 1925.)

ENSZLIN.

Robert B. Sosman, *Sauerstoff und Vulkanismus*. Bei den Oxydationsrkk., welche beim Kilauea eine große Rolle spielen, ist die Herkunft des O_2 noch nicht richtig geklärt. Vf. nimmt an, daß das FeO unter geeigneten Bedingungen zersetzt wird u. daß diese Rk., welche bei 500 — 600° eintritt, den nötigen O_2 liefert. Kommt das Magma rasch an die Oberfläche, so kann das metall. Fe, wie in Grönland, erhalten bleiben, sonst sinkt es nach der Tiefe ab. Der O_2 steigt im Magma hoch u. oxydiert in den höheren Schichten. (Journ. Washington Acad. of Sciences 15. 422—23. 1925. Washington.)

ENSZLIN.

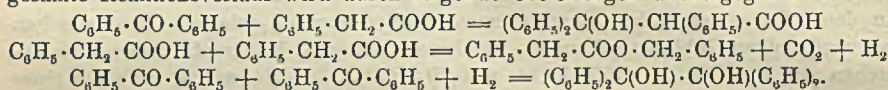
G. Hoffmann, *Registrierbeobachtungen der durchdringenden Höhenstrahlung im Meeresniveau*. (Physikal. Ztschr. 26. 669—72. 1925. — C. 1925. I. 1634.)

HAASE.

D. Organische Chemie.

Remo de Fazi, *Synthesen in der organischen Chemie mit Hilfe strahlender Energie*. I. Über die Photosynthese der α -Phenyl- β -diphenylmilchsäure. Die Konst.

der schon von PATERNO u. CHIEFFI (Gazz. chim. ital. 40. II. 323; C. 1911. I. 552) bei der Photork. von Benzophenon mit Phenyllessigsäure in benzol. Lsg. erhaltenen α, β -Triphenylmilchsäure wird vom Vf. bestätigt. Das dem Sonnenlicht ausgesetzte Reaktionsgemisch schied nach 1 Monat eine krystallin. M. ab, deren Menge sich nach 2 Monaten nicht vermehrt hatte. Gleichzeitig erfolgte Abscheidung von CO_2 . Daß sich hier ein Gleichgewicht in der Photork. eingestellt hatte, ergab sich daraus, daß das Reaktionsgemisch nach dem Abfiltrieren des Nd. bei weiterer Lichteinw. erneut Krystalle u. CO_2 abschied. Der Nd. bestand aus einem Gemisch von Benzpinakon u. Triphenylmilchsäure. Die Lsg. hinterließ nach dem Abdest. des Lösungsm. unverändertes Benzophenon u. unveränderte Phenyllessigsäure neben wenig harzigem Prod.; daneben gelang die Isolierung einer geringen Menge eines intensiv riechenden Öles, das als Phenyllessigsäurebenzylester erkannt wurde. Der gesamte Reaktionsverlauf wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 266—69. 1925. Rom, Scuola Ingegneria.) ZAN.

H. van de Walle und A. Henne, Die Stereoisomeren des Chlorjodäthylens. Chlorjodäthylen, $\text{CHCl}:\text{CHJ}$, wurde nach dem Verf. von PLIMPTON (Journ. Chem. Soc. London 41. 392 [1881]) mit der Modifikation, daß das $\text{CH}:\text{CH}$ in beständigem Strome durch die HCl -Lsg. von JCl geleitet wurde, hergestellt. Vor Licht geschützt in ganz gefüllten Gefäßen bleibt es klar u. farblos, sonst färbt es sich sofort. Der Geruch ist angenehm, reizt aber zu Tränen. Die Trennung der stereomeren Formen wurde nach der früher beschriebenen Methode (vgl. VAN DE WALLE, Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 369; C. 1923. I. 891) unter Verwendung von reinstem Propylalkohol bewirkt. Es ergaben sich folgende Konstanten:

	Transform	Cisform
Kp. der Gemische mit Propylalkohol	87,5—88,5°	93,6—94,0°
Gehalt der Gemische an Äthylenverb.	96%	55,6%
Kp. ₇₆₀ (ohne Zers. in diffussem Licht)	113—114°	116—117°
F.	-41° ± 0,1	-36,4° ± 0,1
D. ₄ ^o	2,1355	2,2399
D. ₁₅ ^o	2,1048	2,2080
n _D ¹⁶ (im Original auch f. andere Wellenlängen angegeben)	1,57146	1,58288
Spezif. Induktionsvermögen	2,95	2,72
Mol. Polarisation	35,3	31,1

Die Konfiguration wurde durch Messung der Geschwindigkeit, mit der 1 Mol. HJ durch KOH in alkoh. Lsg. abgespalten wird, bestimmt unter der Annahme, daß dies bei der cis-Verb. schneller der Fall ist. Das ursprüngliche Prod. enthält 17,5% trans- u. 82,5% cis-Form. Dieses Gleichgewicht stellt sich aus jeder Form während 1 Stde. bei Sonnenlicht her. — Zum Schlusse werden die Konstanten der verschiedenen bisher bekannten Paare von Dihalogenäthylenen zusammengestellt u. die sich daraus ergebenden Regelmäßigkeiten verzeichnet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 360—74. 1925. Bruxelles, Univ. libre.) SPIEGEL.

A. Ttschitschibabin und O. Bagdassarjanz, Kondensation des Acetylens mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 141—48. 1925. — C. 1924. II. 2135.) BIKERMAN.

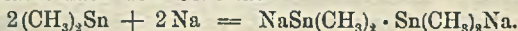
P. Fischschimuka, Über die Bildung des Mercaptans bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkohol. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 11—14. 1925. — C. 1925. II. 1668.) BIKERMAN.

K. Taipale, Katalytische Hydrierung der Azine. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 954; C. 1923. I. 1569; I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 638 C. 1924. I. 902.) Bei Red. des *Di-i-butyliden-azins*, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}:\text{N}]_2$, mittels H_2 in Methyl- oder Äthylalkohol bei Ggw. von Pt-Schwarz entstehen zuerst *Azo-i-butan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (I) u. *i-Butyl-i-butyliden-hydrazin*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (II), die bei weiterer Hydrierung in *Hydrazo-i-butan*, $(\text{N}\cdot\text{N}_1\text{-Di-i-butyl-hydrazin})$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (III), übergehen (u. zwar I rascher als II). Neben III treten stets die Prodd. der völligen Red.: *Mono-* u. *Di-i-butylamin* auf. Wird das rohe Hydrierungsprod. ohne Luftabschluß dest., so erscheint neben III auch I, das durch Luftoxydation von III entsteht: fällt man nämlich III aus dem Reaktionsprod. als Dichlorid aus, so schlägt sich kein i-Butylhydrazinchlorid gleichzeitig nieder, das aus dem eventuellen I unter diesen Bedingungen entstehen sollte (s. unten)

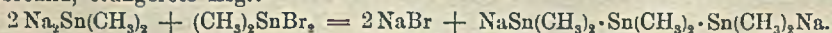
Versuche. *Di-i-butyliden-azin* (*Bis-di-i-propylazimethylen*), Kp_{-15} 65°, Kp_{-30} 69°, Kp_{-70} 165—166° (unter Gelblichwerden). Ändert sich auch im Dunkeln u. bei Abwesenheit von Luft, muß deshalb für Hydrierung nur frisch verwendet werden. — III: Reinigung durch Dest. im H_2 -Strom, Kp_{-10} 63,5°, Kp_{-15} 70,5°, Kp_{-75} 169,5 bis 170° (unter Gelblichwerden). Riecht nach Estern u. Aminen. D_4^{20} 0,8166 D_0^{20} 0,8006, $n_D^{20} = 1,42757$. Wl. in W., ll. in organ. Fl. Reduziert ammoniakal. AgNO_3 in der Kälte, die Fehlingsche Lsg. in der Wärme. Gibt mit HNO_3 u. FeCl_3 vorübergehend eine blaviolette Färbung. Geht an der Luft in I über. Gleichfalls entsteht nur I bei Einw. von HNO_3 . Die beiden NH-Gruppen reagieren meist gleichzeitig (in Gegensatz zu Hydrazo-i-propan.) — $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$, Krystalle (aus wss. HCl). Wl. in A., unl. in Ä., Bzl. F. 175° (Zers.). — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Aus dem Dichlorid über Natronkalk im Vakuum. Nadeln (aus A.) ll. in W., A., unl. in Ä. F. 175° (Zers.). *Saures Oxalat*, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Nadeln (aus A.), F. 170° (Zers.), l. in W., unl. in Ä. — *N,N*₁-*Dibenzoyl-di-i-butyl-hydrazin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$, aus einem Chlorid von III u. 1 oder 2 Moll. Benzoylchlorid in Bzl. bei Ggw. von Soda, Nadeln (aus verd. A.), F. 79—80°, wl. in A., Ä., Bzl., unl. in W., l. in h. Lg. — *1,2-Di-i-butyl-semicarbazid*, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$, aus Monochlorid von III u. KCNO , hexagonale Tafeln (aus Aceton), F. 132°, ll. in A., Ä., wl. in W. — *1,2-Di-i-butyl-4-phenylsemicarbazid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$, entsteht neben der nächstfolgenden Verb. aus je 1 Mol. III u. Phenyl-i-cyanat in Ä., Schuppen (bei Neutralisation einer schwefelsauren Lsg.), Nadeln (aus 80%ig. A.), F. 68,5—69°, ll. in A., Ä., Aceton. — *Dicarbamid-di-i-butyl-hydrazin*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$, aus 1 Mol. III u. 2 Moll. Phenyl-i-cyanat, seidige Nadelchen (aus A. + Aceton), F. 219,5°, ll. in Aceton, swl. in A. u. Ä. — *1,2-Di-i-butyl-4-phenyl-thiosemicarbazid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}$, aus Phenylsenfö u. III in A., Nadeln, F. 118,5—119°, unl. in W., l. in A., Ä. — I Darst.: 7,5 g III, in 50 ccm Ä. gel., werden mit 20 g gelbem HgO zuerst in der Kälte, darauf auf dem Wasserbad (30 Min.) behandelt, am nächsten Tage wird filtriert, aus dem Filtrat isoliert man 6 g I. Ist citronengelb, riecht stüßlich u. widerlich, Kp_{-75} 145—145,5°, unl. in W., l. in organ. Fl. D_4^{20} 0,7935 bis 0,7949, D_4^{20} 0,7757—0,7768, $n_D^{20} = 1,4127$ —1,4129. Geht beim Stehen mit festem KOH oder beim Einw. von Säuren in II über, welches im letzten Falle sofort i-Butylhydrazin abspaltet. Wird die Umwandlung durch HCl bewirkt, so fällt das *i-Butylhydrazindichlorhydrat*, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2\cdot 2\text{HCl}$, aus, wl. in A., unl. in Ä. u. Bzl., verliert bei Erwärung über Natronkalk HCl. Dabei entsteht das *Monochlorhydrat*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\cdot\text{HCl}$, F. 92—93°, l. in W. u. A., unl. in Ä. u. Bzl. Bei Behandeln mit Oxalsäure bildet sich *saures Oxalat*, $\text{C}_0\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, Schuppen (aus CH_3OH), F. 168—169°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *Dibenzoyl-i-butylhydrazin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, aus i-Butylhydrazin u. Benzoylchlorid (ein Monobenzoylderiv. entsteht dabei nicht), oder aus I bezw. II u. Benzoylchlorid in Bzl. bei Ggw. von Soda; seidige Nadelchen

(aus wss. A.), F. 169,5—170°, l. in A., Bzl., wl. in Ä., unl. in W. — *i*-Butylsemicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{NH}_2$, aus dem *i*-Butylhydrazinhydrochlorid u. KCNO in W. durch Aussalzen des Reaktionsprod. mit KOH u. Ausschütteln mit Bzl., Nadeln (aus Bzl.), F. 91,5—92°, l. in W., A. Chlf., swl. in Ä. — II wird durch Erwärmen von I mit Lauge oder bei Hydrierung von Di-*i*-butylidenazin dargestellt. Ziemlich scharf riechende Fl., Kp._{12} 64,5°, Kp._{740} 175—176°, D._4^{20} 0,8390, D._4^{20} 0,8210—0,8218, $\text{D.}_D^{20} = 1,4448$ —1,4450, unl. in W., l. in organ. Fl., zerfällt unter Einw. von Säuren (auch wasserfreien, wie Oxalsäure in absol. Ä.) in *i*-Butyraldehyd u. das entsprechende Salz des *i*-Butylhydrazins. — Das bei der Hydrierung von Di-*i*-butylidenazin sich bildende Mono- u. Di-*i*-butylamin werden entweder durch fraktionierte Krystallisation ihrer Hydrochloride aus Aceton oder durch Überführung in Benzolsulfonamidderiv. getrennt. *i*-Butylaminhydrochlorid, F. 177—178°, ll. in W. u. A., wl. in h. Aceton. *Di-i*-butylaminhydrochlorid, F. 170—175°, l. in W., A., Aceton. *Chloraurat des Di-i*-butylamins, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + \text{HAuCl}_4$, Zers. bei 200°. *Nitroso-di-i*-butylamin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{NO}$, aus salzsaurem Di-*i*-butylamin u. NaNO_2 im Überschuß, gelbes stark riechendes Öl, Kp._{30} 119°, erstarrt bei ca. -5° . — *Benzolsulfon-i*-butylamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, aus *i*-Butylaminhydrochlorid u. 2 Moll. Benzolsulfonsäurechlorid in 12%ig. wss. KOH , F. 52,5—53°, l. in Alkalien. — *Benzolsulfon-di-i*-butylamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, aus Di-*i*-butylaminhydrochlorid u. 2 Moll. Benzolsulfonsäurechlorid in 12%ig. wss. KOH , F. 56,5—57°, unl. in Alkalien. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 81—107. 1925. St. Petersburg, Univ.) BIKERMAN.

Charles A. Kraus und Willard N. Greer, *Die Dimethylzinngruppe und einige ihrer Reaktionen*. Das zu vorliegenden Unters. erforderliche *Dimethylzinn*dibromid, F. 76°, wurde durch Bromierung von Trimethylzinnbromid (bei 50—80°) unter Abschluß von Sonnenlicht dargestellt; das Rohprod. wurde mit Pae. gewaschen. — *Dimethylzinn*dichlorid, analog aus Trimethylzinnchlorid (Abschluß von Sonnenlicht, da die Rk. sonst mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft), F. 107°. — Die Dihaloide wurden mit Na in fl. NH_3 red. Bei Anwendung von 2 Atomen Na auf 1 Mol. Dibromid erfolgt die Rk. nach dem Schema: $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaBr} + (\text{CH}_3)_2\text{Sn}$. Die freie *Dimethylzinn*gruppe entsteht als gelber Nd., offenbar in polymerem Zustande. Der Polymerisationsgrad ist unbekannt u. schwankt wahrscheinlich mit den Bedingungen, unter denen die Rk. ausgeführt ist. — Auf Zusatz von weiteren Mengen (1 Atom) Na verbindet sich dieses mit dem gelben Nd. zu einer dunkelroten Lsg., von *Dinatriumtetramethylstannoäthan*, das nicht in festem Zustande isoliert wurde. Die Addition verläuft nach dem Schema:



Es entsteht also nicht das erwartete *Dinatriumdimethylstannid*, $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$; dieses entsteht dagegen aus dem *Dinatriumtetramethylstannoäthan* durch weitere Einw. von Na : $\text{NaSn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Na} + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$. Diese Rk. ist umkehrbar, da sich andererseits *Dinatriumdimethylstannid* mit *Dimethylzinn* nach folgendem Schema umsetzt: $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2 + \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 = \text{NaSn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Na}$. Das Na_2 -*Dimethylstannid* ist ll. in fl. NH_3 mit intensiv roter Farbe; mit Methyljodid entsteht Tetramethylzinn. Die Lsg. des *Dinatriumtetramethylstannoäthans* ergibt mit Methyljodid Hexamethylstannoäthan bezw. die freie *Trimethylzinn*gruppe. — *Dinatriumhexamethylstannopropan*, aus *Dinatriumdimethylstannid* u. *Dimethylzinn*dibromid, orangefarbene Lsg.:



Diäthylhexamethylstannopropan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus vorigem u. Äthylbromid in NH_3 , an der Luft unbeständiges Öl, das sich leicht oxydiert, dest. auch unter vermindertem Druck unter Zers. — *Dodekamethylstannopentan*, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, aus *Dinatriumhexamethylstannopropan* u. *Trimethylzinn*bromid, unbeständiges Öl. — Mit Methylendichlorid ergibt

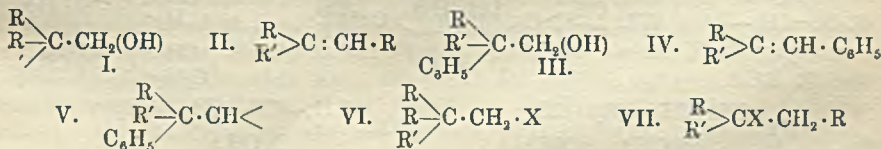
Dinatriumdimethylstannid in fl. NH_3 zunächst eine dunkelrote Lsg., die wahrscheinlich der Zus. $\text{NaSn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Na}$ entspricht. Auf weiteren Zusatz von Methylendichlorid entsteht *Methylendimethylzinn*, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, weißer Nd., bei gewöhnlicher Temp. fl., an der Luft leicht oxydierbar, die Mol.-Gew.-Best. ergab keine genauen Werte, jedoch ist die Verb. hochpolymer; mit HCl entsteht Trimethylzinnechlorid neben Dimethylzinndichlorid; aus dem Bromierungsprod. konnte nur Methylbromid isoliert werden. — Die freie Dimethylzinngruppe, $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_x$, wurde auf 2 Wegen dargestellt: a) aus Dimethylzinndibromid u. 2 Atomen Na, b) aus der ammoniakal. Lsg. des Dinatriumdimethylstannids durch Behandlung mit 1 Mol.-Äquivalent Dimethylzinndibromid, beide Prodd. sehen gleich aus, haben jedoch verschiedene Eigenschaften; das nach b) erhaltene ist leichter zu Dimethylzinnoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$, oxydierbar (bei niedrigem O-Druck mit explosionsartiger Heftigkeit) als das nach a) erhaltene; beide unterscheiden sich offenbar durch den Polymerisationsgrad. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2568—75. 1925. Providence, Rhode Island, Brown Univ.)

ZANDER.

William Lloyd Evans und William Dickson Nicoll, *Das Aceton-i-Aceton-Gleichgewicht*. Aceton wird in wss. Lsg. bei Anwesenheit von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit KOH versetzt u. 24 Stdn. bei 25° belassen. Nach ca. 1 Stde. tritt an Stelle des gelben HgO ein weißer Nd. auf, der aus einer *bas. Quecksilberverb. des i-Acetons*, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Hg}\cdot 2\text{HgO}]$, besteht, die beim Erhitzen mit Säuren Aceton liefert. — Bis zu einer Alkalikonz. von ca. $3,69 \cdot 10^{-2}$ ist die Menge, in der die i-Acetonquecksilberverb. entsteht, eine logarithm. Funktion der Alkalikonz.; bei höheren Alkalikonz. bleibt die Menge der Quecksilberverb. annähernd konstant u. entspricht 26,5—27% des angewandten Acetons. Bei diesen Konz. ist also ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem eine Erhöhung der Alkalikonz. keine weitere Umwandlung in i-Aceton mehr bewirkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2789—92. 1925. Columbus [Ohio], Univ.)

OSTERTAG.

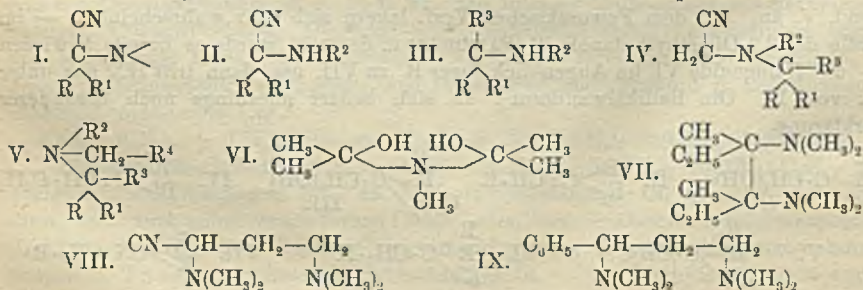
Al. Faworski und J. Zaleski-Kibardine, *Über die Dehydratation der primären Alkohole mit tertiären Radikalen*. Diese verläuft je nach den Arbeitsbedingungen verschieden. Wenn man Alkohole der allgemeinen Formel I. (R oder R' = Alkyle oder C_6H_5) in die betreffenden Halogenide überführt u. diesen mit alkoh. KOH $\text{I} \cdot \text{Hal}$ entzieht, so resultieren die KW-stoffe II., d. h. unter Wanderung eines der beiden gleichen Radikale (vgl. HALLER u. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1581; C. 1913. I. 624, ferner FAWORSKI, SSAKAR u. KOROLEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 63. 77; C. 1923. III. 666). Ein weiteres Beispiel dieser Art wird in vorliegender Arbeit beschrieben. Leitet man dagegen die Dämpfe von Alkoholen III. (R u. R' = gleiche oder verschiedene Alkyle) über auf beginnende Rotglut erhitzte Infusorienerde, so entstehen die KW-stoffe IV., d. h. unter Wanderung des C_6H_5 (vgl. BLONDEAU, Ann. de Chimie [10] 2. 22; C. 1924. II. 1913). Die Umlagerungen, die bei beiden Verf. eintreten, müssen sich in verschiedener Weise abspielen. Vff. nehmen bei dem Blondeauschen Verf. das hypothet. Zwischenprod. V. an. Bei dem Faworskischen Verf. lagern sich sehr wahrscheinlich — im Falle des 2,2-Dimethylbutanols-(1) (FAWORSKI u. SSAKAR) wurde es bereits bewiesen — die Halogenide VI. im Augenblick ihrer B. zu VII. um, dann tritt HX aus unter B. von II. Die Radikalwanderung an sich bedarf allerdings noch besonderer Erklärung.



Chlorid $C_6H_{13}Cl = (C_2H_5)_2(CH_3)C \cdot Cl$: Methyläthylcarbinol (aus $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ u. C_2H_5MgBr) wird bei 0° mit HCl -Gas gesätt. Kp_{-280} 85° , Kp_{-761} 111° . — 2-Methyl-2-äthylbutanol-(1), $C_7H_{10}O$ (I., $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$). Das vorige wird in die Mg -Verb. übergeführt u. in diese $HCHO$ -Dampf eingeleitet (Kältemischung, N -Atm.). Bei der Vakuumdest. des Rk -Prod. geht zuerst ein Gemisch von Hexan u. Hexen über, gebildet aus $C_6H_{13}MgCl$ durch Einw. von HCl bezw. Abspaltung von $MgClH$. I. ist ein campherartig riechendes Öl, Kp_{-145} 111° , Kp_{-738} 155° , D_{20}^{20} $0,8282$, $n_D^{20} = 1,425336$, $M_D = 35,89$ statt $36,05$. — Allophanat, $C_5H_{10}O_3N_2$, aus A., F. 102° . — Von CrO_3 wird I. zum Aldehyd (Semicarbazon, $C_5H_{17}ON_3$, F. 174°) u. zur Carbonsäure (Ag-Salz, $C_5H_{13}O_2Ag$) oxydiert. — 3-Methylhexen-(3), C_7H_{14} (II., $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$). I. wird bei 0° mit HJ -Gas gesätt., im Rohr auf 90° erhitzt, das Jodid gewaschen u. ohne weitere Reinigung mit alkoh. KOH unter 20 cm Hg -Druck gekocht, das Prod. mit Dampf übergetrieben. Kp_{-755} $93,8-94,2^\circ$. Liefert bei der $KMnO_4$ -Oxydation Methyläthylketon (Semicarbazon, F. 135°), den Ketonalkohol ($C_2H_5)(CH_3)C(OH) \cdot CO \cdot C_2H_5$ (Semicarbazon, $C_8H_{17}O_2N_3$, F. 229°) u. Propionsäure (als Ag-Salz isoliert). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1227-34. 1925. Leningrad, Univ.)

LINDENBAUM.

P. Bruylants, Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Nach den früheren Unterss. des Vf. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 10. 126; C. 1924. II. 336) u. von CHRISTIAEN (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 483; C. 1925. I. 388) wirken die Organomagnesiumverb. auf sek. u. tert. α -Aminonitrile in der Weise, daß die CN -Gruppe durch das Radikal der Mg -Verb. ersetzt wird, wobei zuweilen in sek. Rk . ein α -Diamin entsteht. Um festzustellen, ob diese Rk . absol. allgemein ist, sind noch Aminonitrile von der Form I. geprüft worden, die man leicht aus den Ketonen erhält, u. α -Aminonitrile aus ungesätt. Ketonen u. Aldehyden. Die Ergebnisse waren der Erwartung gemäß. — Es wurde ferner versucht, aus den auf dem angegebenen Wege aus II. zu erhaltenden Aminoverbb. III. über die mit $CH_2O + HCN$ erhältlichen neuen Aminonitrile IV. durch neue Einw. von Organomagnesiumverb. zu Verb. vom Typus V. zu gelangen, womit die Synthese komplexer tertiärer Amine aus primären ermöglicht wäre. Die Verss. scheiterten im 1. Stadium. Die Nitrile II. reagieren mit Organomagnesiumverb. ziemlich heftig unter B. eines Nd . von Mg -Salz der sek. Aminoverb., das mit Überschuß des Reagenses nicht reagiert. Aus der äth. Lsg. von Einw. von C_2H_5MgBr auf α -Methylaminobuttersäurenitril (II., $R, R^1 u. R^2 = CH_3$) konnte eine Base gewonnen werden, die sich als Additionsprod. von 2 Moll. Aceton an 1 Mol. $CH_3 \cdot NH_2$ charakterisiert, Kp . ca. 70° (gibt das Pt -Salz des $CH_3 \cdot NH_2$ u. mit Semicarbazidacetat das Semicarbazon des Acetons), dem man vielleicht Konst. VI. zuschreiben kann. Bei Einw. von $CH_3 \cdot NH_2$ in 33% ig. Lsg. auf Aceton in den angegebenen Verhältnissen tritt Erwärmung ein, u. man kann eine Fl. erhalten, die bei Fraktionierung zuletzt bei $68-72^\circ$ eine an Base besonders reiche, in dem Gehalte daran der Formel VII. entsprechende Fraktion



erhalten. Läßt man sie einige Zeit bei Zimmertemp. stehen, so bilden sich Prodd. von höheren Kpp. u. dem Geruch des Mesityloxyds.

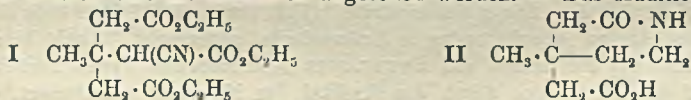
Versuchsteil. A. α -Methyl- α -dimethylaminobutyronitril, erhältlich bei Einw. äquimolekularer Mengen KCN in gesätt. Lsg., Lsg. von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ u. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ unter energ. Rühren, Kp.₁₅ 76–77°. — Methyläthylphenyldimethylaminomethan, aus dem vorigen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Kp.₇₇₈ 234–235°, D.₂₀⁴ 0,9275, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5097$. Chlorhydrat, hygroskop., sl. in W., nicht merklich hydrolysiert. Pikrat, Nadeln (aus sd. W.), F. 178°. — Methyläthylbenzyl-dimethylaminomethan, Kp.₇₇₁ 258°, D.₂₀⁴ 0,9265, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5152$. Chlorhydrat, hygroskop., sl. in W. Pt-Salz, orangefarbene Kryställchen (aus sd. W.), F. 194–195° unter Blutrotfärbung u. Gasentw. — Methyläthyl-dimethylaminomethan, Kp.₇₆₉ 146°, D.₂₀⁴ 0,7830, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4306$. Pt-Salz, F. nach Kohlung. Neben dieser Base entsteht in sehr geringer Menge eine andere vom Kp.₇₆₉ 171–175°, vielleicht das Diamin VII. — B. α -Methyl- α -piperidobutyronitril entsteht analog der Darst. von A mit höchstens 60% Ausbeute, besser aus dem Cyanhydrin des Methyläthylketons mit der äquimolekularen Menge Piperidin. Kp.₁₅ 110–111°, D.₂₀⁴ 0,9287, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4655$. — Methyläthylbenzylpiperidomethan, Kp._{760,5} 310°, D.₂₀⁴ 0,9614, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5277$. Pt-Salz, F. 192° (Zers.). — Methyläthylphenylpiperidomethan, Kp._{760,5} 288–290°, D.₂₀⁴ 0,9611, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5253$. Pt-Salz, F. gegen 205° (Zers.). — Methyläthylpiperidomethan, Kp.₇₆₃ 214°, D.₂₀⁴ 0,8614, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4637$. — C. Aminonitrile, die sich vom Acrolein ableiten, entstehen infolge der starken Polymerisationsneigung dieses Aldehyds nur in sehr geringen Ausbeuten, selten bis zu 30%. Mit Dimethylamin entsteht ein Bisdimethylaminobutyronitril, nach der für das folgende Prod. angenommenen Formel von Konst. VIII, Kp.₁₀ 90–91°, in jedem Verhältnis mischbar mit W., A., Ä. u. Bzl. — Dimethylaminomethyl-dimethylaminobenzylmethan (IX., Konst. begründet auf den hohen Kp.), aus dem vorigen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Kp.₇₆₈ 259°, Kp._{10,5} 128,5°, titriert gegen Phenolphthalein einsäurig, gegen Methylorange zweisäurig. Chlorhydrat, sl. in W. Pt-Salz, zl., F. 245° (Zers.). Jodäthylat, viscöse, nur sehr schwer krystallisierende M. — α -Piperidobutenitril, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10})\cdot\text{CN}$, Kp.₁₀ 94°, D.₂₀⁴ 0,9813, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4746$, farblos, aber bei Stehen schnell gelb, von sehr schwachem Geruch, wl. in W., mischbar mit A., Ä., Bzl., Petroleum. — Vinylphenylpiperidomethan, aus dem vorigen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Kp.₇₆₂ 271°, D.₂₀⁴ 0,9704, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5305$. Pt-Salz, F. 176–178°. — D. Aminonitrile, die sich vom Crotonaldehyd ableiten. α -Dimethylaminopentennitril, $\text{CN}\cdot\text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH}\text{:CH}\cdot\text{CH}_3$, Kp._{10,5} 64–65°, D.₂₀⁴ 0,8761, wl. in W. Daneben entsteht u. a. ein Prod. vom Kp._{10,5} 126–127°, das kein Diaminodriv. sein kann. — Amin $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH}\text{:CH}\cdot\text{CH}_3$, Kp.₇₆₈ 237°, D.₂₀⁴ 0,9135. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 261–80. 1925. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

M. Velge, Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Die α -Aminonitrile. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Einw. auf die vom Aceton abzuleitenden α -Aminonitrile untersucht. Auch hier lassen sich die Rkk. auf die beiden von BRUYLANTS beschriebenen Typen zurückführen. Meist wird die CN-Gruppe durch das Radikal der Mg-Verb. substituiert, oder es bildet sich das durch Vereinigung von 2 Moll. unter Elimination der CN-Gruppen entstehende α -Diamin. — A) Piperido-i-butyronitril, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$, wurde nach HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 28. 259 [1894]) dargestellt. — Dimethyläthylpiperidomethan, Kp. 188°, D.₂₀⁴ 0,8608, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4593$. — Trimethylpiperidomethan, Kp.₇₆₃ 166°, D.₂₀⁴ 0,8465, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4532$, gleich dem vorigen wl. in W., mischbar mit A. u. Ä. Pt-Salz, goldgelbe Nadeln, F. 235° (Zers.). — Dimethylpropylpiperidomethan, Kp.₇₆₉ 205–207°, D.₂₀⁴ 0,8517, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4592$. Pt-Salz, Prismen von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Farbe, F. 221° (Zers.). — B) Dimethylamino-i-butyronitril. Mit CH_3MgBr entsteht das Diamin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}(\text{CH}_3)_2$,

Kp.₇₆₇ 149°, ebenso mit C₂H₅MgBr, nur in kleiner Menge daneben, in größerer bei starker Verdünnung des Nitrils u. Operieren in Eiskälte *Dimethylaminodimethyläthylmethan*, Kp.₇₆₁ 117—118°. Mit C₃H₇MgBr entsteht neben kleinen Mengen jenes Diamins zu etwa 20% *Dimethylaminodimethylpropylmethan*, Kp. 138—139°, D.₂₀ 0,7950, wl. in W., mischbar mit A. u. Ä. *Pt.-Salz*, gelbe Nadeln, F. 230° (Zers.). (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 301—8. 1925. Louvain, Univ.)
SPIEGEL.

E. P. Kohler und G. H. Reid, *Die Addition von Cyanessigestern an Ester der Glutacon- und β-Methylglutaconsäuren*. Nach THORPE u. WOOD (Journ. Chem. Soc. London 103. 1597; C. 1913. II. 1748) setzt *Glutaconsäureester* der Addition von *Cyanessigestern* einen ganz besonderen Widerstand entgegen u. gibt nur 6% an Additionsprod., während *α,α-Dimethylglutaconsäureester*, C₉H₁₅O₂C·C(CH₃)₂·CH : CH·CO₂C₂H₅, nach HOPE u. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 99. 766; C. 1911. I. 1746) glatt reagiert. Außerdem ließ sich *Cyanessigestern* ohne Schwierigkeit in normaler Weise an die „labile“ Modifikation, C₃H₅O₂C·CH₂·C(CH₃) : CH·CO₂C₂H₅, des *β-Methylglutaconsäureesters* anlagern, während der „normale“ Ester noch größere Schwierigkeiten bot als *Glutaconsäureester* u. zudem kein normales Prod. lieferte, sondern eine Verb., die durch Addition in 1,3-Stellung an ein System, C₂H₅O₂C·CH—CH(CH₃)—CH·CO₂C₂H₅, entstanden sein mußte. Diese Befunde waren die überzeugendsten Gründe gegen eine Formel herkömmlicher Art für die „normalen“ *Glutaconsäuren*. Nach den Verss. der Vff. läßt sich im Gegensatz hierzu *Cyanessigsäuremethylester* glatt in völlig n. Weise an *Glutaconsäuredimethylester* anlagern. Mit reinen Estern u. trockenen Lösungsm. wurden ca. 82% an normalem Additionsprod. gewonnen, das mit konz. HCl in *Methantriessigsäure*, CH(CH₂·CO₂H)₃, überging. *Zimtsäuremethylester* liefert ungefähr dieselbe Menge des entsprechenden Additionsprod. Es ist wesentlich, nur soviel Natriummethylat als Kondensationsmittel anzuwenden, als nötig ist, um alkal. Rk. zu erhalten. Wurde nach THORPE u. WOOD 1 Äquivalent Methylat verwendet, so verlief die Rk. kompliziert unter starker Dunkelfärbung: trotzdem entstand erheblich mehr Additionsprod. als THORPE u. WOOD angeben. Ein unreiner *Cyanessigestern* erforderte sehr viel Methylat u. lieferte nur etwa 10% Ausbeute. Die von THORPE u. WOOD beobachteten Schwierigkeiten sind weitgehend auf Anwesenheit von W. u. Säure im *Cyanessigestern* zurückzuführen.

Die isomeren *β-Methylglutaconsäureäthylester* liefern genau nach THORPE u. WOOD behandelt, beide ca. 60% des gleichen Additionsprod.; beide reagieren mit gleicher Leichtigkeit. Eine Isomerisierung der Ester kommt für die Erklärung dieser Abweichung von den Befunden von THORPE u. WOOD nicht in Frage, da die Ester mit HCl die Ausgangssäuren zurücklieferten. Die Befunde von THORPE u. WOOD müssen also als irrtümlich angesehen werden. — Das Additionsprod. (I)



gibt mit konz. HCl eine Säure C₉H₁₁O₄N (II), die mit Alkalien in die *Pentantricarbonsäure**)^{*)}, CH₂·C(CH₂·CO₂H)₃ (III), übergeht, welche THORPE u. WOOD nur aus dem „labilen“ Ester erhalten konnten. Irgend ein Beweis für eine Anlagerung in 1,3-Stellung konnte nicht erbracht werden. — *Glutaconsäure* gibt alle Rkk. der Doppelbindung; wenn sie oder ihre „normalen“ Homologe eine besondere Struktur besitzen, äußert diese sich nicht in den Anlagerungsrrk.

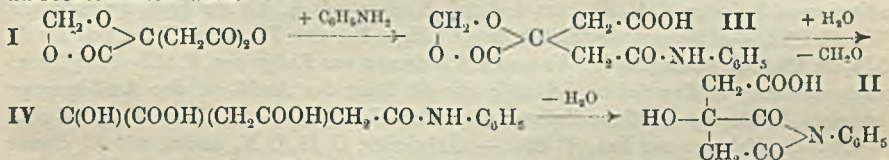
Versuche. *Glutaconsäuredimethylester*. Aus *Malonsäuredimethylester* mit

*) Im Original steht *Butantricarbonsäure*. Die Redaktion.

Natrium in A. u. Chlf. ohne Kühlung. Das Prod. wird mit HCl zers., mit wss., alkoh. HCl verseift u. mit CH₃OH u. H₂SO₄ verestert. Kp.₅ 105—110°. — *Methantriessigsäure*. Der verwendete Cyanessigestester wurde über Magnesiummethylat dest., ebenso der Methylalkohol. *Glutaconsäuredimethylester* u. *Cyanessigsäuremethylester* in CH₃OH, mit wenig NaOCH₃-Lsg. versetzt, werden 12 Stdn. gekocht, alle 2 Stdn. NaOCH₃ zugesetzt. Das Prod. sd. bei 203—205° (11 mm), beim Erwärmen mit konz. HCl entsteht *Methantriessigsäure*, C₇H₁₀O₈, F. 126° (aus Ä.). — *Dianilsäure*, C₁₀H₂₀O₄N₂, F. 206°. — α,β,δ -*Pentantricarbonsäure*, F. 115—116°. — „normale“ β -*Methylglutaconsäure*, F. 145° (nicht ganz rein). — *labile* β -*Methylglutaconsäure*, F. 115°. *Äthylester der „normalen“* β -*Methylglutaconsäure*, Kp.₃ 94—96°. *Äthylester der labilen* β -*Methylglutaconsäure*, Kp.₃ 97—100°. — Die Ester werden mit *Cyanessigsäureäthylester* u. Natriumäthylat in A. gekocht. In beiden Fällen B. eines farblosen oder schwach gelblichen Öls, Kp.₅ 180—185°. Gibt mit konz. HCl erwärmt, die *Iminosäure*, C₈H₁₁O₄N (II), F. 155—156° (aus 20%ig. HCl). — *Pentantricarbonsäure*, C₈H₁₂O₈. Aus II beim Kochen mit NaOH. F. 165—169° (aus Aceton). Geht bei 200° in eine Anhydrosäure, F. 99°, über. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2803—11. 1925. Cambridge [Mass.] HARVARD Univ.) OSTERTAG.

F. Diaz Aguirreche, *Über die Existenz flüssiger Racemate*. Vf. untersucht einige physikalische Eigenschaften des *d*-*Diäthyltartrats*, Kp.₁₈ 162—163°, (dargestellt nach FISCHER u. SPEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3255) u. des *rac*-*Diäthyltartrats*, Kp.₁₂ 156°, u. vergleicht die für beide erhaltenen Daten, um eventuell Schlüsse auf das Vorhandensein der *rac*-*Form in fl. Zustände* ziehen zu können. In den spezif. Gewichten findet er keinen Unterschied, ebensowenig bei der Best. der Brechungsexponenten. Auch die Messungen der Oberflächenspannung mit dem Stalagmometer von TRAUBE zeigen nur geringe Differenzen. Die Viscositäten beider Ester wurden bei verschiedenen Temp. (16—60°) mit dem Ostwaldschen Viscosimeter gemessen. Die Bestst. ergaben das merkwürdige Resultat, daß das *d*-Äthyltartrat eine größere Viscosität besitzt als die *rac*-Verb. Vf. glaubt damit die Existenz der Racemate im fl. Zustande bewiesen zu haben. (Annales soc. espanola Fis. Quim. 23. 409—18. 1925.) HANTKE.

C. A. Nau, E. B. Brown und J. R. Bailey, *Methylencitronensäureanhydrid*. *Die Anilinderivate der Citronen- und Aconitsäure*. *Methylencitronensäureanhydrid* (I) bildet mit Anilin ein Prod., welches bei der Hydrolyse unter Abspaltung der Methylengruppe in das asymm. Anil der Citronensäure (*Citranilsäure*) (II) übergeht. Dieses Ergebnis steht scheinbar in Widerspruch zu der Annahme der symm. Struktur für I, welche jedoch unter der Annahme des folgenden Reaktionsschemas aufrechterhalten wird.



III kann isoliert werden; da jedoch die Darst. von II aus I in Ggw. von HCl vorgenommen wird, ist zu erwarten, daß sich IV schnell in II verwandelt. Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt das Verh. eines Monoäthylesters von IV, der im Verlauf der Arbeit erhalten wurde u. in saurer Lsg. leicht W. abspaltet unter Übergang in den Äthylester von II. — Verss., Citrazinsäure durch Einw. von NH₃ auf I darzustellen, waren ohne Erfolg. — Für die Darst. von I aus *Methylencitronensäure* wird ein neues Verf. beschrieben: Die Säure wird in Chlf.-Lsg. (+ Dimethylanilin) mit POCl₃ behandelt. Dieses Verf. ist auch zur Darst. anderer Säureanhydride geeignet. — I reagiert mit Alkoholen unter B. von Monoalkyl-

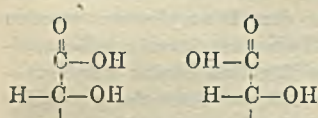
estern im Gegensatz zu den Angaben des D.R.P. 186659; C. 1907. II. 1030, nach welchem die entsprechenden Dialkylester entstehen sollen. Durch Hydrolyse entsteht aus dem Dimethylester der Methylencitronensäure der Citronensäuredimethylester. Durch Entfernung der Methylengruppe aus den Mono- u. Dialkylestern der Methylencitronensäure kann man hiernach leicht zu *asymm. Monoalkyl-* u. *symm. Dialkylestern der Citronensäure* gelangen. — Durch Einw. von PCl_5 auf II u. ihren Äthylester erfolgt Wasserabspaltung unter B. von *Aconitanilsäure* u. ihrem Äthylester. Die Säure wird durch Methylalkohol u. A. leicht in die entsprechenden Ester übergeführt, F. 149 bezw. 123°; BERTRAM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1615; C. 1905. I. 1532) gibt F. 143 bezw. F. 112° an.

Versuchssteil. *Methylencitronensäureanhydrid*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6$ (I), a) aus 100 g Methylencitronensäure u. 112 g PCl_5 (1 Stde. stehen lassen, danach Wasserbad erhitzen, POCl_3 im Vakuum abdest.), Ausbeute 66%; b) aus 100 g Methylencitronensäure (in 200 ccm Chlf.) durch Zusatz von 124 ccm Dimethylanilin (wobei teilweise Lsg. eintritt) u. 44,4 ccm POCl_3 , worauf die Chlf.-Lsg. zu sd. beginnt u. bald vollständige Lsg. eintritt, Ausbeute 70%, F. 153°, aus Essigester; wird leicht zu Methylencitronensäure hydrolysiert. — *Monoäthylester*, aus vorigem mit A. — Mit Resorcin ergibt I ein Fluorescein, welches durch Bromierung in ein Eosin übergeführt werden kann; beide Farbstoffe wurden jedoch nicht rein erhalten. — *Methylencitronenmonoanilidsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ (III), aus I u. Anilin in Essigesterlsg., Prismen, F. 148° (Zers.), aus k. A. durch Zusatz von W. gefällt. — *Anilinsalz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$, aus I in Essigester u. Anilin unter Eiskühlung, F. 90,5°. — *Citranilsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ (II), a) aus Citronenmonoanilidsäure durch Einw. von sd. verd. HCl (1 : 3) (24 Stdn. stehen lassen), Prismen aus A. oder Essigester, F. 189°; b) aus Monoanilincitrat durch Erhitzen auf 150° (ca. 2 Stdn.), Lösen in verd. HCl, kristallisiert schlechter als das nach a) dargestellte Prod. — *Anilincitranilat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$, aus II u. Anilin in wss. Lsg., Prismen aus W., F. 139°. — *Citronensäureanilanilid* (2-Oxypropan-1,2,3-tricarbonsäure-1,2-phenylimid-3-phenylamid), $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, aus vorigem durch Erhitzen auf 150° (30 Stdn.), Prismen aus A. — *Phenylhydrazinsalz der Citronenanilidphenylhydrazidsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus II in wss. Lsg. u. Phenylhydrazin, Prismen aus A. u. Essigester, F. 132° (Zers.). — *Citronenanilidphenylhydrazidsäure*, aus vorigem durch Erhitzen mit 2 Mol.-Äquivalenten u. HCl, kurze Nadeln aus W., F. 118°. — *Methylencitronensäuredimethylester*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$, a) aus Methylencitronensäure u. Methylalkohol (+ H_2SO_4) (Rückfluß), Öl aus W., erstarrt zu prismat. Tafeln, F. 69,5°; b) aus symm. Citronensäuredimethylester u. Paraformaldehyd im Einschlußrohr (2 Stdn. 160°); ergibt bei der Hydrolyse mit der mol.-äquivalenten Menge n. NaOH wieder den symm. Citronensäuredimethylester. — *Methylencitronensäuremonoäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$, aus I durch Kochen mit A. bis zur Lsg., Prismen aus W., F. 109°. — *Citronenamidnilidsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$, aus II durch Einw. von alkoh. NH_3 im Einschlußrohr (2 Stdn. Wasserbad), Prismen aus Essigester, F. 100—104° (Zers.) nach vorherigem Erweichen bei 90°; die Stellung der Amid- u. der Anilidgruppe ist nicht bestimmt. — *Citranilsäuremethylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$, aus II u. Methylalkohol (+ H_2SO_4), Prismen aus Bzl., F. 89°. — *Äthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$, analog mit A., dünne Tafeln aus Bzl., F. 122°; beim Schütteln mit konz. NH_3 tritt teilweise Lsg. ein, worauf ein Amidoanilidoester der Citronensäure zu kristallisieren beginnt; nach kurzer Zeit löst sich dieser wieder zum größten Teil unter nachfolgender Abscheidung von Citronensäurediamidnilid. Wird das Gemisch jetzt 30 Min. im Einschlußrohr auf dem Wasserbad erhitzt, erfolgt Verseifung einer Amidogruppe unter B. von Citronenamidnilidsäure, welche als NH_4 -Salz in Lsg. bleibt. Diese Verbb. wurden wie folgt rein erhalten. — *Citronensäure-2-amid-3-anilid-1-äthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CONH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 2 g Citranilsäureäthylester (in 5 ccm absol. A.) u. 1,2 ccm 28°/ig. NH_3 -Lsg., Nadeln aus A.,

prismat. Tafeln aus W., F. 183° (Zers.). — *Citronensäure-1,2-diamid-3-anilid*, $C_{12}H_{15}O_4N_3 = CH_2(CONH_2) \cdot C(OH)(CONH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus 2 g Citranilsäureäthylester (in 5 ccm absol. A.) u. 5 ccm starker alkoh. NH_3 -Lsg. im Einschlußrohr ($\frac{1}{2}$ Stde. Wasserbad), Prismen aus A., F. 185°. — *Citronensäure-1-amid-3-anilid*, $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_2(CONH_2) \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus vorigem oder vorvorigem (je 2 g) u. 10 ccm konz. NH_3 ($\frac{1}{2}$ Stde. Wasserbad), Tafeln aus W. oder A., F. 171°. — *Neutrales K-Salz des Citranilsäureäthylesters*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOK) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (?), aus Citranilsäureäthylester in alkoh. Lsg. u. KOH in wss. Lsg., rechteckige Tafeln aus A., F. 121°, nach vorherigem Erweichen bei 70°. — *Saures K-Salz*, $C_{14}H_{16}O_6NK \cdot C_{14}H_{17}O_6N$, aus vorigem in konz. wss. Lsg. durch Zusatz von Eg., Prismen aus W. oder A., F. 153°. — *Citranilsäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_6N$, aus dem neutralen K-Salz u. n. HCl, prismat. Tafeln aus W., F. 108°; geht beim Erhitzen auf 150°, sowie in Ggw. von Mineralsäuren unter Wasserabspaltung in Citranilsäureäthylester über. — *Aconitanilsäure*, $C_{12}H_9O_4N$, aus II u. PCl_5 (nach der ersten Rk. 1 Stde. auf 95° erhitzen), Extraktion mit sd. W., farblose Nadeln, F. 189°. — *Methylester*, $C_{13}H_{11}O_4N$, prismat. Tafeln aus A., F. 149°. — *Äthylester*, $C_{14}H_{13}O_4N$, a) aus der Säure durch Veresterung mit A. (+ HCl); b) aus Citranilsäureäthylester u. PCl_5 , Tafeln aus A., F. 123°. — *Aconitanhydridsäure*; nach ANSCHÜTZ u. BERTRAM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3968; C. 1904. II. 1604) wurden Schmierer erhalten, die jedoch, in wenig Bzl. gel. u. mit PAc. versetzt, zwei Schichten ergaben, von denen die untere das gesuchte Anhydrid enthielt, F. 76°, aus Bzl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2596—2606. 1925. Austin, Univ. of Texas.)

ZANDER.

R. Hac und B. Hodina, *Notizen über die Schleim- und allo-Schleimsäure*. Die Veröffentlichung von KHOTINSKY u. EPIFANOWA (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 548; C. 1925. II. 463) veranlaßt Vff. zur Bekanntgabe der folgenden Beobachtungen. — *Schleimsäure* (I) u. *allo-Schleimsäure* (II) sollten besonders zur B. komplexer Borsäuren im Sinne der Theorie von BÖESEKEN befähigt sein. Da I swl. ist, so haben Vff. die neutralen Salze beider Säuren benutzt. Solche Salze sollten ja den Polyalkoholen gleichwertig sein, welche, einer Boraxlsg. zugesetzt, deren alkal. Rk. gegen Phenolphthalein aufheben u. erst nach Zusatz von 2 Äquivalenten Base wiedererscheinen lassen. Während Seignettesalz unwirksam ist, verhält sich n. *zuckersaures Salz* in genügender Konz. ganz wie verlangt. Auffallenderweise versagen die Salze sowohl von I wie von II, obwohl man wenigstens von einer der beiden Säuren Wrkg. erwarten sollte. Man kann zur Erklärung verschiedene Annahmen machen: Vielleicht hat II eine andere als die ihr zugeschriebene Konfiguration, oder die Konfiguration an den den Carboxylen benachbarten C-Atomen ist nicht die allein ausschlaggebende, oder die OH-Gruppen der Carboxyle



sind in der Zuckersäure anders gelagert wie in I u. II (nebenst.). — Vff. haben ferner beobachtet, daß die Umlagerung von I in II nach FISCHER nur in kupfernen, jedoch nicht in silbernen Autoklaveneinsätzen gelingt, in letzteren aber ebenfalls

auf Zusatz von etwas Cu-Draht oder CuO. In Ggw. von fein verteiltem Ni war die Ausbeute geringer. — II wird am besten in einer Mischung von W. u. Pyridin bei Zimmertemp. mit Phenolphthalein titriert. Der Titer von 99,85% eines frisch dargestellten Präparates war nach einem Jahre auf 99,05% ohne Änderung der Zus. gesunken. Ähnlich verhält sich I (vgl. KHOTINSKY u. EPIFANOWA, l. c.). — Der F. 208° der frisch dargestellten I steigt bei Zimmertemp. allmählich auf 213 bis 217°. Nach Erhitzen auf 130° liegt der F. bei 225°, fällt aber von selbst wieder. II zeigt diese Erscheinungen nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1242—45. 1925. Prag, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Alfred Heiduschka und Ernst Komm, *Beziehungen zwischen Konstitution und Geschmack von α -Aminosäuren*. II. Mitt. *Über die Abhängigkeit des Süßungsgrades wässeriger Aminosäurelösungen von der Konzentration*. (Mitbearbeitet von A. Simeons.) (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 38. 291; C. 1925. I. 2302.) Vff. haben untersucht, ob der bisher an 10⁰/₁₀ig. Lsgg. von α -Aminosäuren bestimmte Süßungsgrad von der Konz. unabhängig ist. Wie Verss. mit *Glykokoll* u. *d,l-Alanin* ergaben, ist dies nicht der Fall, sondern der Süßungsgrad nimmt mit steigender Konz. ab (vgl. Tabelle), indem der süße Geschmacksreiz an Stärke weit weniger

Konz. der Lsg.	Süßungsgrad	Mol. Süßungsgrad
2,5 g Glykokoll in 100 cem W. . . .	1,19	0,26
5,0 „ „ „ „ „ „	1,03	0,22
7,5 „ „ „ „ „ „	0,85	0,18
10,0 „ „ „ „ „ „	0,78	0,17
15,0 „ „ „ „ „ „	0,64	0,14
20,0 „ „ „ „ „ „	0,55	0,12
25,0 „ „ „ „ „ „	0,46	0,10
2,5 „ d,l-Alanin „ „ „ „	1,70	0,44
5,0 „ „ „ „ „ „	1,28	0,33
7,5 „ „ „ „ „ „	1,06	0,27
10,0 „ „ „ „ „ „	0,93	0,24

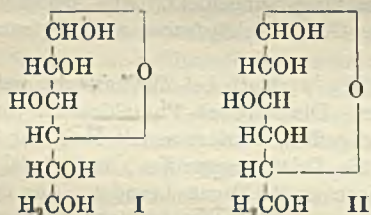
zunimmt, als es der Zunahme der Konz. entspricht. Vergleicht man die Süßungsgrade beider Säuren bei den einzelnen Konz. bezüglich der proportionalen Veränderung untereinander, so findet man die größte Proportionalität zwischen den 5,0- u. 7,5⁰/₁₀ig. Lsgg. Während die Kurven für die Süßungsgrade beider Säuren bei den niedrigen Konz. erheblich voneinander abweichen, verlaufen sie von 5⁰/₁₀ ab in fast gleichen Abständen. — Wie weitere vorläufige Verss. mit denselben Säuren ergaben, scheinen sich in Gemischen die Süßungsgrade der Komponenten nicht zueinander zu addieren. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 941—45. 1925. Dresden, Techn. Hochsch. u. Weißer Hirsch, Dr. LAHMANN'S Lab.) LINDENBAUM.

Ralph E. Oesper und Walter Broker, *Einige neue Oxyurethane und chromoisomere Silbersalze ihrer Acyllderivate*. III. (II. vgl. OESPER u. COOK, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 422; C. 1925. I. 1712.) Vff. stellen Derivv. von Carboaryloxyhydroxamsäuren (Aryloxyformhydroxamsäuren = RO·CO·NHOH) dar u. isolieren in einigen Fällen weiße u. gelbe Ag-Salze; beide Formen der Salze zeigen in ihren Rkk., daß Ag an N gebunden ist. Den Salzen kommt demnach (bei den Benzoylestern) die Struktur RO·CO·N(Ag)·O·CO·C₆H₅ zu u. nicht die zeitweilig in Erwägung gezogene Struktur RO·C(OAg):N·O·CO·C₆H₅. Die Hydroxamsäuren, ihre Benzoyl-ester, Ag-Salze u. N-Äthyl-derivv. wurden nach den früher beschriebenen Methoden (OESPER u. COOK, l. c.) dargestellt. Von den Benzoylestern wurden bessere Ausbeuten erhalten, wenn die äth. Lsgg. der Hydroxamsäuren mit Benzoylchlorid in Ggw. der äquivalenten Menge K₂CO₃ unter Rückfluß erhitzt wurden. — *Phenoxyformhydroxamsäure*, C₆H₅·O·CO·NHOH, F. 102,5°. — *Benzoyl-ester*, C₆H₅·O·CO·NHO·CO·C₆H₅, F. 105,5°. — *Ag-Salze des Benzoylesters*, weiße u. gelbe Form (vgl. weiter unten). — *N-Äthyl-deriv.*, C₆H₅·O·CO·N(C₂H₅)·O·CO·C₆H₅, F. 45°. — *o-Tolyloxyformhydroxamsäure*, CH₃·C₆H₄·O·CO·NHOH, F. 116°. — *Benzoyl-ester*, F. 76,5°. — *Dibenzoyl-ester*, C₂₂H₁₇O₃N, aus dem Ag-Salz u. Benzoylchlorid, F. 54,5°, aus Lg. u. Bzl. — *Ag-Salz des Benzoylesters*, weiße u. gelbe Form. — *N-Äthyl-deriv.*, CH₃·C₆H₄·O·CO·N(C₂H₅)·O·CO·C₆H₅, Öl. — *m-Tolyloxyformhydroxamsäure*, CH₃·C₆H₄·O·CO·NHOH, F. 67,5°. — *Benzoyl-ester*, F. 102,5°. — *Ag-Salz des Benzoylesters*, weiß. — *N-Äthyl-deriv.*, CH₃·C₆H₄·O·CO·N(C₂H₅)·O·CO·C₆H₅, Öl. — *p-Tolyloxyformhydroxamsäure*, CH₃·C₆H₄·O·CO·NHOH, F. 99°. — *Benzoyl-ester*, F. 92°. — *Dibenzoyl-ester*, F. 90°, aus Lg. u. Bzl. — *Ag-Salz des Benzoylesters*,

weiß. — *N*-Äthylderiv., $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Öl. — *p*-Chlorphenoxymethoxyformhydroxamsäure, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$, F. 127°. — Benzoyl-ester, F. 100°. — Ag-Salz des Benzoylestere, weiß. — *o*-Chlorphenoxymethoxyformhydroxamsäure, F. 119°. — *m*-Nitrophenoxymethoxyformhydroxamsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$, F. 130,5°. — Benzoyl-ester, F. 99°. — Das Ag-Salz des Benzoylestere der Phenoxyformhydroxamsäure war beim Füllen weiß u. wurde dann schnell gelb; nach dem Abgießen der Mutterlauge u. Waschen mit W. war es wieder weiß; Nadeln aus Chlf., F. 150—155° (Zers.). Die Rk. mit Äthyljodid ergab, daß Ag an N gebunden war. Weiterhin wurde die Konst. des Ag-Salzes auf folgendem Wege bestätigt: *N*-Phenylphenoxyformhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus β -Phenylhydroxylamin u. Chlorameisensäurephenylester in äth. Lsg. (+ K_2CO_3), F. 124°, aus Bzl. — *N*-Phenylphenoxyformhydroxamsäurebenzoyl-ester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus vorigem u. Benzoylchlorid (+ NaOH), F. 93°, aus Bzl.; war ident. mit der Verb., die aus dem Ag-Salz des Benzoylestere der Phenoxyformhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{Ag}) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Einw. von Brombenzol in Chlf.-Lsg. erhalten wurde. Ag ist demnach in den Salzen an N gebunden. — Das Ag-Salz des Benzoylestere der Tolyloxyformhydroxamsäure ist frisch gefüllt gelb, wird aber beim Waschen u. Trocknen weiß, l. in Chlf. u. Bzl. Lg. fällt aus Chlf. die weiße Form, A. fällt die gelbe Form. Mit Äthyljodid ergeben beide Formen das gleiche Äthylderiv., das bei der Hydrolyse mit konz. HCl β -Äthylhydroxylamin ergab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2606—8. 1925. Cincinnati [Ohio], Univ.)

ZANDER.

W. N. Haworth, Eine Revision der Strukturformel der Glucose. Vf. vertritt



die Ansicht, daß der Glucose nicht die butylenoxydische Struktur gemäß I zukommt, sondern eine amylenoxydische gemäß II, weil die *n*. Tetramethylglucose bei der Oxydation ein δ -Lacton liefert, während sich von dem γ -Zucker ein γ -Lacton ableitet. Da auch Galaktose, Mannose, Xylose u. Arabinose die gleiche Ringstruktur besitzen, verallgemeinert Vf. diese

Struktur für alle *n*. Aldosen. (Nature 116. 430. 1925. Newcastle-upon-Tyne. Univ. of Durham.)

OHLE.

M. Lemoigne, Über den chemischen Mechanismus der hauptsächlichsten Gärungen der Glucose. Kurze zusammenfassende Darst. unserer bisherigen Kenntnisse über dieses Gebiet, speziell der alkoh. Gärung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1089—1106. 1925.)

OHLE.

Julius v. Braun und Otto Bayer, Zur Kenntniss der Dihydrazine. VI. Weitere Versuche in der Zuckerreihe mit dem Diphenylmethandimethyläldihydrazin. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 42; C. 1917. I. 376.) Vf. streben an, das differenzierte Verh. des Diphenylmethandimethylhydrazins (Bis-[(*N* α -methylhydrazino)-4-phenyl]-methan, kurz als „Dihydrazin“ bezeichnet), $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, für präparative Zwecke in der Zuckerchemie nutzbar zu machen, insbesondere zur Trennung der Zuckergemische, die bei der Alkalieinw. auf einen bestimmten Zucker anfallen. Dazu war zuerst erforderlich klarzustellen, ob u. unter welchen Bedingungen die reagierenden Aldosen neben den Dihydrazonen von der Zus.: [Zucker]: $\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}$: [Zucker] auch Monohydrzone von der Zus.: [Zucker]: $\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ bilden können. Am Beispiel der Galaktose, Mannose u. Arabinose wird gezeigt, daß zur B. der Monohydrzone ein großer Überschuß an Dihydrazin erforderlich ist. Aber auch dann findet sie nur in geringem Ausmaß statt. Sie sind in A. viel leichter l., aber in verd. Essigsäure ebenso unl. wie die Dihydrzone. — Die Spaltung der Dihydr-

azone gelingt nicht mit HCl, Benzaldehyd, Önanthol usw., sondern lediglich mit stark pyridinhaltigen Formaldehydlsgg. Mit Hilfe dieser Methode gelang es leicht, aus dem Zuckergemisch, das bei der Einw. von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ auf *Glucose*, *Fructose* oder *Invertzucker* entsteht, die *Mannose* in der von LOBBY DE BRUYN ermittelten Menge zu isolieren. — Die bei der gleichen Rk. aus *Galaktose* entstehende *Talose* läßt sich erst mittels dieser Methode isolieren, nachdem die im Gleichgewicht vorhandene *Galaktose* durch Gärung entfernt worden ist, da beide Aldosen mit Dihydrazin reagieren. Sie bildet sich in annähernd der gleichen Menge wie *Mannose* aus *Glucose*, d. h. zu ca. 3%. Die erhaltene *Talose* drehte links u. wird daher nach WOHL-FREUDENBERG als *d(-)-Talose* bezeichnet.

Versuche. *Das Monohydrazon der Galaktose*, $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_4$, bildet sich bei Anwendung von 5 Moll. Dihydrazin in einer Ausbeute von 24%, von 2 Moll. Dihydrazin zu fast 20%, von 1 Mol. zu ca. 13% aus A., F. 175°. — *Das Monohydrazon der Arabinose*, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$, entsteht bei Anwendung von 6 Moll. Dihydrazin in einer Ausbeute von 15%, mit 2 Moll. zu 5%. Aus A. F. 155°. — *Das Monohydrazon der Mannose* bildet sich selbst bei einem großen Überschuß an Dihydrazin nur in Spuren, F. 165°. — Zur Spaltung der Dihydrazone verfährt man am besten folgendermaßen: 10 Gew.-Tle. Zuckerdihydrazon, 25 Vol.-Tle. Pyridin, 25 Vol.-Tle. W., 15 Vol.-Tle. 30%ig. Formaldehydlsg. werden über kleiner Flamme bis zur bald eintretenden Klärung erhitzt u. dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad gehalten, wobei sich das Formaldehyddihydrazon als zähes Öl abscheidet, mit W. versetzt, filtriert, im Vakuum eingedampft, mit W. aufgenommen, abermals im Vakuum eingedampft, mit W. gelöst, mit Tierkohle geklärt u. zum Sirup eingedickt. Aus *Arabinosedihydrazon* wurden 62% reine *Arabinose*, aus *Galaktosedihydrazon* ca. 50% reine *Galaktose* erhalten.

Die Umlagerung der *Galaktose* mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ verläuft bei Zimmertemp. sehr langsam, ist aber bei 100° in 1 Stde. beendet. Die schwach Pb-haltige Fl. wird mit einem Überschuß von Ammoniumphosphat gefällt, filtriert u. mit Hefe bei 18 bis 24° vergoren. Oberhalb 25° wird auch die *Talose* angegriffen, wohl infolge Entw. wilder Heferasen. Die Gärung ist nach 8–10 Tagen beendet. Aus der klar filtrierten Fl. fällt das *Dihydrazon der Talose*, $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{N}_4$, in einer Ausbeute von ca. 3% der Theorie. Aus Pyridin mit A. schwach bräunliches Pulver vom F. 185°. Die *Talose* wurde nur als Sirup gewonnen. $[\alpha]_D = -21,4^\circ$. Mutarotation wurde nicht beobachtet. *Phenylhydrazon*, aus konz. Lsg. weißlichgelbe Krystallblättchen vom F. 178° (Zers.). — *p-Bromphenylhydrazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$, aus A., F. 205°. — *Benzylphenylhydrazon*, gelbliche Blättchen vom F. 199°. — *Methylphenylhydrazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 220–222°. Der von BLANKSMA u. VAN EKENSTEIN (Chem. Weekblad 5. 777; C. 1908. II. 1584) angegebene F. 154° deutet darauf hin, daß ihr noch rechtsdrehendes Talosepräparat ein Isomeres enthielt. Schließlich wurde die erhaltene *Talose* in *Galaktosazon* u. *Talonsäure*, identifiziert durch ihr *Brucinsalz*, F. 135°, übergeführt. Ihre Darst. aus *Lactose* liefert wesentlich geringere Ausbeuten an *Talose*, ebenso wie *Invertzucker* weniger *Mannose* ergibt als *Glucose*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2215–22. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) OHLE.

M. Bergmann, Über die Synthese hochmolekularer Anhydride von Zuckern und von Aminosäuren. Der Inhalt ist eine kurze Zusammenfassung der „Beiträge zur Chemie hochmolekularer Stoffe“ I. u. II. (vgl. S. 350). Naturwissenschaften 13. 799–800. 1925. Dresden.) OHLE.

D. T. Englis, R. T. Decker und A. B. Adams, Die Darstellung von Raffinose aus Baumwollsaatmehl. Baumwollsaatmehl wird mit starkem Methylalkohol extrahiert, der Extrakt eingedampft, mit h. W. versetzt, das Öl mit PAe. entfernt, die wss. Lsg. mit bas. Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit u. eingedampft bis 70–80% Trockengehalt u. weiter nach HUDSON u. HARDING (vgl. Journ.

Americ. Chem. Soc. 36. 2110; C. 1915. I. 783) behandelt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 2,5% umkrystallisiertes Prod. Überschuß an bas. Bleiacetat ist zu vermeiden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2724—26. 1925. Urbana [Ill.] Univ.) Ost.

N. Castoro, *Über die Konstitution der Lupeose*. Bei Wiederholung der Hydrolyse der *Lupeose* stellte sich heraus, daß bei den früheren Spaltungsvers. ein geringer Teil des Polysaccharids unzerlegt geblieben u. daher die Enddrehung zu hoch gefunden worden war. Es zeigte sich nunmehr, daß die völlig hydrolysierte *Lupeose* eine Drehung von $[\alpha]_D = +48-50^\circ$ besitzt, also denselben Wert wie das Gemisch der Hydrolysenprodd. der *Cicerose* (vgl. S. 415). Demnach ist auch die *Lupeose* als ein *Tetrasaccharid* zu betrachten, das aus 2 Moll. *Galaktose*, 1 Mol. *Glucose* u. 1 Mol. *Fructose* aufgebaut ist. (Gazz. chim. ital. 55. 463—67. 1925. Bari, Pharmazieschule.) OHLE.

Samec, *Über die chemisch-kolloidalen Eigenschaften der Bestandteile der Stärke*. Jodfärbung, Jodbindungsvermögen, Molatgewicht u. kolloide Schutzwirkg. der nach dem elektrodialyt. Verf. von SAMEC u. MAYER (Kolloidchem. Beihefte 13. 272; C. 1921. III. 1000) aus Stärke erhaltenen Amylosen u. Erythroamylosen wurden bestimmt. Der Dispersitätsgrad (das Molatgewicht) steht in keinem ursächlichen Zusammenhang mit den anderen chem.-kolloidalen Eigenschaften. Das abweichende Verh. ist auf Unterschiede in der organ. Struktur der untersuchten Substanzen zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 477—79. 1925.) LOHMANN.

P. Karrer, *Über Cellulose*. Besprechung neuerer Arbeiten. Das Cellulosekolloidteilchen besitzt krystalline Struktur, d. h. Micellnatur. Durch bestimmte vorsichtige Umlösungsvorgänge wird an dem chem. Bau des Celluloseelementarteilchens nichts verändert. Ein verhältnismäßig kleines Cellulosemolekül, in dem Cellobiose u. 6-Glucosidoglucosebindungen vorhanden sind, bildet den kleinsten Baustein des Cellulosefaser. Viele solcher Elementarteilchen treten dann zum Primärteilchen oder Krystallit zusammen u. die Aneinanderlagerung der stäbchenförmig gebauten Krystallite mit Orientierung nach der Faserlängsachse führt schließlich zur Cellulosefaser. Die Valenzkräfte, die den Zusammenhalt der Cellulosemolekel in den Primärteilchen bewirken, müssen außerordentlich stark sein. (Melliands Textilber. 6. 751—53. 1925.) SÜVERN.

Harold Hibbert und John L. Parsons, *Untersuchungen von Reaktionen zur Erforschung der Kohlenhydrate und Polysaccharide*. XI. *Die Oxydation der Cellulose*. (X. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1283; C. 1924. II. 1460.) Nach eingehender Erörterung der Literatur über die *Oxydation der Cellulose* fassen Vff. ihre Ergebnisse wie folgt zusammen. Zu den Verss. wurde eine gereinigte, schwach gebleichte Baumwollcellulose verwendet. Die Oxydation wurde mit K-, Mg- u. Ba-Permanganat in neutraler u. schwach alkal. Lsg., sowie mit CrO_3 in 90%ig. Essigsäure ausgeführt. Rk.-Temp. 22—26°, angewandte Mengen Oxydationsmittel entsprechend 0,01—2,0 Atomen aktivem Sauerstoff auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Der Rk.-Verlauf zeigt das für ein heterogenes System charakterist. Bild. Der Grad des Abbaues der Faser ist in neutraler oder schwach alkal. Lsg. stärker ausgeprägt. Ein deutlicher Abbau tritt erst bei Anwendung von 0,1 Mol. O in Erscheinung, doch kommen die durch die Oxydation mit noch weniger Oxydationsmittel erzeugten Veränderungen in der abnehmenden Festigkeit der Faser zum Ausdruck. Von 2 Atomen O wird die Faser in ein feines Pulver übergeführt. Die Oxydation verläuft in neutraler oder schwach alkal. Lsg. rascher als in saurer u. die Gewichtsverluste der Faser sind im 1. Falle größer. Bei der Oxydation mit den Permanganaten sind sie prakt. unabhängig von der Natur des Kations u. ändern sich bei wechselnder Konz. des Oxydationsmittels nicht wesentlich. Ein Hauptprod. der Oxydation ist CO_2 . Die andern l. Oxydationsprodd. wurden nicht untersucht. Bei der Oxydation in saurer Lsg. enthält die Faser mehr oxydiertes Material als in neutraler oder schwach

alkal. Lsg. Asche, Cu-Zahl, Alkalilöslichkeit, Pentosan- u. Glucurongehalt der oxydierten Faser sind im 1. Fall größer. — Die mit 2 O oxydierte Faser nimmt nur noch ca. 2 Acetylgruppen auf $C_6H_{10}O_5$ auf. Die Löslichkeit der oxydierten Cellulose in Alkali ist nicht lediglich auf Salzbildung zurückzuführen, sondern auch auf Peptisation eines Teiles der unangegriffenen Cellulose. — Die Viscosität der ammoniakal. Cu-Lsgg. der oxydierten Cellulose ist viel kleiner als die des Ausgangsmaterials, u. zwar tritt dieser Abfall der Viscosität nach der Oxydation mit 0,01 Mol. O schon sehr deutlich in Erscheinung. Dieses Verh., sowie die Alkalilöslichkeit spricht dafür, daß während der Oxydation auch ein Teil der noch nicht oxydierten Cellulose, wahrscheinlich die der oxydierten benachbarten Faserschicht, eine tiefergehende Umwandlung (Depolymerisation) erfährt. — In saurer Lsg. beginnt die Oxydation der Cellulose an der primären Alkoholgruppe u. nach Verseifung an der freigelegten Aldehydgruppe. Der Rk.-Verlauf hängt deutlich von der Konz. u. anderen spezif. Eigenschaften der Säure ab. — Von Alkalien wird die Oxydation beschleunigt, von verd. Säuren gehemmt, weil im 1. Fall mehr l. Prodd. entstehen, die leichter weiter oxydiert werden als die Cellulose selbst. — Die oxydierte Cellulose ist demnach nicht als eine einheitliche Substanz zu betrachten, sondern als ein Gemisch von viel nicht oxydierter aber teilweise in ihrer Struktur veränderter Cellulose mit den Oxydationsprodd. verschiedensten Grades von aldehyd. u. saurer Natur. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 473—85. 1925. YALE UNIV.) OHLE.

Kurt Hess, Guido Schultze und Ernst Messmer, Über kristallisierte Acetylcellulosen. II. 16. Mitt. über Cellulose. (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 37. 999; C. 1925. I. 1289. 15. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 31. 316; C. 1925. II. 913.) Während sich nach OST (Ztschr. f. angew. Ch. 32. 83; C. 1919. IV. 794) alle Acetylcellulosen von chem. abgebauter Cellulose ableiten, u. deshalb anzunehmen ist, daß die in Aceton l. Acetylcellulosen zumal infolge der tagelangen Behandlung mit H_2SO_4 -Eg. auch Hydrolysenprodd. der Cellulose sind oder solche enthalten, ließ sich die Auffassung, daß Hydrolysenprodd. der Cellulose für die Eigenart der fraglichen Acetate eine nennenswerte Rolle spielen, leicht mit Hilfe der Drehwertkurven der Verseifungsprodd. ausschließen. — Die aus der Cellulose bzw. dem Triacetat durch Acetylierung bzw. nachfolgende Verseifung durch Acetolyse bzw. Hydrolyse entstehenden Abbauprodd. ließen sich abtrennen (Glucose u. Cellobiose wurden nachgewiesen) u. Acetate chem. unveränderter Cellulose bleiben zurück. — Durch Nachfüllen aus einer 50%ig. Mischung von Bzl.-A. (vgl. EICHENGRÜN, D. R. P. 254385; C. 1913. I. 361) oder Essigester wurden diese Präparate gereinigt u. der von OST (l. c.) beobachtete schwankende Acetylgehalt von 50,9—57,6% Essigsäure auf den recht regelmäßig auftretenden Gehalt von ca. 51—53% eingeeengt; eine Verminderung auf 48,8%, d. i. der eines Diacetats gelang nicht. Da derartige Präparate nach der Verseifung die mit reinen Baumwollpräparaten ident. Drehwertkurven zeigen, ist anzunehmen, daß der höhere Acetylgehalt nicht von acetylreichen Abbauprodd. herrührt, sondern von echtem Cellulose-triacetat. Die bei Präparaten mit gleichem Acetylgehalt bei verschiedener Darst. gefundenen verschiedenen Drehwerte in Chlf.-A. u. die nach der Acetylierung zu Triacetat gefundenen gleichen Drehwerte zeigen, daß vor der Nachacetylierung ein verschiedenes Mengenverhältnis isomerer Diester vorhanden ist. — Diese Präparate kristallisieren unter gewissen Umständen u. zwar sind sie nur in Berührung mit dem Lösungsm. (Bzl.-A., Essigester) existenzfähig; sie gehören offenbar zu den bisher nur unvollkommen erforschten *quellbaren Krystallen* (vgl. FREUNDLICH, Capillarchemie, 2. Aufl. 998ff. [1922]; KATZ, Ergebnis d. exakt. Naturww., Bd. III. 323ff. [1924]). Der beobachtete Krystallcharakter ist dem der Cellulose-triacetatkrystalle ähnlich, die sich aber durch ihre auffallende Größe u. Regelmässigkeit (vgl. nachst. Ref.) unterscheiden; auch sie gehören zu der angegebenen Krystall-

gruppe. — Das röntgenograph. Verh. der Krystalle hat J. R. KATZ unters. (vgl. Ergebnisse der exakt. Naturw. IV., i. Druck); weder die Diacetatpräparate noch die des Cellulosetriacetats geben Linienröntgenspektren, wie sie gewöhnliche Krystalle zeigen. Ihre Ausbildung scheint ein empfindlicheres Anzeichen für einen noch genügend regelmäßigen Gitterbau zu sein, als die Ausbildung äußerer Krystallformen. — Die nachweisliche heterogene Verteilung der Estergruppe in den teilweise verseiften Präparaten in Aceton l. Cellulosepräparate stört also grundsätzlich nicht das Krystallisationsvermögen. — Die krystallisierten Acetate entsprechen chem. intakter Cellulose; dieser Befund beweist, daß Cellulose in Form ihrer Acetate aus Lsgg. spontan in einwandfreien Krystallformen sich anzuordnen vermag. Die Eigentümlichkeit der Röntgenanomalie der in Aceton l. Präparate ist wohl nicht durch die B. eines isomorphen Gemisches von Di- u. Triacetat zu erklären. — Zur Prüfung der Frage, ob die Cellulose selbst aus mehreren Stoffen besteht, haben Vff. trotz der vorläufigen Einschränkung durch die mögliche B. von Mischkrystallen die fraktionierte Krystallisation aus A.-Bzl. u. Essigester herangezogen; eine Trennung wurde nicht erreicht, auch nicht durch fraktionierte Extraktion mit Chlf., u. die Möglichkeit einer chem. Uneinheitlichkeit der Cellulose ist danach unwahrscheinlich. Selbstverständlich sind die verschiedenen natürlichen Fasern, welche Cellulose enthalten, Mischgebilde. Die Folgerungen der Vff. beziehen sich nur auf die Cellulosesubstanz, deren chem. exakte Charakterisierung durch die polarimetr. Best. in Cu-Lsgg. gegeben ist (vgl. S. 886). — Die krystallisierten Acetylcellulosen lassen erkennen, daß physikal. Eigenschaften dieser Präparate von der D. der Verfilzung der Krystallnadelchen abhängen.

Versuche. Die Eigenschaften der nach OST (l. c.) hergestellten in Aceton l. Acetate sind in einer Tab. im Orig. zusammengestellt. — Die B. minderacetylierter Celluloseacetate aus Triacetat erfolgt anscheinend nicht unter Vermittlung von Sulfoacetaten; die H_2SO_4 hat für den Verseifungsvorgang nur eine katalyt. Bedeutung. — Die Geschwindigkeit der primär erfolgreichen Acetylierung zum Triacetat hängt auffallend von der Art der verwendeten Cellulose ab. Auch mercerisierte Baumwolle u. die Lsgg. von Triacetat aus mercerisierter Baumwolle werden langsamer angegriffen, als nicht mercerisiertes Material. — Über Krystallisation von minderacetylierten Acetylcellulosen mit dem Durchschnitt eines für Diacetat sich nähernden Acetylgehaltes vgl. die ausführlichen Angaben u. Abbildungen im Original. (LIEBIGS Ann. 444. 266—87.)

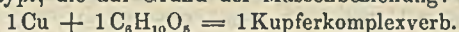
BUSCH.

Kurt Hess und Guido Schultze, *Über krystallisierte Acetylcellulose*. (Vgl. vorst. Ref.) Verd. Lsgg. reiner Triacetylcellulose in Tetrachloräthan scheiden deutliche Krystalle ab (vgl. Abbildungen im Original; bei den in vorst. Arbeit wiedergegebenen Abbildungen ist die Vergrößerung nur halb so groß, als im Original angegeben wurde). — Bei der Behandlung von Triacetylcellulose mit H_2SO_4 -Essigsäure verliert das Triacetat Essigsäure; das gewonnene Prod. nähert sich dem Cellulosediacetat, enthält aber noch etwas unverseiftes Cellulosetriacetat. Über seine Krystallisationsfähigkeit wurde in vorst. Ref. berichtet. — Die vorwiegend Diacetat enthaltenden Krystalle zeigen in Richtung ihrer Längsachse negativen Sinn, die Triacetatkrystalle positiven Sinn der Doppelbrechung; letztere sind auffallend groß u. regelmäßig u. gehen nach dem Abdunsten des Lösungsm. in neue Krystallformen (Makroformen) über. — Bei höheren Konz. nur kolloide Lsgg. gebende u. deshalb von vielen für hochmolekular angesehene Naturstoffe wie Cellulose, Eiweißkörper u. Kautschukarten können aus Lsgg. in nicht weniger deutlichen Krystallformen abgeschieden werden, als einheitliche, molekular l. Körper. Indessen treten für alle drei Gruppen dieser krystallisierten hochmolekularen Stoffe Merkmale hervor, die sie charakterist. von anderen Krystallen unterscheiden. Ihnen gemeinsam ist ein ausgesprochenes Quellungsvermögen, ein anomales Verh.

gegenüber Röntgenlicht der üblichen Strahlung. — Anscheinend ist das übereinstimmende physikal. Verh. in einem allen drei Klassen gemeinsamen Aufbauprinzip begründet. (Naturwissenschaften 13. 1003—07.) BUSCH.

Kurt Hess, Ernst Messmer und Noah Ljubitsch, *Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten. 17. Mitteilung über Cellulose.* (16. vgl. vorvorst. Ref.) Da Cellulose durch Vermittelung ihrer hochdrehenden Kupferkomplexverb. mit großer Genauigkeit charakterisiert werden kann, werden durch das polarimetr. Best.-Verf. Cellulosepräparate verschiedener Herkunft verglichen. Für die vergleichende Beurteilung diente das Cellulosepräparat, das in der 16. Mitt. beschrieben u. aus oft umgel., krystallisierter Acetylcellulose abgeschieden wurde. — Alle untersuchten Präparate zeigten für Baumwollcellulose typ. Drehwertskurven, sind also chem. mit dieser ident.; Anzeichen für die chem. Uneinheitlichkeit der Cellulose selbst bestehen nicht. Dagegen steht der chem. Identität der Cellulosepräparate eine große, mannigfache Verschiedenheit u. Uneinheitlichkeit des physikal. Zustandes gegenüber, die sich in Löslichkeit, Viscosität der Lsgg., Geschwindigkeit des Angriffs chem. wirksamer Medien u. a. äußert. — *Holzcellulose (Holzzellstoff)*. Vf. haben reine Holzcellulose nach ihrem polarimetr. Verf. in Cu-Lsgg. geprüft u. mit einer entsprechenden Drehwertskurve reiner *Baumwollcellulose* verglichen; sie zeigten vollständige Übereinstimmung, womit die Frage der chem. Identität beider ihren Abschluß gefunden haben dürfte. Die untersuchte Holzcellulose ist ein aus Fichtenholz dargestellter Sulfitzellstoff, der mit verd. Alkali bei Ggw. von Ca-Hypochlorit gereinigt worden war (Verf. von Köln-Rottweil A.-G.). Die Vergleichscellulose entstammt dem krystallisierten Acetylcellulosepräparat der 16. Mitt., dessen chem. Identität mit reiner Faserbaumwolle aus nächst. Unterss. hervorgeht. Beide Cellulosen zeigen in Cu-Lsg. deutlich verschiedene Viscositäten: die Zellstofflsg. ist viscoser. — Auch der in 17,5%ig. NaOH l. Anteil des Zellstoffs (11—12%) ist ident. mit der alkaliresistenten α -Cellulose (88—89%); der Zellstoff ist also vor u. nach der Alkalibehandlung chem. einheitlich. — *Amerikan. u. ägypt. Baumwolle* sind ebenfalls chem. ident. Der Unterschied der Glucosanausbeuten aus beiden nach einer vorangehenden Behandlung mit Alkali bei der Vakuumdest. muß auf andere als chem. Ursachen zurückgeführt werden. — *Nesselfasercellulose (Ramie)* ist ident. mit Baumwollcellulose. Die Durchführung der Messungsreihen ist wie beim Holzstoff durch Ggw. von einem in Cu-Lsg. unl. Anteil erschwert; anscheinend ist dieser eine wl. Modifikation der Cellulose; er zeigt keine Ligninrk., gibt mit $ZnCl_2$ -J positive Celluloserk. u. zeigt unter dem Polarisationsmikroskop die typ. Auslösungserscheinungen für Cellulosefasern. Sie ist neben der ägypt. Baumwolle von allen untersuchten Cellulosen die schwerstl. u. die, welche die viscosesten Lsgg. in Cu-Amminlsg. gibt. — *Mercerisierte Baumwolle*: Die vergleichenden Drehwertskurven zeigen, daß der Mercerisierungsvorgang mit einer Reinigung der Cellulosefaser verbunden ist; das mercerisierte Prod. muß als chem. reine Cellulose bewertet werden. Über die Art der entfernten Fremdstoffe läßt sich etwas bestimmtes nicht aussagen. Der Beurteilung des in Alkali l. Anteils als *Oxycellulose* oder als *Holzgummi* von LENZE u. a. (Journ. f. prakt. Ch. [Neue Folge] 101. 213; C. 1921. II. 1030) pflichten Vf. nicht bei. Neben diesen Kohlenhydraten ist in den alkal. Extrakten in Alkali l., chem. unveränderte Cellulose zu erwarten, die Vf. *Cellulose A* nennen u. die sich bildet, wenn Fasercellulose mit Säuren u. Alkalien namentlich höherer Konz. in Berührung kommt. — Die mercerisierte Baumwolle war zu etwa 6% in Cu-Amminlsg. unl.; dieser unl. Anteil ist nicht chem. veränderte Baumwolle, sondern eher eine während der Quellung durch das Alkali unl. gewordene Modifikation. — *Umgefällte Cellulosen*: Durch den Umfällungsvorgang ist ein Teil der Cellulose in Alkali l. geworden, ohne daß eine wesentliche chem. Veränderung eingetreten ist. Die Kunstfaser muß also als

physikal. inhomogen betrachtet werden. Das Ausgangsmaterial für die Kunstfaser ist dasselbe, wie das Material, dessen weitere Reinigung durch Mercerisierung oben nachgewiesen wurde. Die durch Mercerisierung entfernbaren Verunreinigungen haben also durch die Umfällung aus Cu-Lsg. keine verschiedenartige Verteilung zwischen in Alkali l. u. unl. Anteil erfahren; sie können daher auch nicht die Ursache für die Alkalilöslichkeit eines Teiles der Baumwolle beim Umfällen sein. Die Alkalilöslichkeit muß offenbar auf die durch den Lösungsvorgang hervorgerufene weitgehende Auflockerung des Micellarverbandes der Faser zurückgeführt werden. Das alkal. Cellulosepräparat ist als weitgehend chem. einheitliche Cellulose A zu betrachten. Polarimetr. geprüft wurde aus Zellstoff durch Xanthogenatlag. hergestellte *Kunstseide* (*Viscose*, *Vistrafaser* der Köln-Rothweil A.-G.). — *Hydrocellulosen*: Weiter wurden geprüft *Cellulosedextrin*, *Hydrocellulose aus mercerisierter Baumwolle* (Kahlbaum „entfettet“), *Hydrocellulose aus Viscoseseide* (Vistrafaser der Köln-Rottweil A.-G.) u. *Hydrocellulose aus Kupferseide*. Die Drehwertskurven zeigen den typ. Verlauf von Cellulosekurven u. liegen nur etwas, 6–7%, tiefer. Sie enthalten also Hydrolysenprodd. der Cellulose, für die nach der positiven Seite hin verschobene Drehwerte zu erwarten sind. Vermutlich sind die hier in Frage stehenden Abbauprodd. im wesentlichen *i-Cellulose* (im Einverständnis mit OST ändern Vff. den von OST gegebenen Namen Cello-i-biose so ab), die infolge der permutoiden Natur der Cellulose in den Präparaten der Vff. verteilt u. infolge ihrer micellaren Einlagerung nur schwer zu entfernen ist. — Die Drehwertskurven eines Cellulosedextrins liegen entsprechend dem höheren Grade des chem. Angriffs tiefer (15%) als die von Hydrocellulosen, aber der Kurvenverlauf ist noch für Cellulosepräparate typ.; die auf Grund der Massenbeziehung:



errechnete, für Cellulose charakterist., theoret. Kurve weicht nur unbedeutend von den beobachteten Drehwerten ab. In dem gleichwertigen Verh. von Cellulose, Hydrocellulosen u. Cellulosedextrin ist eine weitere wesentliche Stütze für die Auffassung zu sehen, daß durch Behandlung in sauren Medien weitgehend abgeänderte Eigenschaften der Faserzellulose nicht auf eine grundsätzliche chem. Veränderung der Substanz zurückzuführen ist, sondern auf die nur beschränkte B. von Abbauprodd. — Das *Cellulosevergleichspräparat*, das für die vorliegende Unters. die Bedeutung eines Standardpräparates hat, war aus Acetylcellulose nach Vorschrift der 16. Mitt. erhalten. Es wurden damit Messungsreihen mit den Grundkonz. 1, 2, 4, 7,5, 10 u. 13,5 Moll. in 100 ccm ausgeführt. Für reine Cellulosepräparate ist die Übereinstimmung der beobachteten Werte mit denen nach der von Vff. aufgefundenen Massebeziehung errechneten für den gesamten Lösungsbereich vollkommen, u. bei peinlichstem Ausschluß von Luft-O u. sehr genauer Dosierung fällt der sogenannte anomale Meßbereich (vgl. LIEBIGS Ann. 435. 16; C. 1924. I. 751) fort. — Für die genaue chem. Charakterisierung eines Cellulosepräparates ist die prozentuale Abweichung ihrer Drehwertskurven von denen des Standardpräparates maßgebend. Die so hergestellte Beziehung von Cellulosepräparaten zu einem Standardpräparat ist die bisher sicherste Grundlage einer *Cellulosechemie*. — Nach Red. der Messungsreihen auf gleiche Temp. betrug die mittlere prozentuale Abweichung der Drehwertskurven in % bei Zellstoff –0,08, Ramie –1,04, Amerikan. Baumwolle +0,9, Ägypt. Baumwolle –0,05, Baumwollinters –2,08, Merc. Baumwolle aus Linters +1,11, Kupferseide –1,54, Kupferseide, in 2-n. NaOH unl. Anteil –1,62, Kupferseide, in 2-n. NaOH l. Anteil –2,14, Viscoseseide –2,57, Hydrocellulose aus: merc. Baumwolle –6,95, Viscoseseide –6,96, Kupferseide –5,68, Cellulosedextrin –21,27. — Bzgl. des Einflusses der Temp. auf den Drehwert der Cellulose in Kupferamminlg. zeigte sich, daß der Drehwert mit steigender Temp. abnimmt; der Einfluß nimmt mit zunehmender Gesamtkonz. ab. — Cellulose-

präparate ident. Drehwertskurven, unter den gleichen Umständen gel. u. gemessen, können außerordentlich verschiedene Viscositäten zeigen; letztere kann also nicht durch chem. Verschiedenheit begründet werden. (LIEBIGS Ann. 444. 287—327. 1925.)

BUSCH.

Kurt Hess und Günther Salzmänn, *Über Octa-äthyl-cellobiose und ihre Acetolyse im Vergleich mit Cellobiose und Octa-acetyl-cellobiose.* Es wird über die Äthylolyse der Cellobiose zu Heptaäthyl- β -äthylcellobiosid u. dessen Acetolyse im Vergleich mit α - u. β -Octaacetylcellobiose u. Cellobiose berichtet. — Dabei wurde festgestellt, daß die Festigkeit einer Glucosidbindung gegen hydrolyt. Einflüsse von der Art der Substitution der OH-Gruppen abhängt. Infolgedessen muß im vorliegenden Fall eine besondere Art Fernwirkung der OII-Gruppen bzw. ihrer Substituenten auf die glucosid. Verknüpfung angenommen werden. — Die Konstitutionsbest. von Disacchariden durch Alkylierung beruht auf der Voraussetzung, daß während der Alkylierung Brückenverschiebungen nicht erfolgen, daß also der Zucker u. sein Alkylierungsprod. dieselben Ringlagen haben. Die Folgerung der Vf. gilt uneingeschränkt nur unter der Voraussetzung, daß die O-Brückenlagen in Cellobiose, Octaacetyl- u. Octaäthylcellobiose dieselben sind. Die Verss. zeigen einerseits, daß durch Substitution von OH-Gruppen Glucosidbindungen des gleichen Mol. gegen hydrolyt. Medien tatsächlich weitgehend geschwächt werden können, andererseits, daß diese Schwächung entscheidend von der Art der Substitution ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{COCH}_3$) abhängt. Für die Wirkungsweise der Enzyme läßt sich aus dieser Beobachtung ein Schluß nicht ziehen.

Versuche. *Heptaäthyl- β -äthylcellobiosid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$, aus Cellobiose oder Octaacetylcellobiose, besser aus β -Äthylcellobiosid oder Heptaacetyl- β -äthylcellobiosid mit Diäthylsulfat in Alkali bei höchstens 65° ; Nadeln, aus CH_3OH bei -10° , F. $64-66^\circ$; $\text{Kp}_{0.5}$ $185-190^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2,06$ (in Chlf.); = $-3,07$ (in CH_3OH); sll.; umzukristallisieren auch aus Malonsäureäthylester. — *Octaäthylcellobiose* gibt in einer 50%ig. Mischung von Eg.-Essigsäureanhydrid mit 96%ig. H_2SO_4 in derselben Mischung bei 11° in molekularem Verhältnis *Triäthylidiacetylglucose* u. *Tetraäthylacetylglucose*. — *Octaacetylcellobiose* dagegen gibt bei Behandlung der α -Form unter denselben Bedingungen reine Octaacetylcellobiose; ebenso verhält sich die β -Form (F. 195° ; $[\alpha]_{\text{D}} = -8,9^\circ$) unter teilweiser Umlagerung in die α -Form (F. 209° ; $[\alpha]_{\text{D}} = +11,5^\circ$). Auch *Cellobiose* erleidet in demselben Gemisch keine Spaltung, sondern wird zu ca. 60% acetyliert. — *Octaäthylcellobiose* gibt mit sd. 5%ig. äthylalk. HCl ein molekulares Gemisch von *Tetraäthyläthylglucosid* u. *Triäthyläthylglucosid*. — Nach ihrer Hydrolyse mit sd. 5%ig. HCl erhält man die *2,3,6(?)-Triäthylglucose* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; Nadeln, aus Toluol oder Aceton, F. $100-101^\circ$; wird vorher weich; $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +30,27$ (in W., nach 15 Min.); = $+53,81$ (nach weiteren 31 Stdn.; bleibt dann konstant). — Die reinen α - u. β -Formen, die schwer trennbar u. leicht ineinander sich umlagernd sind, konnten nicht erhalten werden. — Das früher (vgl. HESS, WITTELSBACH u. MESSMER, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 453; C. 1922. I. 322) durch Acetolyse von Äthylcellulose erhaltene Präparat von *Triäthylglucose* zeigte, aus Aceton, F. 112° (scharf), aus der Mutterlauge eins vom F. $85-86^\circ$. Beide Präparate zeigen in W. einen verschiedenen Anfangsdrehwert, aber denselben Enddrehwert von ca. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +53^\circ$. Die Gleichgewichtsdrehungen zeigen, daß die Präparate aus Octaäthylcellobiose u. Äthylcellulose ident. sind; in Aceton war der Gleichgewichtsdrehwert für das Präparat vom F. 112° $[\alpha]_{\text{D}}^{16.5} = +78,23$, in CH_3OH $[\alpha]_{\text{D}}^{16.5} = +75,85$. — Alkali verändert selbst in geringen Mengen die Alkylglucosen weitgehend, wobei der Drehwert abnimmt u. negative Werte erreicht. — Aus dem nach der Acetolyse der Octaäthylcellobiose u. nach Abspaltung der Acetylgruppen entstehenden Gemisch wurde neben der *Triäthylglucose* auch *Tetraäthylglucose* (*2,3,5,6-?*) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ erhalten; $\text{Kp}_{0.5}$ $138-139^\circ$; F. $61-64^\circ$ (aus A. + PAe.);

$[\alpha]_D^{20} = + 65,30$ (in W.); läßt Mutarotation nicht erkennen; offenbar liegt Gleichgewicht von α - u. β -Form vor. — *Heptamethyl- β -benzylcellobiosid*, $C_{26}H_{42}O_{11}$, aus Heptaacetyl- β -benzylcellobiosid (F. 187°; $[\alpha]_D^{20} = - 37,40^\circ$, in Chlf.) durch Verseifung mit CH_3OH u. NH_3 , wobei *β -Benzylcellobiosid*, $C_{19}H_{28}O_{11}$, erhalten wird (Nadeln, aus h. A., F. 187°; $[\alpha]_D^{18} = - 35,57^\circ$, in W.) u. Methylierung mit Dimethylsulfat in 50%ig. NaOH bei 75°; Nadeln, aus CH_3OH , F. 71–72,5°; ll. in organ. Lösungsm., wl. in W.; $[\alpha]_D^{19} = - 32,5^\circ$ (in Chlf.). (LIEBIGS Ann. 445. 111–22. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) BUSCH.

Armin Hillmer, *Die Löslichkeit von Lignin in Phenolen*. Natürliches Lignin existiert nur in der Pflanze u. ist je nach Gattung, Alter, Herkunft derselben verschieden. Die einzelnen Darstellungsmethoden führen zu verschiedenen Ligninderivaten, denen lediglich ihre direkte Abstammung vom natürlichen Lignin gemeinsam ist (primäre Ligninderiv.). Diese sind das Ausgangsmaterial für Unterr. des Lignins. Hierbei neu gewonnene Prodd. sind sekundäre Ligninderiv. u. die erhaltenen Ergebnisse haben zunächst nur Gültigkeit für das betreffende primäre Ligninderiv.

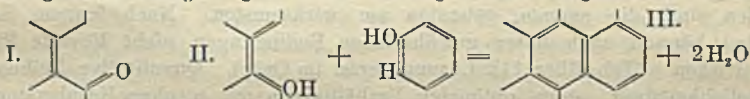
Löslichkeit von Lignin in mehrwertigen u. substituierten Phenolen. Die Lösungsfähigkeit der mehrwertigen u. substituierten Phenole steht in gewissem Zusammenhang mit der Konst. u. Stellungsisomerie des betreffenden substituierten Phenols, 1. Alkylsubstituenten im Kern haben keine auffallende Veränderung der Lösungsfähigkeit eines Phenols zur Folge, jedoch haben die alkylsubstituierten Prodd. vor den nicht substituierten den Vorteil eines niedrigeren F. 2. o-m-p-Stellung der Substituenten ist soweit sie Alkyl- u. OH-Gruppen betrifft ohne Einfluß auf die Lösungsfähigkeit. 3. v-,s-,a-, Stellung: Die asymm. Stellung bietet zu einer Rk., mit dem Lignin die besten Voraussetzungen. Fast alle 1,3,4 substituierten Phenole lösen sehr gut. 4. NO_2 -Substitution. m- sowie p-Nitrophenol lösen sehr gut, während die o-Verb. dies nicht tut. Im allgemeinen bedeutet der Eintritt einer NO_2 -Gruppe eine erhebliche Verbesserung der Lösungsfähigkeit. 5. Halogensubstituierte zeigen sich den NO_2 -substituierten analog. 6. NH_2 -Substitution vermindert die Lösungsfähigkeit. 7. Thiokresol verhält sich wie Kresol, während p-Thiokresol dem p-Kresol deutlich überlegen ist. 8. Phenoläther lösen Lignin nicht. — Zur schnellen u. bei niedriger Temp. durchführbaren Lsg. des natürlichen oder HCl-Lignins sind besonders die Phenole geeignet, die mindestens eine zweite OH- oder COOH-Gruppe in beliebiger Stellung oder eine NO_2 -Halogen-Aldehyd-Gruppe in m- oder p-Stellung zum Hydroxyl im Kern enthalten. Von dreifach substituierten Phenolen sind die asymm. gebauten am wirksamsten. Nach langem Kochen (48 Std.) können auch unter gewöhnlichen Bedingungen nicht lösende Phenole lösend wirken. (Tab. über 113 Lösungsvers. im Orig.). Quantitative Reihenvers. zur Löslichkeitsbest. unter optimalen Verhältnissen mit u. ohne Katalysatoren u. unter Zusatz von bas. Stoffen (Chinolin u. Pyridin) um Leg. von Cellulose zu verhindern zum Lösungsm. werden angestellt. Ebenso wird die Löslichkeit von Cellulose in den verwendeten Lösungsm. bestimmt.

Darst. der Lignin-Phenolverbb. Das jeweilig anzuwendende W.-freie Phenol wird geschmolzen u. der gereinigte, zerkleinerte, ligninhaltige Faserstoff unter Rühren schnell eingetragen. Auf 100 Phenol höchstens 10–15 Faserstoff. Für sekundäres Phenollignin trägt man HCl-Lignin ein. Als Katalysator für nicht gut lösende Phenole fügt man 1% starke Mineralsäure oder 2% J_2 berechnet auf die angewandte Menge Lösungsm. zu. Im Bad gekocht, bis sich das Lignin fast gelöst hat, Abkühlen u. durch Baumwollfilter filtrieren, was bei Verwendung von HCl Lignin nicht erforderlich ist. Überschüssiges Phenol wird im Vakuum abdestilliert, bis der Rückstand sehr viskos ist u. dieser in viel W-freien Ä. eingegossen. Anwesenheit von Spuren W. bedingt Verharzung. Phenollignin fällt aus

u. wird schnell unter Luftabschluß filtriert u. mit W.-freiem Ä. ausgewaschen. Zur Reinigung in Aceton lösen u. mit Ä. extrahieren. Alle erhaltenen Prodd. sind amorphe, violett bis braun u. fast schwarz gefärbte Körper, ll. in Eg., Äthyl-, Methyl-, Amylalkohol, Essigester, Aceton, Pyridin, Anilin, verd. NaOH; unl. in W., Ä., CHCl_3 , CCl_4 , CS_2 , NH_4OH , Na_2CO_3 -Lsg., verd. Mineralsäuren, PAe., Bzn., Lg., Bzl. Folgende Prodd. konstanter Zers. wurden hergestellt: Primäres Phenollignin, — sekundäres Phenollignin, — Kreosotlignin, — p-Chlor-phenol-lignin a, — p-Chlor-phenol-lignin b, — p-Chlor-m-kresol-lignin, — o-Nitro phenol-lignin.

Löslichkeit von Lignin in Phenolen mit Hilfe von Katalysatoren. Katalyt. beschleunigend auf die Löslichkeit des Lignins wirken starke Säuren, die jedoch den Nachteil haben, beim Aufschluß von Holz, Jute usw. Cellulose hydrolyt. zu spalten. Bei Anwesenheit von Halogenen als Katalysatoren (D.R.P. 412235) wird dieser Nachteil vermieden. Br_2 ist der wirksamste Katalysator. Stoffe wie Phenol, Thymol, die als nicht lösend zu bezeichnen sind, lösen mit katalyt. Hilfe sehr gut, u. bei an sich gut lösenden Phenolen, wie Orcin, Pyrogallol, wird durch Katalyse eine Verbesserung der Lösungsfähigkeit erreicht. Alle Körper mit phenol. OH-Gruppe sind mit oder ohne Katalysator in der Lage Lignin zu lösen, sofern ihre Wirksamkeit nicht dadurch aufgehoben wird, daß alle vorhandenen Hydroxylgruppen veräthert oder verestert sind, daß durch den Eintritt von NH_2 -Gruppen der bas. Charakter überwiegt, oder daß durch bestimmte Atomgruppierung ster. Hemmungen bei der Lsg. eintreten, z. B. beim 2-Nitro-1,3-resorcin. (Umfangreiche Tabelle im Orig.).

Löslichkeit des Lignins in Nichtphenolen. In 120 Verss. wurde die Löslichkeit des Lignins in aliphat., phenylaromat. u. aromat. Verbb. untersucht, mit u. ohne Katalysator. Im allgemeinen wirken die aliphat. Verbb. nicht lösend, jedoch lösen die Halogenessigsäuren, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Citronensäure gut. Die phenylaromat. Verbb., wie Mandelsäure, Zimtsäure, Triphenylarbinol lösen fast alle. Von den aromat. Verbb. lösen Aniline (Nitroanilin), Carbonsäuren (Benzoessäure), Sulfosäuren (Benzolsulfosäure) gut. Die Carboxylgruppe scheint der OH-Gruppe hinsichtlich der Lösungsfähigkeit gleich zu stehen. (Umfangreiche Tabelle). — Zur Erklärung der Natur des Lösungsvorganges u. der Wirksamkeit der Katalysatoren geht Verf. von der Annahme aus, daß im Ligninmol. irgendwie locker gebundene O_2 vorhanden ist in Form von CO -, COH -, OH -Gruppen. Eine Ketogruppe I. kann sich in eine Enolgruppe II. verwandeln. Wirkt nun Phenol ein, so tritt eine H_2O -Abspaltung unter Anlagerung zweier Sechsringe an das Ligninmol. ein III. Die



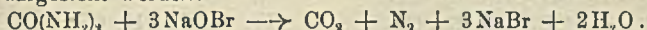
katalyt. Wrkg. der Halogene könnte darin bestehen, daß diese das o-ständige H-Atom im Phenol lockern u. so die Rk. erleichtern. Ähnliche Betrachtungen gelten für die übrigen aromat. Lösungsm., während von einer Deutung der Lösungsvorgänge bei den aliphat. Verbb. Abstand genommen wird. (Cellulosechemie 6. 169 bis 187. Beil. zu Papierfabr. 23. 1925.) FREITAG.

L. Schmid, *Methylierungsversuche bei Polysacchariden.* Diazomethan reagiert in äth. Lsg. nicht mit Cellulose, wohl aber mit Lichenin, Inulin u. wasserlöslicher Stärke. Eine glatte Methylierung der Stärke gelingt nur in Ggw. von etwas W. u. führt zu 2 Prodd., einem in A. unl. Anteil mit 21,51% CH_3O u. einem in A. l. Anteil mit 22,25% CH_3O . Beide reduzieren Fehlingsche Lsg. nicht u. geben mit Jodlsg. dunkelrote Färbungen. — Aus Lichenin wurden ebenfalls 2 Prodd. erhalten, ein in A. unl., mit 17,37% CH_3O u. ein in A. l. mit 21,62% CH_3O . Das Prod. aus Inulin ist in A. u. W. l., jedoch in h. schwerer als in k., u. enthält 25,24%

CH₃O. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1963—65. 1925. Wien, II. Chem. Univ.-Labor.)

OHLE.

Maxwell Bruce Donald, *Die Reaktion zwischen Harnstoff und Natriumhypobromit*. Die Rk. zwischen Na-Hypobromit u. Harnstoff kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

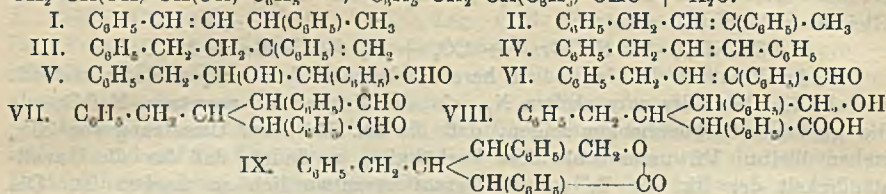


In der Praxis stellt sich jedoch heraus, daß die Rk. nie quantitativ verläuft. Sowohl die Best. des entwickelten N₂, als die Menge des zersetzten NaOBr wie die gebildete Carbonatmenge zeigen, daß die Rk. bei einer Umsetzung von 90% stehen bleibt. Vf. untersucht diese Verhältnisse u. findet, daß für die Unvollständigkeit der Rk. die B. von Na-Cyanat verantwortlich zu machen ist. Die Menge des gebildeten Cyana's wächst mit dem Verhältnis NaOBr:NaOH bis zu einer Bromierung von 75%, von wo an das Cyanat in einer sekundären Rk. weiter oxydiert wird. Na-Cyanatlgg. werden in Abwesenheit von CO(NH₂)₂ von 75—90% NaOBr Lsg. kaum oxydiert, wohl aber mit reinem (ohne NaOH-Überschuß) Hypobromit. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2255—59. 1925. London, South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

TAUBE.

R. Stoermer und **Cl. Thier**, zum Teil mitbearbeitet von **E. Laage**, *Über die Konstitution des sogenannten Diphenylcyclobutans*. Die von STOERMER u. BIESEN-BACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1965; C. 1905. II. 132) durch Einw. von alkoh. KOH auf Phenylacetaldehyd unter Druck bei höherer Temp. erhaltene u. als 1,3-Diphenylcyclobutan aufgefaßte Verb. ist, wie sich jetzt bei Vers. mit KMnO₄ in verd. A. ergab, ungesätt., was dann auch durch B. eines gut kristallisierten Dibromids, eines Nitroschlorids u. eines Pseudonitrosits bestätigt wurde. Da für ein Diphenylcyclobuten der H-Gehalt zu hoch war, wurde die Formel eines Diphenylbutens in Betracht gezogen. Durch Red. mit Na u. A. wie auch katalyt. mit Pd-CaCO₃ wurde leicht der zugehörige gesätt. KW-stoff erhalten, der nach Kp. (301 bis 303° [korr.]) u. sonstigen Eigenschaften am meisten an das von STOBBE u. POSNJAK (LIEBIGS Ann. 371. 297; C. 1910. I. 1250) durch Red. des sogenannten „fl. Distyrols“ gewonnene 1,3-Diphenylbutan erinnerte. Für das Diphenylbuten kämen dann die Formeln I.—III. in Betracht, von denen III. am wahrscheinlichsten erschien, zumal da aus dem Dibromid ein beim Erhitzen CH₂O abspaltendes Glykol erhalten wurde. Zur Aufklärung unternommene Oxydationsverss. ergaben mit CrO₃ nur C₆H₅·CHO u. C₆H₅·CO₂H, mit KMnO₄ in schwach sodaalkal. Lsg. neben diesen beiden Verbb. etwas Phenylessigsäure, aber kein Acetophenon, das auch bei O₂-Spaltung nicht auftrat. Die primär auftretenden Aldehyde mußten somit Benzaldehyd u. Phenylacetaldehyd sein, u. danach wurde vermutet, daß das vermeintliche Diphenylbuten vielmehr 1,3-Diphenylpropen (IV.) sei. In der Tat wurde die Identität mit dieser, von DIECKMANN u. KAMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3048; C. 1906. II. 1263) u. a. aus α-Benzylzimtsäure erhaltenen Verb. in allen Punkten bestätigt (die Verb. von DIECKMANN u. KAMMERER erstarrte in Eis-NaCl-Mischung sofort nach Impfung mit der Verb. der Vff., die anfangs auch nur ölig erhalten war). Demnach ist die durch Red. erhältliche Verb. das 1,3-Diphenylpropan, für das in der Literatur Kp. 298—299° (KONOWALOW u. DOBROWOLSKI) bezw. „oberhalb 300°“ (MERZ u. WEITH) angegeben ist. Die B. des 1,3-Diphenylpropens aus Phenylacetaldehyd ist in der Weise anzunehmen, daß das primär gebildete Aldol (V.) unter Einfluß des alkoh. KOH H₂O verliert u. die entstandene Verb. (VI.) dann die Aldehydgruppe als Ameisensäure abspaltet. — Als bei den Oxydationsverss. die Einw. von KMnO₄ in Aceton in Ggw. von H₂SO₄ untersucht wurde, ergab sich B. eines Aldehydhydrats C₁₆H₁₄O, H₂O, das Ag-Lsg. u. Fehlingsche Lsg. reduzierte, ein Semicarbazon, aber kein Oxim u. auch bei Oxydation keine Säure lieferte, sondern hierbei, selbst bei Anwendung von AgNO₃, verharzte. Die

B. dieser Verb. wird so erklärt, daß 1,3-Diphenylpropen zunächst zu einem Glykol oxydiert wird, das dann entsprechend den Unters. von TIFFENEAU in saurer Lsg. unter Wanderung von C_6H_5 sich zum 1,2-Diphenylpropionaldehyd umlagert: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO + H_2O$.

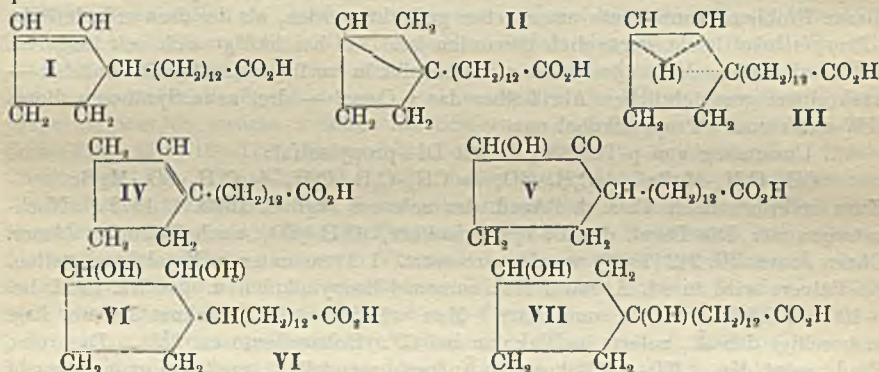


Die Nebenprodd. bei Darst. des Diphenylpropens sind jetzt durch Anwendung einer Modifikation (Erhitzen mit alkoh. KOH in offenem Gefäß) gegen früher verändert. Bei Ansäuern fallen nur in Na_2CO_3 -Lsg. unl., in h. KOH- oder NaOH-Lsg. aber, wenn auch schwer, sich wieder lösende Prodd. Es gelang, 3 Verb., offenbar Lactone, von der gleichen Zus. $C_{12}H_{10}O_3$, den F. F. 109, 133 u. 165° in kleinen Mengen zu isolieren. Ein 4. Isomeres vom F. 135° (starke Depression mit Verb. vom F. 133°) entsteht offenbar durch Umlagerung aus der Verb. vom F. 109° bei Erhitzen ihres trockenen Na-Salzes mit $(CH_3)_2SO$. Die Verb. vom F. 109° geht sehr leicht in eine 2., dimorphe Form vom F. 122° über. Die B. dieser Subst. erklären Vff., wie folgt. Das Aldol (V.) geht unter dem Einflusse von alkoh. KOH in den ungesätt. Aldehyd (VI.) über, an den sich nun ein 3. Mol. Phenylacetaldehyd anlagert unter B. eines Dialdehyds (VII.), der der Cannizzaroschen Rk. verfällt. Die so entstandene δ -Oxysäure (VIII.) liefert α, γ -Diphenyl- β -benzyl- δ -valerolacton (IX.), von dem theoret. 4 racem. Isomere möglich sind.

1,3-Diphenylpropen (*o*-Benzylstyrol), $C_{16}H_{14}$ (IV.), Kp.₁₄ 178—179°, bei tiefer Temp. erstarrend zu anscheinend rhomb. Täfelchen, F. 15—16°. Dibromid, $C_{16}H_{14}Br_2$, farblose Nadeln, F. 109°. Pseudonitrosit, $C_{16}H_{14} \cdot N_2O_3$, farbloses Krystallpulver, F. 142—150° (Aufschäumen), unl. in den meisten Lösungsm., l. in sd. Xylol mit grüner Farbe (Zers.), teilweise l. in h. Eg. Gibt bei Erhitzen mit $(C_2H_5)_2NH$ in A. Diphenylpropennitrosodiäthylamin, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, gelbliche Krystalle (aus A.), F. 93°. Nitroschlorid des Diphenylpropens, $C_{16}H_{14} \cdot NOCl$, Krystallpulver (aus Bzl.), F. 166° (Aufschäumen), unl. in A., Ä., Eg. u. Essigester, l. in Bzl. mit grüner Farbe. — 1,3-Diphenylpropan, $C_{16}H_{16}$, Kp. 301—303° (korr.), Kp.₁₆ 166—168°. — Hydrat des α, β -Diphenylpropionaldehyds (? vgl. oben), $C_{16}H_{14}O \cdot H_2O$, Krystalle (aus A.), F. 116 bis 117°, zl. in A., Eg. u. Aceton, weniger l. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter, auf Zusatz von W. verschwindender Farbe. Semicarbazon, $C_{16}H_{17}ON_3$, F. 189° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2607—15. 1925. Rostock, Chem. Inst.) SPIEGEL

B. L. Shriner und Roger Adams, Die Struktur der Chaulmoogra- und Hydrocarpsäure. I. POWER u. GORNALL (Journ. Chem. Soc. London 85. 838. 851; C. 1904. II. 348. 603) u. BARROWCLIFF u. POWER (Journ. Chem. Soc. London 91. 557; C. 1907. II. 71) nahmen an, daß Chaulmoograsäure nach den Formeln I u. II reagiert u. erteilten ihr die Formel III, d. h. faßten sie als Gleichgewichtsmischung von I u. II auf. — Nach Unters. der Vff. genügt I zur Erklärung des chem. Verb. — III steht im Widerspruch mit der opt. Aktivität; Chaulmoograsäure kann 2 Tage auf 250° erhitzt, mit Alkali erhitzt oder wiederholt dest. werden ohne Änderung des Drehungsvermögens. — Die von POWER als β -Methyl- γ -keto-n-pentadecan- α, α' -dicarbonsäure aufgefaßte Verb. erwies sich als γ -Keto-n-hexadecan- α, α' -dicarbonsäure. — Durch Herausnahme von HBr aus dem schwach drehenden Bromdihydrochaulmoograsäure-äthylester entsteht ein Gemisch von 94,6% *i*-Chaulmoograsäure (IV) u. 5,4% Chaulmoograsäure; ebenso entsteht aus dem inaktiven Additionsprod. aus Chaulmoograsäure u. HBr mit alkoh. KOH ein akt. Prod. infolge teilweiser Rückbildung von

Chaulmoograsäure. Die Inaktivität des HBr-Anlagerungsprod. muß einer inneren Kompensation der beiden asymmetr. C-Atome zugeschrieben werden. Die teilweise Rückbildung von Chaulmoograsäure ist nach dem von POWER angenommenen Rk.-Verlauf nicht leicht zu erklären. — Ferner ist die nach POWER nur schwer verständliche B. von γ -Keto-n-pentadecan- α,α' -dicarbonsäure bei der KMnO_4 -Oxydation nach Formel I sehr einleuchtend. — Die von POWER beschriebene *Oxyketocarbon-säure* (V) konnte nicht erhalten werden, weil ziemlich unbeständig. — Die von POWER angegebene zweite *Dioxydihydrochaulmoograsäure* ist mit VI wahrscheinlich diastereoisomer u. nicht strukturisomer nach VII. — Bei der *katalyt. Hydrierung* entsteht rasch u. quantitativ *Dihydrochaulmoograsäure*. — Das *Ozonid* gibt mit Zink u. Essigsäure α,γ *Dialdehydo-n-pentadecan- α' -carbonsäure*, die mit CrO_3 zur entsprechenden Tricarbonsäure oxydiert wird. — Die *Hydnocarp-säure* (VIII) reagiert ebenso. Die Hydrierung zur *Dihydrohydnocarp-säure* verläuft sehr rasch u. quantitativ.

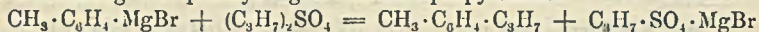


Versuche. Chaulmoograsäure u. Hydnocarp-säure wurden aus *Chaulmoograöl* (F. 20–25°, D.²⁵ 0,9461, Jodzahl 103,8, $[\alpha]_D = 50,8^\circ$ in Chlf., $n_D^{40} = 1,4731$) durch Verseifen, Abtrennen der unverseifbaren Harze, Ansäuern u. Vakuumdest. der Säuren gewonnen. *Hydnocarp-säure*, Tafeln, aus Lg.; F. 59–60°, $[\alpha]_D = +68,3^\circ$ (in Chlf.). — *Chaulmoograsäure*, Tafeln, aus A. u. Essigester, F. 68–68,5°, $[\alpha]_D = +62,4^\circ$ (in Chlf.). — *Dihydrochaulmoograsäure*. Aus Chaulmoograsäure in 95%_{ig.} A. mit Platinoxydkatalysator unter 2–3 Atm. H_2 -Druck. F. 71–72° (aus A.). — *Dihydrohydnocarp-säure*, $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Aus Hydnocarp-säure. F. 64–65° (aus 70%_{ig.} A.). — *Dihydrochaulmoograsäuremethylester*. Aus Chaulmoograsäuremethylester. F. 27°, Kp.₁₀ 204–205°, D.³⁰ 0,9018, $n_D^{30} = 1,4536$. — *Chaulmoograsäuremethylester*. Kp.₁₀ 198–199°. — *Dihydrohydnocarp-säuremethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Aus Hydnocarp-säuremethylester. Kp.₁₀ 187–188°, D.²⁵ 0,9057, $n_D^{30} = 1,4523$. — *Hydnocarp-säuremethylester*. Kp.₁₀ 182–183°. — *Bromdihydrochaulmoograsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Br}$. Aus Chaulmoograsäure u. HBr in Eg. F. 37–38° (aus 80%_{ig.} CH_3OH), opt.-inakt. Gibt beim Kochen mit alkoh. KOH ein Säuregemisch von $[\alpha]_D = +13,8^\circ$ (in Chlf.), was einem Gehalt von 22% Chaulmoograsäure entspricht. — *Chaulmoograsäureamid*, F. 103–104° (aus 90%_{ig.} A.). — *i-Chaulmoograsäure* (IV). Man leitet HBr in eine Lsg. von Chaulmoograsäureäthylester in Lg., kocht das Prod. mit alkoh. KOH u. säuert an. F. 51–53°, $[\alpha]_D = +3,4^\circ$ (in Chlf.) infolge Gehalt von 5,4% Chaulmoograsäure. — Mit KMnO_4 entsteht γ -Keto-n-hexadecan- α,α' -dicarbonsäure [im Original γ -Keto-n-pentadecandicarbonsäure. D. Ref.], F. 125–126° (aus Essigester); der *Methylester* zeigt F. 64–65° (aus CH_3OH). — *n-Hexadecandicarbonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$. Aus Keto-hexadecandicarbonsäure nach CLEMMENSEN oder aus dem K-Salz des Sebacin-säuremonomethylesters. F. 118° bzw. 117–118° (aus A.). —

n-Pentadecan- α,γ -dialdehyd- α' -carbonsäure, $C_{15}H_{32}O_4$, Chaulmoograsäure wird in Eg. ozonisiert, das Ozonid mit Zinkstaub u. Essigsäure behandelt. Glasige M., gibt ein unl. Ammoniumsalz. — *n*-Pentadecan- α,α',γ -tricarbonsäuretrimethylester. Aus dem Ozonisierungsprod. der Chaulmoograsäure mit CrO_3 in Eg. bei gewöhnlicher Temp. nach Veresterung des Oxydationsprod. F. 37—38° aus CH_3OH , Kp.₁₅ 260—275°. — Dioxim des *n*-Pentadecan- α,γ -dialdehyd- α' -carbonsäureesters, $C_{15}H_{30}O_4N_2$. — Chaulmoograsäuremethylester wird in Eg. ozonisiert, das Prod. mit Hydroxylamin behandelt, F. 93—94° (aus CH_3OH); wahrscheinlich eines von 4 Isomeren. Bei einer Darst. wurde ein Prod. vom F. 102—103° erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2727—39. 1925. Urbana, Illinois.) OSTERTAG.

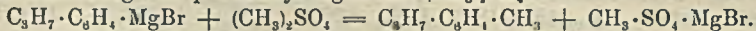
Leonce Bert, Über den Aufbau der *p*-Cymolreihe vom *i*-Propylalkohol aus. I. Neue Synthesen des *p*-Cymols. In Anbetracht des überaus häufigen V. der *i*-Propylgruppe in natürlichen, besonders pflanzlichen Prodd. kommt dem synthet. Aufbau derartiger Verbb. ein erhöhtes Interesse zu. An die prakt. Ausführung dieses Problems kann heute um so eher gedacht werden, als der dazu erforderliche *i*-Propylalkohol leicht zugänglich geworden ist. Vf. beschäftigt sich seit längerem mit dem Aufbau der *p*-Cymolreihe u. beschreibt in vorliegender Arbeit zunächst — nach einem geschichtlichen Abriß über das *p*-Cymol — drei neue Synthesen dieses KW-stoffs vom *i*-Propylalkohol aus.

I. Umsetzung von *p*-Tolyl-MgBr mit Di-*i*-propylsulfat:



Kurz referiert nach C. r. d. l'Acad. des sciences (vgl. C. 1923. I. 1572). Nachzutragen ist: Die Darst. des Di-*i*-propylsulfats, $(C_3H_7)_2SO_4$, nach BUSHONG (Amer. Chem. Journ. 30. 212 [1903]) wurde verbessert. 1 Atom unter h. Xylol hergestellten Na-Pulvers wird in sd. Ä. mit 1 Mol. reinem *i*-Propylalkohol u. das Rk.-Prod. bei —10° mit 0,5 Mol. SO_2Cl_2 umgesetzt. Man wäscht mit W., trocknet die äth. Lsg. u. beseitigt den Ä., zuletzt im Vakuum bei 60°. Rohausbeute ca. 25%. Das reine Prod. zeigt Kp.₁₄ 100—102° (korr.). Äußerst zersetzlich, muß sofort verbraucht werden. — *p*-Bromtoluol wurde auch nach BLANC (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 313; C. 1923. III. 836) aus C_6H_5Br , CH_2O u. HCl darzustellen versucht, aber die Ausbeute schon bei der ersten Stufe war äußerst gering. — Die Benutzung des *i*-Propylsulfonats (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1182; C. 1924. II. 170) an Stelle des Di-*i*-propylsulfats scheiterte daran, daß immer das kleinere Radikal der Sulfonate mit $RMgX$ reagiert. — Verss. mit Chlorsulfonsäure- u. Schwefligsäureestern verliefen ebenfalls nicht in der gewünschten Richtung. Erstere liefern mit $RMgX$ Sulfinsäuren (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 678 [1924]), letztere Sulfinoone (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1826; C. 1924. II. 828). Phosphorsäure- u. Phosphorsäureester reagieren überhaupt nicht.

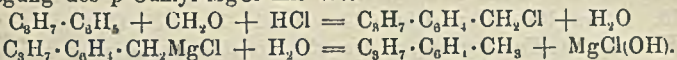
II. Umsetzung von *p*-Cumenyl-MgBr mit $(CH_3)_2SO_4$:



Kurz referiert nach C. r. d. l'Acad. des sciences (vgl. C. 1923. III. 1154). Nachzutragen ist: *i*-Propylbromid. 200 g 91%ig. techn. *i*-Propylalkohol (Petrohol) werden mit 2000 g 48%ig. HBr (dargestellt nach dem Verf. von KAMM u. MARVEL, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 299; C. 1920. III. 6) dest. Ausbeute 81%. Die im Kolben verbliebene Säure wird durch Dest. wieder auf 48% (Kp. 126°) gebracht, aus der überdest. verd. Säure wird das Br durch Einleiten von Cl zurückgewonnen. — Cumol. In 700 g sd. Bzl. + 20 g $AlCl_3$ läßt man 160 g *i*-Propylbromid + 300 g Bzl. eintropfen, kocht bis zum Aufhören der HBr-Entw., kühlt ab u. zerlegt mit W. Reinausbeute ca. 75%. Kp. 152—153° (korr.), D_{20}^{20} 0,863, $n_D^{20} = 1,492$. Der während der Rk. entweichende HBr wird absorbiert, mit dem Waschwasser des Rk.-Gemisches vereinigt, daraus HBr u. Br wie oben zurückgewonnen. — *p*-Bromcumol. Aus dem vorigen nach JACOBSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 430 [1879]).

Ausbeute 83%. Kp.₇₃₈ 111° (korr.), Kp.₇₃₉ 216—217° (korr.), D.₄²¹ 1,289, n_D²¹ = 1,539. Wiedergewinnung von HBr u. zugefügtem J. — *p*-Cymol. Aus der Mg-Verb. des vorigen u. (CH₃)₂SO₄. Reinausbeute ca. 12%. Kp.₇₃₅ 175—176° (korr.), D.₄¹⁸ 0,862, n_D¹⁸ = 1,496.

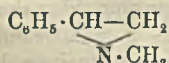
III. Überführung von Cumol in *p*-Cumylchlorid nach dem Verf. von BLANC (l. c.), Zerlegung des *p*-Cumyl-MgCl mit W.:



Kurz referiert nach C. r. d. l'Acad. des sciences (C. 1923. III. 836). Nachzutragen ist: *p*-Cumylchlorid. Aus 250 g Cumol, 30 g Trioxymethylen u. 40 g ZnCl₂. Dabei ist für lebhaftere vertikale Durchmischung zu sorgen. Das Rohprod. muß durch verd. NaOH von jeder Spur ZnCl₂ befreit werden. Angenehm riechende Fl., weniger zu Tränen reizend als Benzylchlorid, aber auf der Haut, besonders an den Augen, Brennen verursachend, Kp.₁₁₈ 110° (korr.), Kp. 228° (teilweise Zers.), D.₄^{21,5} 1,020, n_D^{21,5} = 1,523. — Ausbeute an reinem *p*-Cymol bis 74%. Kp.₇₃₈ 175—176° (korr.), D.₄^{8,5} 0,868, n_D^{8,5} = 1,501. Dieses Verf. liefert also aus 1 kg techn. *i*-Propylalkohol ca. 825 g *p*-Cymol, frei von Isomeren oder Terpenen, u. ist daher allen bisher bekannten Verf. überlegen. — Die nach II. u. III. dargestellten Cymolpräparate wurden zwecks weiterer Identifizierung noch in das Ba-Sulfonat u. das Sulfonamid (F. 115—116°) übergeführt. — v. AUWERS u. KOLLIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3872; C. 1923. I. 298) haben *p*-Cymolpräparate verschiedenster Herkunft auf ihre spektrochem. Konstanten untersucht, die nicht unerheblich voneinander abweichen, so daß sie die Frage nach den wahren Konstanten des *p*-Cymols für noch ungel. halten. Das vom Vf. nach I. gewonnene Präparat konnte wegen zu geringer Menge nicht geprüft werden. Die Präparate aus den Verff. II. u. III. hält Vf. für rein, da das *p*-Bromcumol u. *p*-Cumylchlorid bei der Oxydation reine *p*-Brombenzoesäure u. *p*-Cuminsäure gaben. Schließlich hat Vf. noch *p*-Cymol aus Thymol über 3-Brom-*p*-cymol u. dessen Mg-Verb. dargestellt u. schlägt vor, die Konstanten dieses Präparates [Kp.₇₃₅ 175—176° (korr.), D.₄⁹ 0,866, n_D⁹ = 1,499] als dem reinen *p*-Cymol zukommend anzusehen. Eine tabellar. Zusammenstellung, die auch die Werte für $M \times n_D^{20}$ enthält, zeigt, daß die nach Verf. II. u. III. gewonnenen Präparate mit dem aus Thymol fast übereinstimmen u. daß von den v. Auwersschen Präparaten das aus *p*-Cuminaldehyd genau dieselben Konstanten besitzt wie das aus Thymol. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1252—70. 1925. Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.)

LINDENBAUM.

K. Krassuski und A. Kiprianow, Kondensation des Phenylacetylen unter Einwirkung primärer Amine (vgl. S. 617). Da die Acetylenbindung, wenn das vic. Kohlenstoffatom ein negatives Radikal trägt, primäre u. sekundäre Amine zu addieren vermög (vgl. MOUREU u. LAZENNEC, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1190; C. 1907. I. 562). so könnte man dasselbe auch vom Phenylacetylen erwarten. In der Tat entsteht aber bei Einw. wss. Lsgg. von sekundären, tertiären Aminen, von NH₃ u. KOH nur Harz, bei Einw. wss. Lsgg. von primären Aminen das 1,3,5-Triphenylbenzol. Die Umwandlung des Phenylacetylen erfolgt nicht über Acetophenon, weil dasselbe mit Aminen kein Triphenylbenzol erzeugt. Als Zwischenprod. muß vielmehr das Amin C₆H₅ · CH:CH · NH · CH₃ angenommen werden, oder, da die Umwandlung nur durch primäre Amine bewirkt wird, seine cycl. Form (s. nebenstehend), bei der die beiden H-Atome der NH₂-Gruppe beansprucht werden.



Versuche. 1,3,5-Triphenylbenzol, aus 1 Mol. Phenylacetylen u. 5 Moll. Methyl- oder Äthylamin in 33 %ig. wss. Lsg. im Rohr bei 260° (5 Stdn.), Nadeln (aus 98 %ig. A.), F. 169—170°, unl. in W., l. in Bzl. Ausbeute fast quantitativ. — Mit Dimethyl-, Diäthyl- u. Trimethylamin, sowie mit Piperidin entstehen braune nicht kristalli-

sierende Öle, wl. in A., ll. in Ä., die bis 300° nicht siedeten. Mit NH₃ war ein glasiges Harz entstanden, mit KOH, mit reinem W. u. auch bei Erhitzen des Phenylacetyls allein hat sich eine weichere braune M. gebildet. — *Phenylacetaldehyd* gibt mit 5 Moll. CH₃NH₂ in 33% ig. wss. Lsg. bei 250—260° (Rohr) Triphenylbenzol in ca. 30% ig. Ausbeute. Der Aldehyd wurde aus dem Äthyläther des Phenylvinylalkohols, C₆H₅·CH:CH·O·C₂H₅, Kp.₁₈: 105—115° durch Kochen mit verd. H₂SO₄ dargestellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 1—10. 1925. Charkow.) BIKERMAN.

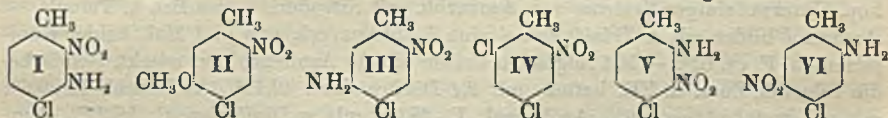
A. W. Francis, *Untersuchungen über den dirigierenden Einfluß von Substituenten im Benzolring*. IV. *Die partielle Bromierung von Anilinderivaten*. (III. vgl. S. 353.) In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. S. 61) werden weitere Partialbromierungskurven (die Ausbeuten an höchstbromiertem Prod. gegen die relativen Beträge der zugefügten Br-Lsg. abgetragen) von Anilinderivv. dargestellt. Mit wenigen Ausnahmen haben alle m-Aminoverbb. genau dieselbe Kurve wie Anilin. Die Kurve wird nur durch die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung in den 3 verfügbaren Stellungen (2, 4 u. 6) bestimmt. Die Identität der Kurven zeigt, daß der m-ständige Substituent wohl die absol. Bromierungsgeschwindigkeit, nicht aber die Verhältnisse der Bromierungsgeschwindigkeiten in den 3 verfügbaren Stellungen beeinflusst, die Verhältnisse bleiben unverändert. In ähnlicher Weise haben die beiden Gruppen der o- u. p-Aminoverbb., welche nur je 2 Atome Br aufnehmen (vgl. FRANCIS u. HILL, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2498; C. 1925. I. 414), nur je eine Kurve, welche für alle Verbb. der betreffenden Gruppe die gleiche ist. So haben p-Bromanilin, p-Aminobenzoesäure, p-Toluidin u. andere p-Amine alle die gleiche Kurve, obgleich der p-ständige Substituent in einigen Fällen nach m-Stellung, in anderen Fällen nach o,p-Stellung dirigiert. Das gleiche gilt für die o- u. m-Derivv. Der Einfluß des zweiten Substituenten auf die weitere Substitution verteilt sich demnach stets im gleichen Verhältnis auf die 2 bzw. 3 verfügbaren Stellungen, das heißt, der dirigierende Einfluß verteilt sich symmetr. um den ganzen Ring. — Die Anilin- oder „meta“-Kurve (vgl. III. Mitt.) entspricht der Beziehung der drei Bromierungsgeschwindigkeiten (in 2-, 4- u. 6-Stellung): (K_1 : K_2): K_3 = (1:1): 1,13; die in Klammern gesetzten Buchstaben u. Ziffern bedeuten, daß diese Substitutionen gleichzeitig nebeneinander verlaufen. Bei der „para“-Kurve ist: K_1 : K_2 = 1:1,9. Bei den o-Aminoverbb. liegen die Verhältnisse komplizierter, da bei der Bromierung des o-Bromanilins die Substitution des 1. Br-Atoms gleichzeitig in 4- u. 6-Stellung erfolgt (2 Bromierungsgeschwindigkeiten); die beiden so entstandenen Dibromaniline nehmen das 2. Br-Atom ebenfalls mit verschiedenen Geschwindigkeiten auf, so daß im ganzen 4 Bromierungsgeschwindigkeiten (zur B. des 2,4,6-Tribromanilins) zu bestimmen sind. — Für die Kurven werden die Gleichungen abgeleitet. — Eine vierte Partialbromierungskurve kommt den Verbb. zu, die 2 Aminogruppen in m-Stellung enthalten (o- u. p-Diamine werden unter gleichen Bedingungen zu Chinoiden oder Farbstoffen oxydiert); diese Kurve ist eine gerade Linie u. zeigt demnach an, daß die Substitution der Br-Atome gleichzeitig erfolgt. Die Bromierung muß vorsichtig erfolgen, da sonst auch hier Oxydation eintritt; die Lsg. muß stark sauer u. eiskalt sein. — Ausnahmen von vorstehenden Gesetzmäßigkeiten bilden neben einigen anderen Verbb. die 3 Nitroaniline; bei diesen verlaufen die letzten Bromierungen langsamer als die ersten; höchstbromierte Prodd. treten also erst auf, wenn die Zwischenbromierungsprodd. nahezu quantitativ gebildet sind. Die Kurven sind fast geradlinig; o- u. p-Nitroanilin haben dieselbe Kurve. — Einige N-Alkylderivv. des Anilins wurden noch in den Bereich der Unterss. einbezogen, ergaben jedoch keine genauen Werte, da die Zwischenbromierungsprodd. wl., die Endprodd. dagegen ölig waren u. nicht quantitativ gefällt wurden.

Versuchsteil. Bei allen untersuchten Verbb. verlief die Bromierung der

Theorie entsprechend; m-Verbb. reagieren mit 3 Mol.-Äquivalenten Br, o- u. p-Verbb. mit 2, höher substituierte mit der Zahl, die der Zahl der nicht substituierten o- u. p-Stellungen (zur Aminogruppe) entspricht. Das „höchstbromierte“ Prod. ist demnach in allen Fällen die Verb., die in allen freien o- u. p-Stellungen (zur Aminogruppe) Br enthält. Die einfachste Methode zur Best. der Partialbromierungskurven ist folgende: Zu der angesäuerten Lsg. von 1 Millimol. Amin wird Bromidbromatlg. in ungenügender Menge zugesetzt u. der Nd. im Goochtiegel abfiltriert u. getrocknet; das Gewicht des Nd. (in mg) wird mit dem Mol.-Gew. des Prod. verglichen. Fehler können dadurch entstehen, daß das höchstbromierte Prod. nicht vollständig ausfällt oder daß niedriger bromierte Prodd. mit ausfallen. Um die Fehler zu korrigieren, wurde zu dem Filtrat ein Überschuß von Bromidbromatlg. zugesetzt, mit Thiosulfat titriert u. der Nd. filtriert u. gewogen. Die gemessenen Werte stimmen in den meisten Fällen mit den oben abgeleiteten Gleichungen überein. Zur Unters. gelangten folgende Verbb. (die in eckige Klammern gesetzten Verbb. zeigten Abweichungen von der Regel): o-Verbb. (die hier angeführten Verbb. mit mehreren Substituenten werden in bezug auf die Regel als o-Verbb. betrachtet): *o*-Bromanilin, *o*-Chloranilin, *o*-Toluidin, Anthranilsäure u. ihr Methyl- u. Äthylester, [*o*-Nitroanilin], Äthyl-*o*-toluidin, 2,5-Dichloranilin, 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure, [1,4-Xylidin-2]. — m-Verbb.: Anilin (verhält sich wie die m-Verbb., vgl. oben), *m*-Bromanilin, *m*-Chloranilin, *m*-Toluidin, *m*-Aminobenzoesäure u. ihr Äthylester, *m*-Aminobenzolsulfonsäure, [*m*-Nitroanilin], [*m*-Nitromethylanilin], *m*-Aminoacetanilid, [*m*-Aminophenol], *m*-Phenetidin. — p-Verbb. (Verbb. mit mehreren Substituenten in bezug auf die Regel als p-Verbb. betrachtet): *p*-Bromanilin, *p*-Chloranilin, *p*-Toluidin, *p*-Jodanilin, *p*-Aminobenzoesäure u. ihr Äthylester, *p*-Aminoacetophenon, *p*-Aminobenzylecyanid, [*p*-Nitroanilin], [*p*-Nitromethylanilin], Sulfanilsäure, [Arsanilsäure], Äthyl-*p*-toluidin, 1,2-Xylidin-4, 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure, *p*-Aminophenyllessigsäure. — m-Diaminoverbb.: *m*-Phenylendiamin, 2,4-Diaminotoluol, 2,4-Diaminochlorbenzol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2588—96. 1925. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol.)

ZANDER.

James Kenner, Charles William Tod und Ernest Witham, *Der Einfluß der Nitrogruppen auf die Reaktivität von Substituenten im Benzolkern*. VIII. 2,3- und 2,5-Dinitro-*p*-chlortoluole. 4-Chlor-2,3-dinitrotoluol liefert mit methylalkohol. NH_3 4-Chlor-2-nitro-*m*-toluidin (I) in Ausbeuten von 70%, der Theorie. 4-Chlor-2,5-dinitrotoluol liefert analog 4-Chlor-6-nitro-*m*-toluidin (III) (30%) u. 4-Chlor-6-nitro-*m*-tolylmethyläther (II) (20%). — III gibt bei der Eliminierung der NH_2 -Gruppe 4-Chlor-2-nitrotoluol, die Konst. von II wird durch die B. des 4,5-Dichlor-2-nitrotoluols (IV) bestätigt. Aus den Verss. folgt, daß die in m-Stellung vom CH_3 befindliche Gruppe substituiert wird, nicht die zum Cl in m-Stellung befindliche.



4-Chloraceto-*o*-toluidid liefert in Eg. nitriert 4-Chlor-5-nitro-*o*-toluidin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ VI, aus Bzl. F. 163—164°, Acetylderiv., $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, aus Bzl. F. 181—182°. Die Red. der Base mit SnCl_2 in Eg. gibt 5-Chlor-2-methyl-*p*-phenylendiamin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$, aus Bzl. + PAe. F. 145—146°, Acetylderiv. F. 301°. Bei der obigen Nitrierung entsteht als Nebenprod. 4-Chlor-3-nitro-*o*-toluidin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ V, aus Bzl. + PAe. F. 60 bis 62,5°, Acetylderiv., $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, aus Bzl. F. 194—195°. Die Nitrierung des 4-Chloraceto-*m*-toluidids in Eg. liefert a) 4-Chlor-6-nitro-*m*-toluidin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ III, aus verd. A. F. 120—121°, durch Red. hieraus 5-Chlor-2-methyl-*p*-phenylendiamin, Acetylderiv., $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, aus verd. A. F. 134—135° u. b) 4-Chlor-2-nitro-*m*-toluidin,

$C_7H_7O_2N_2Cl$, I, aus verd. A. F. 52—53° *Acetylderiv.*, $C_6H_5O_3N_2Cl$, aus A. F. 210 bis 212°. Aus 4-Chlor-6-nitro-m-toluidin entsteht bei der Diazotierung mit Nitrosylschwefelsäure u. nachfolgender Eliminierung der NH_2 -Gruppe *4,5-Dichlor-2-nitrotoluol* (IV), F. 63°, u. daraus mit Na-Methylat *4-Chlor-6-nitro-m-tolylmethyläther*, $C_7H_5O_3NCl$ II, aus Methylalkohol F. 121—122°. Analog aus 2,3-Dinitro-p-toluidin *4-Chlor-2,3-dinitrotoluol*, $C_7H_5O_4N_2Cl$, aus Bzl. + PAe. F. 106,5°. 4-Chlor-2,3-dinitrotoluol gibt mit methylalkoh. NH_3 erhitzt *4-Chlor-2-nitro-m-toluidin*, F. 52—53°, 4-Chlor-2,5-dinitrotoluol analog *4-Chlor-6-nitro-m-toluidin*, F. 120—121°, wenig 4-Chlor-6-nitro-m-tolylmethyläther u. 4-Chlor-6-nitro-m-kresol. Die Einw. von Na-Methylat auf 4-Chlor-2,5-dinitrotoluol führt zu 4-Chlor-6-nitro-m-tolylmethyläther (s. o.). (Journ. Chem. Soc. London 127. 2343—49. 1925. Sheffield, Univ.) TAUBE.

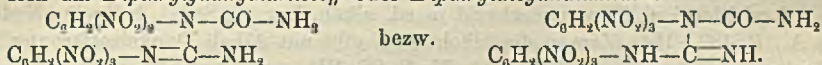
K. F. Schmidt, *Über den Iminrest*. Polemik gegen die Ausführungen von OLIVERI-MANDALÀ (Gazz. chim. ital. 55. 271; C. 1925. II. 1424) über den gleichen Gegenstand. Vf. hält seine früheren Ansichten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 704; C. 1924. I. 2603) über die Reaktionsfähigkeit des Iminrestes aufrecht u. bestreitet den von OLIVERI-MANDALÀ angenommenen Mechanismus der Rkk. der Stickstoffwasserstoffsäure mit Aldehyden u. Ketonen, da Anlagerungsprodd. der unveränderten Säure an Oxoverbb. vom Typus $R_2C(OH) \cdot N_3$ bisher noch nicht isoliert bezw. analysiert worden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2413—15. 1925.) ZANDER.

Michele Giua und Guido Guastalla, *Azoxybenzol und aromatische Nitroderivate*. VII. *Über organische Molekülverbindungen*. (VI. vgl. GIUA u. GIUA, Gazz. chim. ital. 51. I. 313; C. 1921. III. 1274.) Kryoskop. Unterss. der Systeme des *Azoxybenzols* mit einigen aromat. Nitroverbb. Im Gegensatz zu MEISENHEIMER u. SMOLNIKOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 362. 368; C. 1920. I. 523), welche eine Additionsverb. aus 2 Moll. α -Trinitrotoluol u. 1 Mol. Azoxybenzol erhalten haben, finden Vf. bei der kryoskop. Unters. dieses Systems eine Additionsverb. aus 3 Moll. Nitroverb. u. 2 Moll. Azoxybenzol, F. ca. 64°; außerdem zeigt die Gleichgewichtskurve ein zweites Maximum bei ca. 55°, das jedoch einer anomalen Rk. zuzuschreiben ist. Das Eutekticum der Additionsverb. mit Azoxybenzol erstarrt bei 26,7°, das Eutekticum mit α -Trinitrotoluol bei 53,7°. — Mit folgenden Verbb. bildet Azoxybenzol nur eutekt. Gemische, die folgende EE. u. Zuss. hatten: mit β -Trinitrotoluol: 25% Nitroverb., E. 25°; mit γ -Trinitrotoluol: 35% Nitroverb., E. 22°; mit 1,2,4-Dinitrotoluol: 31,3% Nitroverb., E. ca. 16°; mit 1,2,4-Bromdinitrobenzol: 42% Halogennitroverb., E. 16°. — Die Schmelzen des Azoxybenzols mit den 3 Trinitrotoluolen u. dem 1,2,4-Dinitrotoluol sind gelbrötlich gefärbt; die Schmelze mit 1,2,4-Bromdinitrobenzol ist gelbgrünlich gefärbt. (Gazz. chim. ital. 55. 646—52. 1925.) ZANDER.

Michele Giua und Giulio Reggiani, *Azoverbindungen und aromatische Nitroderivate*. VIII. *Über organische Molekülverbindungen*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Kryoskop. Unterss. einiger Systeme von Azoverbb. mit Nitroderivv. des Bzl. u. Toluols. — *Azobenzol* bildet mit α -Trinitrotoluol eine Additionsverb. aus je 1 Mol. beider Komponenten, F. ca. 65°. — Mit folgenden Verbb. bildete Azobenzol nur eutekt. Gemische, die folgende Zuss. u. EE. hatten: mit 2,4-Dinitrotoluol: 49,15% Azobenzol, E. 39,6°; mit *p*-Nitrotoluol: ca. 46% Azobenzol, E. 28,6°; mit *m*-Dinitrobenzol: 56,21% Azobenzol, E. 46,5°. — *p*-Aminoazobenzol bildete nur mit *m*-Dinitrobenzol eine Additionsverb., die aus äquimol. Mengen beider Komponenten bestand, F. ca. 86°, 46,03% Dinitrobenzol u. 53,97% Azoverb. Mit *p*-Nitrotoluol bildete *p*-Aminoazobenzol nur ein Eutekticum mit ca. 30% Azoverb., E. 34,4°; ebenso entstand mit *p*-Nitrochlorbenzol nur ein Eutekticum, E. 53,8°, das 41,5% Azoverb. enthält. — *Dimethyl-p-aminoazobenzol* bildete nur mit α -Trinitrotoluol eine Additionsverb., die aus 2 Moll. Nitroverb. u. 1 Mol. Azoverb. bestand, F. 82°; das Eutekticum der Additionsverb. mit α -Trinitrotoluol erstarrt bei 73°, das Eutekticum mit der Azoverb. erstarrt bei 77,2°. Die Eutektica des Dimethyl-p-aminoazobenzols mit den anderen Nitroverbb.

hatten folgende EE. u. Zuss.: mit 2,4-Dinitrotoluol: E. 52,7°, 34% Azoverb.; mit p-Nitrotoluol: E. 40,8°, ca. 30% Azoverb.; mit m-Dinitrobenzol: E. 63°, 45,3% Azoverb. (Gazz. chim. ital. 55. 652—61. 1925. Turin, Politecnico.) ZANDER.

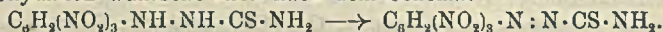
Michele Giua, *Einwirkung von Cyanamid auf Pikrylchlorid*. Bei der Einw. von Cyanamid in wss. Lsg. auf Pikrylchlorid in alkoh. Lsg. erfolgt wie bei anderen Halogennitrobenzolen mit labilem Halogen (vgl. S. 623) Austausch des Halogens gegen den Cyanamidrest unter B. des 1-Cyanamino-2,4,6-trinitrobenzols (Pikrylcyanamid), $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CN$, F. 175—185° (Zers.); gibt mit rauchender HNO_3 weinrote Färbung, die langsam in Gelb übergeht; ist so unbeständig, daß es in wss. Lsg. zu 2,4,6-Trinitrophenylharnstoff hydrolysiert wird; daneben entsteht eine gelbe Verb., $C_{14}H_8O_{13}N_{10}$, vom F. 254—255° (Zers.), die sehr schwer rein zu erhalten war (Krystallisation aus Essigester + Lg., danach aus Eg. + A.). Offenbar handelt es sich um Dipikrylguanylharnstoff oder Dipikryldicyandiamidin:



Das Prod. vom F. 254—255° wird in größerer Menge erhalten, wenn man das Reaktionsprod. aus Cyanamid u. Pikrylchlorid in Eg. löst u. einige Tage stehen läßt, durch Verdünnen mit W. fällt es als gelbe Substanz mit veränderlichem F. (je nach Reinheit) aus. — Der Pikrylharnstoff, $C_7H_5O_7N_5$, wird rein erhalten, wenn man das Reaktionsprod. aus Cyanamid u. Pikrylchlorid 1 Stde. mit A. u. konz. HCl erhitzt, gelbe Nadeln aus A., F. 201—203° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 55. 662—65. 1925.) ZANDER.

Michele Giua und Rodolfo Petronio, *Einwirkung von Thiosemicarbazid auf einige aromatische Nitroverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit Halogennitrobenzolen, die ein labiles Halogenatom enthalten, reagiert Thiosemicarbazid mit einem H-Atom des Hydrazinrestes nach folgendem Schema:

$R \cdot Cl + 2H_2N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 + H_2N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2, HCl$.
Die erhaltenen Prodd. geben mit $FeCl_3$ in alkoh. oder acet. Lsg. Oxydationsprodd., die die Eigenschaften von Azoverbb. besitzen. Beim Pikrylthiosemicarbazid verläuft die Oxydation wahrscheinlich nach dem Schema:



Das Thiosemicarbazid kann demnach mit den Halogennitrobenzolen nicht in der Enolform reagiert haben. Außerdem müßten die Kondensationsprodd., denen dann die Formulierung $R \cdot S \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot NH_2$ zukäme, mit Aldehyden reagieren, was jedoch nicht der Fall ist. — Mit Nitroverbb., die eine labile Nitrogruppe enthalten, verläuft die Rk. komplizierter. Bei Anwendung von je 1 Mol. Thiosemicarbazid u. γ -Trinitrotoluol wurden folgende Verb. isoliert: β -(3-Methyl-4,6-dinitrophenyl)-thiosemicarbazid, $C_6H_4(CH_3)(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, u. Bis-(3-methyl-4,6-dinitrophenyl)-disulfid; wahrscheinlich entsteht daneben noch die der ersten Verb. entsprechende Azoverb. $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3 \cdot N : N \cdot CS \cdot NH_2$, die leicht aus der Hydrazoverb. durch Oxydation durch die während der Kondensation abgespaltene HNO_2 gebildet werden kann. Die B. des Disulfids spricht dafür, daß das Thiosemicarbazid in diesem Falle in der Enolform reagiert hat; durch die abgespaltene HNO_2 erfolgte dann Oxydation zum Mercaptan, welches sich dann weiter mit γ -Trinitrotoluol zum Disulfid (unter Entw. von NO) umsetzt (vgl. GIUA u. RUGGERI, Gazz. chim. ital. 53. 290; C. 1923. III. 914):



Das entsprechende Monosulfid (Bis-[3-methyl-4,6-dinitrophenyl]-sulfid) konnte nicht im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden, obgleich es eigentlich (nach der B. des Disulfids) auch zu erwarten war. — Reagiert 1 Mol. γ -Trinitrotoluol mit 2 Moll. Thiosemicarbazid, entsteht als Hauptprod. β -(3-Methyl-4,6-dinitrophenyl)-thiosemicarbazid.

azid. — Mit β -Trinitrotoluol u. Thiosemicarbazid verläuft die Rk. ähnlich, jedoch entsteht hier statt des Disulfids das einfache Sulfid: *Bis-(5-methyl-2,6-dinitrophenyl)-sulfid*, $C_8H_2(CH_3)(NO_2)_2 \cdot S \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2)_2$. Dieselbe Verb. wurde auch aus β -Trinitrotoluol u. Thioharnstoff erhalten. Daß hierbei kein Disulfid entsteht, ist wahrscheinlich den beiden o-ständigen Nitrogruppen zuzuschreiben.

Versuchsteil. β -(2,4-Dinitrophenyl)-thiosemicarbazid, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(SH) : NH$, aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. Thiosemicarbazid in sd. alkoh. Lsg. (3 Stdn.), hellgelbe Prismen aus A., F. 210° (Zers.); die alkoh. Lsg. gibt mit Alkali Dunkelrotfärbung. — *Bis-(2,4-dinitrophenyl)-sulfid*, $C_{12}H_8O_8N_4S$, aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (10 g) u. Thiosemicarbazid (4,5 g) in sd. alkoh. Lsg. unter Zusatz von 6,7 g Na-Acetat (1 Stde.), hellgelbe Prismen aus Aceton, F. 192—193°. — β -(2,4,6-Trinitrophenyl)-thiosemicarbazid (β -Pikrylthiosemicarbazid), $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C(SH) : NH$, aus Pikrylchlorid u. Thiosemicarbazid in sd. alkoh. Lsg. (1/2 Stde.), hellgelbe Nadeln aus A., F. 183—184° (Zers.); die alkoh. Lsg. gibt mit Alkali Dunkelrotfärbung. — *Pikrylazothiocarbamid* (?), $C_8H_4(NO_2)_3 \cdot N : N \cdot CS \cdot NH_2$, aus vorigem in alkoh. Lsg. durch Oxydation mit $FeCl_3$, granatrote, lange Prismen aus A., F. 166° (Zers.). — β -(3-Methyl-2,4-dinitrophenyl)-thiosemicarbazid, $C_9H_7(CH_3)(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_9H_7(CH_3)(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(SH) : NH$, aus 5 g β -Trinitrotoluol u. 4 g Thiosemicarbazid in alkoh. Lsg., hellgelbe, prismat. Lamellen aus A., F. 203—204°; die alkoh. Lsg. gibt mit konz. NH_3 intensive Violettfärbung, mit NaOH u. KOH zuerst Violettfärbung, die später in Hellrot übergeht. — *Bis-(5-methyl-2,6-dinitrophenyl)-sulfid*, $C_{14}H_{10}O_8N_4S$, aus β -Trinitrotoluol u. Thiosemicarbazid in äquimol. Mengen (Trennung von dem gleichzeitig entstehenden β -[3-Methyl-2,4-dinitrophenyl]-thiosemicarbazid durch Krystallisation aus Essigsäure), leuchtende, gelbe Nadeln, F. 222°; die alkoh. oder acet. Lsg. gibt mit Alkali grüne Färbung; wird durch rauchende HNO_3 nicht zum entsprechenden Sulfoxyd oxydiert. — β -(3-Methyl-4,6-dinitrophenyl)-thiosemicarbazid, $C_9H_7(CH_3)(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_9H_7(CH_3)(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(SH) : NH$, aus 5 g γ -Trinitrotoluol u. 4 g Thiosemicarbazid in sd. alkoh. Lsg. (ca. 1 Stde.), hellgelbe Prismen aus A., F. 188° (Zers.); die alkoh. Lsg. gibt mit Alkali Rotbraunfärbung; reagiert schon in der Kälte leicht mit $FeCl_3$, wobei Gemische der entsprechenden Azoverb., $C_9H_7(CH_3)(NO_2)_2 \cdot N : N \cdot CS \cdot NH_2$, mit dem *Bis-(3-methyl-4,6-dinitrophenyl)-disulfid* erhalten wurden. Letzteres entstand als Hauptprod., wenn 1 Mol. γ -Trinitrotoluol mit 1 Mol. Thiosemicarbazid in alkoh. Lsg. zur Rk. gebracht wurde, F. 265°, aus Essigsäure. (Gazz. chim. ital. 55. 665 bis 73. 1925. Turin, Politecnico.)

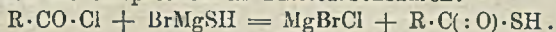
ZANDER.

W. G. Christiansen, A. J. Norton und J. B. Shohan, *Der Schwefelgehalt von Arspenamin (Salvarsan), seine Beziehung zur Synthese und Giftigkeit*. V. (IV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1316; C. 1923. III. 615.) *Natriumbisulfid* reduziert 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure je nach Bedingungen in verschiedener Weise. Beim Kochen des Na-Salzes mit $NaHSO_3$ entsteht o-Nitrophenol (KING, Journ. Chem. Soc. London 119. 1115; C. 1921. III. 1352). — Mit dem Mononatriumsalz entsteht bei gewöhnlicher Temp. 3-Nitro-4-oxyphenylarsenoxyd, daneben sind Sulfaminsäuren nachweisbar. — Aus dem Di- oder Trinatriumsalz entsteht bei gewöhnlicher Temp. kein Arylarsenoxyd. Aus dem Rk.-Prod. lassen sich die Ba-Salze folgender Säuren abtrennen: 2-Oxy-5-arsinsäurephenylsulfaminsäure, $H_2O_3As \cdot C_6H_4(OH)NH \cdot SO_3H$ (I), 2-Oxy-3-sulfo-5-arsinsäurephenylsulfaminsäure, $H_2O_3As(HO_3S) \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot SO_3H$ (II) u. 2,2'-Dioxy-5,5'-diarsinsäuresulfonanilid-N,N'-disulfonsäure, $[H_2O_3As \cdot C_6H_3 \cdot (OH)N(SO_3H)]_2SO_2$ (III). Außerdem wurde einmal ein Salz erhalten, das sich wahrscheinlich vom 2,2'-Dioxy-3-sulfo-5,5'-diarsinsäuresulfonanilid, $[H_2O_3As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH]_2SO_2$ (IV) ableitet. — Bei der Hydrolyse in saurer Lsg. geben I u. III 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure, II gibt 3-Amino-4-oxy-5-sulfophenylarsinsäure. — 3-Nitro-

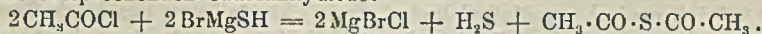
4-methoxyphenylarsinsäure verhält sich analog. — Wird 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure mit den Säuren I, II oder III zusammen mit Hydrosulfit reduziert, so entstehen Prodd., die weniger I. sind, mehr S enthalten u. giftiger sind als die aus der reinen Aminoxyphenylarsinsäure erhaltene *Arsphenamin-(Salvarsan)base*. — Wird Nitrooxyphenylarsinsäure mit Hydrosulfit reduziert, so entstehen 2 Nebenprodd.; eine *Oxysulfophenylarsinsäuresulfaminsäure* (nicht ident. mit II) u. eine *Aminooxysulfophenylarsinsäure*; diese Prodd. beeinflussen die Reduktion der Aminoxyphenylarsinsäure ebenso wie I, II u. III. — II liefert von allen untersuchten Prodd. das giftigste Salvarsanpräparat.

Versuche. 3-Nitro-4-oxyphenylarsenoxid, $C_6H_4O_2NSAs$. Aus Nitrooxyphenylarsinsäure in verd. NaOH mit Bisulfit. Gelber Nd.; wl. in W., A., HCl, ll. in verd. NaOH. Reduziert Jod; wird durch unterphosphorige Säure zu Dioxydinitroarsenobenzol reduziert. Reizt zum Niesen. — *Red. des Trinatrimmsalzes der Nitrooxyphenylarsinsäure.* Die Lsg. der Nitrosäure in verd. NaOH bleibt mit Bisulfit 6 Tage stehen; die Reaktionsprodd. werden als Ba-Salze isoliert. — 2-Oxy-5-arsinsäurephenylsulfaminsäure, $C_6H_5O_7NSAs$ (I). *Ba-Salz:* gelbes Pulver, ll. in W. Die wss. Lsg. scheidet mit HCl $BaSO_4$ aus u. gibt dann Rotfärbung mit $NaNO_2$ u. β -Naphthol. Mit H_2SO_4 wird 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure erhalten. — 2-Oxy-3-sulfo-5-arsinsäurephenylsulfaminsäure, $C_6H_4O_7NS_2As$ (II). *Ba-Salz:* weiße Nadeln (aus W.); wl. in k. W., ll. in k., verd. HCl unter langsamer Ausscheidung von $BaSO_4$. — 3-Amino-4-oxy-5-sulfophenylarsinsäure, $C_6H_4O_7NSAs$. Aus dem Ba-Salz von II mit H_2SO_4 . Grobe Krystalle, F. 243–244°. — 2,2'-Dioxy-5,5'-diarsinsäuresulfonanilid-N,N'-disulfonsäure, $C_{12}H_{14}O_{10}N_2S_2As_2$ (III). *Tetrabariumsalz.* Gelbes Pulver, ll. in W. Gibt mit H_2SO_4 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure, mit CO_2 entsteht das gelbe *Tribariumsalz*. — Bei der Hydrosulfitreduktion der 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure wurde ein *Bariumsalz einer Sulfoarsinsäuresulfaminsäure* isoliert; $C_{12}H_8O_{20}N_2S_4As_2Ba_2$; weißer Nd., sl. in W., ll. in verd. HCl unter B. von $BaSO_4$. — Eigenschaften der durch Hydrosulfitreduktion von 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure gewonnenen *Salvarsanpräparate* vgl. im Original. — Darst. von *Bariumbromid*. 1 kg $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ u. 700 g NH_4Br wird unter gelegentlichem Zusatz von W. erhitzt, bis kein NH_3 mehr entweicht, eingedampft, mit 4×1 l absol. CH_3OH ausgekocht, auf 750 cem eingedampft, filtriert, mit Ä. gewaschen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2712–24. 1924. Boston [Mass.], HARVARD Med. School.) OSTERTAG.

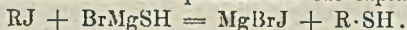
Quintino Mingoa, Über anorganische Magnesylderivate. Bei der Einw. von H_2S auf Äthyl-MgBr entsteht unter Entw. von Äthan das *Magnesydsulfhydrat*: $C_2H_5 \cdot MgBr + H_2S = C_2H_6 + HS-Mg-Br$, das als Additionsprod. mit Chinolin, $(C_6H_7N)_2 + HS \cdot MgBr$, abgeschieden werden kann. Diese Mg-Verb. ist ebenso reaktionsfähig wie die anderen gewöhnlichen Organo-Mg-Verbb. Mit einbas. Säurechloriden entstehen die entsprechenden Thiolcarbonsäuren:



In einigen Fällen (z. B. beim Acetylchlorid) entstehen unter Abspaltung von H_2S die entsprechenden Säureanhydride:



Mit Alkyljodiden entstehen die entsprechenden Mercaptane:



Mit Aldehyden entstehen primär Additionsprodd., $R-CH(\cdot SH) \cdot OMgBr$, die als Chinolinadditionsprodd. isoliert wurden. Die Hydrolyse der primären Mg-Additionsprodd. mit W. führte jedoch nicht zu gemischten Glykolen, sondern unter Wasserabspaltung zu Thioaldehyden: $R-CH(\cdot SH) \cdot OH - 2H_2O \rightarrow R-CHS$.

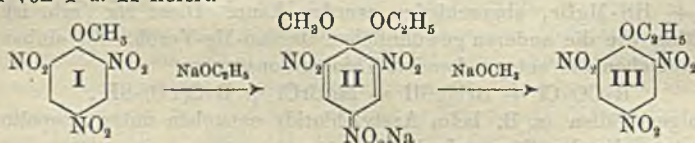
Versuchsteil. *Magnesydsulfhydrat*, $HS \cdot MgBr$, aus Äthyl-MgBr in äth. Lsg. durch Einleiten von trockenem H_2S ($\frac{1}{2}$ Stde. bei gewöhnlicher Temp., danach $\frac{1}{2}$ Stde. in der Hitze), wobei sich ein weißer, pulveriger Nd. abscheidet; durch W. erfolgt

Hydrolyse zu H_2S u. $MgBr(OH)$; mit Chinolin in äth. Lsg. (2 Stdn. Kochen) bildet sich eine weiße *Additionsverb.*, $C_{18}H_{15}N_2MgBrS$, die durch Feuchtigkeit leicht zers. wird. — *Thiolbenzoesäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$, aus $HS \cdot MgBr$ u. Benzoylchlorid in äth. Lsg. (2 Stdn. kochen), F. 24° , daneben entstehen Benzoesäure u. Dibenzoyldisulfid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$, prismat. Krystalle aus A., F. $127-128^\circ$. — *Thioessigsäureanhydrid*, $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$, aus Acetylchlorid u. $HS \cdot MgBr$ in sd. äth. Lsg. (2 Stdn.), daneben entsteht etwas Thioessigsäure. — *Monoäthylthiokohlensäureanhydrid*, $(C_2H_5 \cdot CO)_2S$, aus Chlorkohlensäureäthylester u. $HS \cdot MgBr$ in äth. Lsg., Öl von charakterist., durchdringendem Geruch, Kp.₁₄ $160-162^\circ$, Kp. 180° (Zers.). — *Äthylmercaptan*, aus Äthyljodid u. festem, aus der äth. Lsg. durch Verdampfen des Ä. erhaltenem $HS \cdot MgBr$ (da das Mercaptan sll. in Ä. ist) (6 Stdn. kochen). — *Tri-thioacetaldehyd*, $(CH_3 \cdot CHS)_3$, aus Acetaldehyd u. $HS \cdot MgBr$ in äth. Lsg. (4 Stdn. kochen), rhomb. Nadeln, F. $45-46^\circ$; durch Versetzen mit Chinolin vor der Hydrolyse läßt sich ein Additionsprod. der primären Mg-Verb. mit 2 Moll. Chinolin isolieren. — *Thio-i-valeraldehyd*, aus i-Valeraldehyd, farbloses Öl, Kp. $114-115^\circ$. (Gazz. chim. ital. 55. 713-21. 1925. Pavia, Univ.) ZANDER.

Euklid Sakellarios, *Über ein bequemes Verfahren zur Darstellung des o-Nitroanilins im Laboratorium.* (Bearbeitet von Demosthenes Jatrides.) Das K-Salz der wasserfreien Sulfanilsäure wird mit Essigsäureanhydrid (10% Überschuß) bei $60-70^\circ$ acetyliert. — *Acetylsulfanilsäure*, K-Salz, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)(SO_3K)$, ll. in W.; gibt mit Mineralsäuren in konz. Lsg. die freie Säure. — Das K-Salz gibt in der 3-fachen Menge 96% ig. H_2SO_4 mit konz. $HNO_3 \cdot H_2SO_4$ bei 5° die *o-Nitro-N-acetylsulfanilsäure*, aus der man durch Verd. des Nitriergemisches mit W. u. Kochen bis zur Abspaltung der Acetyl- u. Sulfogruppe das *o-Nitroanilin* erhält; oder man isoliert zunächst das K-Salz der *o-Nitroanilinsulfonsäure* u. kocht mit 67% ig. H_2SO_4 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2286-88. 1925. Athen.) BUSCH.

Stanley J. C. Snedker, *Eine schnelle Methode zur Darstellung von Thiocarb-anilid.* 4 Moll. Anilin u. 5 Moll. CS_2 werden in kleinen Portionen mit 400 cem 40% ig. NaOH unter Kühlung mit W. u. starkem Rühren (!) versetzt. Die Rk. setzt alsbald unter Selbsterwärmung ein u. ist in $\frac{1}{2}$ Stde. beendet. Ausbeute 95% der Theorie. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 486. 1925. Liverpool, Univ.) OHLE.

Oscar L. Brady und Harold V. Horton, *Die Alkoholyse der Trinitroanisole und Trinitrophenetole.* MEISENHEIMER (LIEBIGS Ann. 323. 205 [1902]) hat gefunden, daß dieselbe Verb. II sowohl aus Trinitroanisol I mit Na-Äthylat wie auch aus Trinitrophenetol III mit Na-Methylat entsteht, u. bei der Zers. mit Säuren ein Gemisch von I u. II liefert.



2,4,6-Trinitroanisol (aus Methylalkohol, F. 68°) krystallisiert aus A. als Gemisch von unverändertem Anisol u. Trinitrophenetol, F. 58° , aus. Analog zeigt Trinitrophenetol aus Methylalkohol umkrystallisiert, F. 52° , eines Gemisches von I u. III. Die beiden Verb. bilden offensichtlich eine Additionsverb. aus 3 Moll. I u. 2 Moll. III entsprechend 58,7% I. Die Verb. scheidet sich nur schwer aus, u. man kann die Kurve in das metastabile Gebiet hinein verlängern. Eine Schmelze von 60% I scheidet bei $38,0^\circ$ das Trinitrophenetol III aus, worauf nach einiger Zeit die Temp. auf $41,0^\circ$ steigt u. die Additionsverb. ausfällt. Löst man I in A. in einem Verhältnis 1:11 oder 1:16, so findet Umwandlung zu 16% u. 22% statt. Größere A.-Mengen geben unregelmäßige Resultate, aber selbst bei einem Verhältnis von

1:68 tritt Umwandlung nur zu 35% ein. Das 2,4,6-Trinitroanisol wurde aus 2,4-Dinitroanisol (aus 2,4-Dinitrochlorbenzol u. Na-Methylat) durch Nitrierung bei 100° oder aus Pikrylchlorid u. Na-Methylat gewonnen. Analog auch 2,4,6-Trinitrophenetol aus Pikrylchlorid u. Na-Äthylat. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2230—33. 1925. London, RALPH FORSTER Lab.)

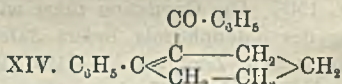
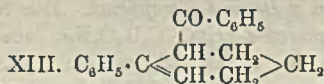
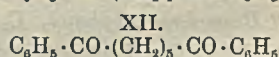
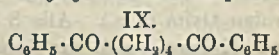
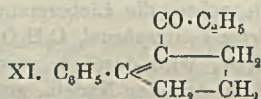
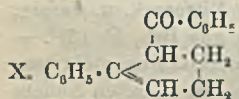
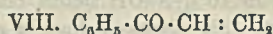
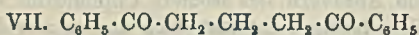
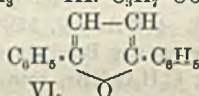
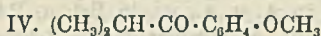
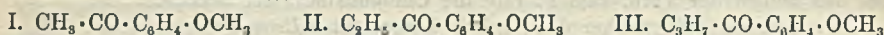
TAUBE.

Herbert Henry Hodgson und Francis Harry Moore, Nitrosierung von Phenolen. II. Nitrosierung von 3-Brom-, 2-Brom-, 3-Jod- und 2-Jodphenol. Beweis für die Nitrosoformel des 4-Nitrosophenols. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2499; C. 1924. I. 307.) Das 3-Brom-4-nitrosophenol ist, im Gegensatz zu den Chlorderivv., so umlagerungsfähig, daß die Chinonoximform sich in jedem Lösungsm., außer Ä., bildet; das 3-Jod-4-nitrosophenol läßt sich nur in der Chinonoximform erhalten. Die geometr. Isomeren (l. c.) beider Verb. zeigen Unterschiede in der Farbe (vgl. KEHRMANN u. WOLF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1539 u. KEHRMANN u. DENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3297 [1900]). Sämtliche Verb. zeigen bei der Mol.-Gew.-Best. einfaches Mol.-Gew. Der F. für Nitrosophenol liegt bei 133°, nicht wie meistens angegeben bei 126°. Vff. schließen aus einer Zusammenstellung der FF. der Nitrosoverb. u. Chinonoxime des Phenols, seiner Halogenderivv. u. des 4-Cuminols, daß das 4-Nitrosophenol vom F. 133° ein richtiger Nitrosokörper ist, daß jedoch der Verb. vom F. 126° die Chinonoximformel zukommt.

Versuche. Wie früher (l. c.) wurde hergestellt 3-Brom-4-nitrosophenol, $C_6H_4O_2NBr$, aus Ä. + PAe., F. 139° (Zers.), ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl. u. PAe. Durch Umkrystallisieren aus Bzl., verd. HCl u. verd. A. entsteht daraus 3-Brom-p-benzochinon-4-oxim, $C_6H_4O_2NBr$, rote Nadeln vom F. 188° (Zers.). Die Lsg. der Nitrosoverb. in 10% NaOH liefert bei sofortigem Ansäuern das isomere Chinonoxim vom F. 189—190° farblose Nadeln aus Bzl. Das Isomere entsteht auch analog aus dem roten Oxim (s. o.). Alle 3 Verb. geben die Liebermannsche Nitrosork. u. liefern, mit K-Ferrieyanid oxydiert, 3-Brom-4-nitrophenol, $C_6H_4O_3NBr$, aus Bzl., F. 131°. — 2-Brom-4-nitrosophenol, $C_6H_4O_2NBr$, wird durch h. verd. Mineralsäuren nicht umgelagert, es krystallisiert aus Bzl. in braunen Nadeln, aus verd. A. in roten Nadeln vom F. 150°. Die Oxydation führt wie oben zu 2-Brom-4-nitrophenol. Die Nitrosierung des 3-Jodphenols liefert 3-Jod-p-benzochinon-4-oxim, $C_6H_4O_2NJ$, aus Bzl. oder verd. HCl. Zers. bei 185—195°, ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl., unl. in PAe. Die Verb. wird von den Vff. als *syn*-Form angesprochen. 10% NaOH liefert die *anti*-Form als schwach gelb gefärbte Krystalle, Zers. bei 185°. Die Oxydation liefert 3-Jod-4-nitrophenol, $C_6H_4O_3NJ$, aus A., F. 123°. Die Nitrosierung des 2-Jodphenols (aus 2-Jodanilin durch Diazotieren u. Verseifen mit H_2SO_4) mit $NaNO_2$ liefert 2-Jod-4-nitrosophenol, $C_6H_4O_2NJ$, aus Bzl. oder verd. HCl. Zers. bei 152°. Umlagerung in das entsprechende Chinonoxim konnte nicht erreicht werden. Die Oxydation liefert 2-Jod-4-nitrophenol, F. 86—87°. Die Nitrosierung des 2-Jodphenols mit Amylnitrit liefert als Hauptprod. 2-Jod-6-nitrophenol, aus PAe., F. 109°, rotes Na-Salz. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2260—64. 1925. Huddersfield, Techn. Coll.) TA.

Siegfried Skraup und Siegfried Guggenheimer, Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen. II. Versuche mit Mono- und Diketonen. (I. vgl. SKRAUP u. NIETEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1294; C. 1924. II. 2330.) Unterss. an p-Methoxyacetophenon (I.), Äthyl-p-anisylketon (II.), Propyl-p-anisylketon (III.) u. i-Propylanisylketon (IV.) ergaben, daß diese fettaromat. Ketone hohen Temp. gegenüber wesentlich beständiger sind als die entsprechenden KW-stoffe. II. bis IV. sind bis 360°, I. bis ca. 340° durchaus beständig. Bei höheren Temp. wird lediglich Abspaltung von W. u. Selbstkondensation mit rascher B. von Verharzungs- u. Verkohlungsprodd. bewirkt, ohne daß einfachere organ. Spaltprodd. nachgewiesen werden können. Gegenüber den Feststellungen von ENGLER u. DENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1445 [1893]) am Acetophenon zeigt dies wieder den erheb-

lichen Unterschied zwischen *p*-Anisyl- u. Phenylrest. Umgekehrt ergab sich bei den Verss. mit Diketonen, daß *p*-Chlorphenyl gegenüber Phenyl die Temp.-Empfindlichkeit steigert u. die Neigung der Umsetzungsprodd. zu Sekundärreakt. schwächt. Das Verhältnis der 3 Reste bzgl. Temp.-Empfindlichkeit entspricht durchaus demjenigen in der Valenzbeanspruchung. — Die Diketone mit endständigen Arylen lieferten gut definierte Umsetzungsprodd., u. zwar 1,4-Diketon *Dibenzoyläthan* (V.) bei 300—310° Ringschluß zu *2,5-Diphenylfuran* (VI.), 1,5-Diketon *Dibenzoylpropan* (VII.) bei 330° Zerfall zu Acetophenon u. Kondensationsprod. des *Phenylvinylketons* (VIII.), 1,6-Diketon *Dibenzoyl-n-butan* (IX.) bei 300—310° Ringschluß zu *Cyclopentenderiv.* (X. u. XI.), *Di-p-chlorbenzoylbutan* schon bei 255—265° zu entsprechenden Deriv., 1,7-Diketon *Dibenzoyl-n-pentan* (XII.) bei 325—330° Ringschluß zu den *Cyclohexenderiv.* XIII. u. XIV., *Di-p-chlorbenzoylpentan* schon bei 285—295°. Der früher beobachtete Unterschied zwischen gerad- u. ungeradzahligten Paraffinketten findet sich auch in den jetzigen Verss. In enger Parallele zur Temp.-Empfindlichkeit steht die Leichtigkeit, mit der W. abspaltende Mittel auf die Diketone wirken; so gibt besonders das Verh. gegen konz. H₂SO₄ Anhaltspunkte für die bei der Wärmezers. zu wählende Temp. u. für den Verlauf dieser Rk., z. B. bei VII. Dessen Verh. entspricht übrigens dem bei seinen Homologen Benzaldiacetophenon u. Benzamaron beobachteten.



β-Bromdiphenacyl, C₆H₅·CO·CHBr·CH₂·CO·C₆H₅. Bei Herst. aus *ω*-Bromacetophenon nach FRITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3032 [1895]) wurde nicht, wie dieser angibt, lediglich das bei 161° schm. Isomere erhalten, sondern fast ausschließlich dasjenige vom F. 129°. Nach der Red. läßt sich das *Dibenzoyläthan* durch fraktionierte Krystallisation aus A., wobei es zuerst krystallisiert, von unveränderter Br-Verb. trennen. — *Glutarsäuredichlorid* wurde aus Glutarsäure u. SOCl₂ entgegen einer Angabe von RUGGLI (LIEBIGS Ann. 399. 179; C. 1913. II. 1591) in guter Ausbeute erhalten, die Darst. von *Dibenzoylpropan* daraus durch Bzl. in Ggw. von AlCl₃ gab aber sehr schlechte Ausbeuten, sehr gute dagegen das Verf. von JAPP u. MICHIE (Journ. Chem. Soc. London 79. 1017; C. 1901. II. 579). Auch *Di-p-chlorbenzoylpropan* ließ sich aus jenem Chlorid u. C₆H₅Cl nur in ganz ungenügender Ausbeute neben einer großen Menge gefärbter, in Alkali l. Prodd. (lactonartige Substanzen?) erhalten, Nadeln (aus A. oder besser CH₂O), F. 117°. Bei Erhitzen in kleiner Menge übergelende Substanz ist wahrscheinlich *p*-Chloracetophenon. — *Di-p-chlorbenzoylbutan*, C₁₃H₁₀O₂Cl₂, aus *Adipylchlorid* u. C₆H₅Cl mit AlCl₃, bleibt nach Versetzen des Reaktionsprod. mit Eis, angesäuertem W. u. Ä. in der wss. Schicht suspendiert, Krystalle (aus Bzl.), F. 166—167°. In der äth. Lsg. findet sich *δ*-*p*-Chlorbenzoylvaleriansäure, C₁₂H₁₃O₃Cl, F. 130° (aus W. krystallisiert). — *Chlorphenylchlorbenzoylcyclopentene*, C₁₈H₁₄OCl₂ (entsprechend X. u. XI.). Die eine Verb.

entsteht bereits bei Darst. des vorst. Diketons unter günstigsten Bedingungen in kleiner Menge, in größerer bei Überschuß an AlCl_3 u. Erhöhung der Temp. Nadeln, F. 130° , zwl. in Ä., entfärbt Br in CS_2 unter Entw. von HBr, reduziert KMnO_4 in W. auch beim Kochen nicht, in Aceton sofort. Die andere, im Verh. gegen Br u. KMnO_4 , ebenso, entsteht aus dem Diketon bei Erwärmen mit konz. H_2SO_4 u. neben jener bei Überhitzen, schwach gelbe Nadeln (aus Essigester u. CH_3O), F. 108° . Bei stärkerer Überhitzung wurden außerdem ein amorphes Polymerisationsprod., freie *p*-Chlorbenzoesäure u. in geringer Menge eine über 360° schm., aus Bzl. krystallisierbare Substanz erhalten. — *Di-p-chlorbenzoylpentan*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, neben *ε-p*-Chlorbenzoylcapronsäure (F. 139 – 140°) aus *Pimetylchlorid* mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ u. AlCl_3 , Krystalle (aus A.), F. 112° , ll. in Bzl. Gibt bei Überhitzung in kleiner Menge eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OCl}_2$, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 156° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2488 bis 2500. 1925. Würzburg, Univ.)
SPIEGEL.

Hiroshi Nomura, *Isomerisation des α,γ -Diphenylallylalkohols*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, zu *Benzylacetophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Dieselbe bildet ein Gegenstück zu der Isomerisation der Vinylalkylcarbinole zu Äthylalkylketonen (vgl. DELABY u. DUMOULIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**, 1277; C. **1925**, II, 154) u. wird durch Alkali bewirkt. — *α,γ -Diphenylallylalkohol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus Zimt-aldehyd u. ca. 1,5 Moll. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. Nadeln aus Ä.-PAe., F. $56,5$ – 57° , ll. außer in W., PAe. Reagiert mit Br u. KMnO_4 . — *Acetat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$, viscoso Fl., Kp. 211° . — *Benzylacetophenon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$, entstand bei Verss., den Diphenylallylalkohol mit Na u. A. zu reduzieren oder das Acetat mit alkoh. KOH zu verseifen, u. bildet sich glatt, wenn man den Alkohol mit 20%ig. alkoh. KOH $1\frac{1}{2}$ Stdn. kocht, F. 72° . — *Oxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$, F. $84,5$ – 85° . (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**, 1245–47. 1925. Tohoku [Sendai], Univ.)
LINDENBAUM.

Tiffeneau und J. Lévy, *Über einige Ketonalkohole der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$* . Da die Glykole $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})\text{RR}'$, mit deren Unters. Vff. seit längerem beschäftigt sind (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **33**, 759; C. **1924**, I, 2247), aus den Ketonalkoholen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ u. $\text{R}'\text{MgX}$ erhalten werden, u. zwar — je nach der Reihenfolge der Einführung von R u. R' — in zwei stereoisomeren Formen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**, 1724; C. **1924**, II, 647), so ist eine vorteilhafte Darst. jener Ketonalkohole von Wichtigkeit. Zwei Verff. stehen zur Verfügung: 1. Man bereitet aus Phenylglykolsäureester u. NH_4OH Phenylglykolsäureamid (aus A., F. 132°) u. setzt es mit 4 Moll. Grignardreagens um (vgl. WREN, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1583 [1909]). Das Prod. wird im Vakuum rektifiziert. 2. Man stellt aus Benzaldehydbisulfit u. NaCN Phenylglykolsäurenitril her u. setzt die getrocknete äth. Lsg. des Rohprod. (da bei der Dest. Zers. eintritt) mit Grignardreagens um. Als Nebenprodd. bilden sich immer die Alkohole $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ (infolge rückwärtigen Zerfalls des Nitrils). Daher ist das erste Verf. vorteilhafter u. bei den folgenden Verss. meist benutzt worden, obwohl es ebenfalls nur mäßige Ausbeuten liefert. — Die Ketonalkohole sind teils fl., teils fest, von brennendem Geschmack, meist mit Wasserdampf flüchtig, reduzieren Fehlingsche Lsg.

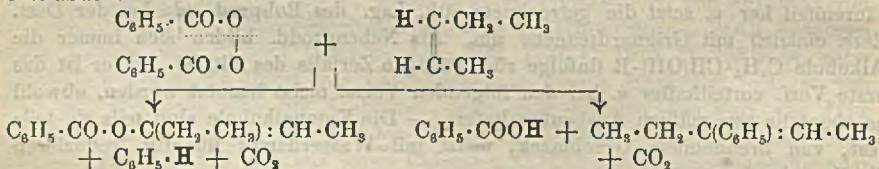
Versuche. *Phenylacetylcarbinol* [1-Phenylpropanol-(1)-on-(2)], $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (vgl. WREN, l. c.). — *Phenylpropionylcarbinol* [1-Phenylbutanol-(1)-on-(2)], $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Kp. 112 – 128° , F. 32 – 33° , ll. *Semicarbazon*, Nadeln, F. 89 – 90° . *Oxim*, Nadeln, F. 97° . — *Phenylbutyrylcarbinol* [1-Phenylpentanol-(1)-on-(2)], $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$. Mit $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$. Gelbe Fl., Kp. 159 – 162° , D. $1,064$. *Semicarbazon*, F. 157 – 158° . *Oxim*, fl. — *Phenylisobutyrylcarbinol* [1-Phenyl-3-methylbutanol-(1)-on-(2)], $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$. Gelbliche Fl., Kp. 160 – 170° , F. 44 – 45° . *Semicarbazon*, F. 158 bis

159°. Oxim, fl. — 1-Phenylhexanol-(1)-on-(2), $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_4H_9$. Mit $n\text{-}C_4H_9 \cdot MgBr$. Gelbe Fl., Kp.₁₈ 145—160°, D. 1,045. Semicarbazon, F. 152—153°. Oxim, aus Bzl.-P.Ae., F. 95—96°. — 1-Phenyl-4-methylpentanol-(1)-on-(2), $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Mit $i\text{-}C_4H_9 \cdot MgBr$. Orangegelbe Fl., Kp.₃₈ 155—157°, D. 1,048. Semicarbazon, F. 123°. Oxim, aus Bzl.-P.Ae., F. 99—100°. — Phenylphenacetylcarbinol [1,3-Diphenylpropanol-(1)-on-(2)], $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Mit Benzyl-MgCl. Aus A., F. 115—116°, mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig. Semicarbazon, F. 189—190°, swl. in A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1247—51. 1925.) LI.

Leon Rubenstein, *Substitution in vicinal trisubstituierten Benzolderivaten*. III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2839; C. 1924. I. 1365.) 3-Methoxy-2-äthoxybenzaldehyd liefert bei 0° nitriert 5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxybenzaldehyd, F. 137° (l. c.). Die Mutterlaugen geben mit p-Toluidin erwärmt 5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxybenzyliden-p-toluidin, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, aus A., F. 148°, u. 6-Nitro-3-methoxy-2-äthoxybenzyliden-p-toluidin, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, aus A., F. 88°. Die Hydrolyse des 6-Nitroderiv. liefert 6-Nitro-3-methoxy-2-äthoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{11}O_3N$, aus A., F. 57°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 188—189°. In Aceton liefert der Aldehyd mit Alkali ein Indigotinderiv. Der Aldehyd gibt mit alkal. 10% $KMnO_4$ -Lsg. oxydiert 6-Nitro-3-methoxy-2-äthoxybenzoesäure, $C_{10}H_{11}O_4N$, F. 119—120°. 2,3-Diäthoxybenzaldehyd liefert wie oben nitriert u. mit p-Toluidin erwärmt 5-Nitro-2,3-diäthoxybenzyliden-p-toluidin, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, F. 105—106°. Durch Hydrolyse daraus 5-Nitro-2,3-diäthoxybenzaldehyd, $C_{11}H_{13}O_3N$, aus verd. A., F. 71°. In alkal. Aceton kein Indigotinderiv. Als Nebenprod. der obigen Nitrierung entsteht 6-Nitro-2,3-diäthoxybenzaldehyd, $C_{11}H_{13}O_3N$, aus verd. A., F. 75—76°. An der Luft färbt sich die Verb. u. ihre Lsgg. grün, in Aceton bildet sie mit Alkali ein Indigotinderiv., p-Nitrophenylhydrazon, F. 268—270°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2268—69. 1925. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

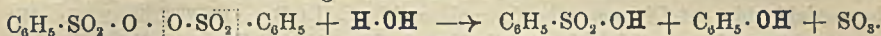
TAUBE.

H. Gelissen und P. H. Hermans, *Organische Peroxyde*. VIII. *Einige weitere Reaktionen, die anscheinend nach dem R-H-Schema verlaufen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 984; C. 1925. II. 186.) *Einw. von Dibenzoylperoxyd auf Olefine*. Die Einw. von Diacylperoxyden scheint nach dem R-H-Schema zur B. von Enolestern zu führen. Die von LIPPMANN (Monatshefte f. Chemie 5. 559 [1884]) untersuchte Rk. zwischen Dibenzoylperoxyd u. Amylen ergab nach den Angaben des genannten Autors CO_2 , Benzoesäure, „Amylwasserstoff“ u. ein Öl. Über den „Amylwasserstoff“ macht LIPPMANN keine weiteren Angaben; Vf. vermuten, daß Bzl. vorgelegen hat. Das von LIPPMANN als „Diamylenoxyd“ bezeichnete Öl, welches die Zus. $C_{10}H_{20}O$ hatte, ist offenbar nach dem R-H-Schema auf folgendem Wege entstanden:

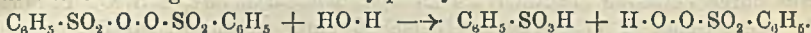


Offenbar ist die erste Rk. die Hauptrk., welche den Benzoesäureester des Äthyläthylidencarbinols liefert; der Ester spaltet sich bei der Verseifung in Benzoesäure u. das Enol, welches sich aber sofort in das Keton (Diäthylketon) umlagern wird. Letzteres erleidet durch die vorhandene alkoh. Kalilauge Selbstkondensation (analog dem Aceton zu Diacetonalkohol u. Mesityloxyd) zur B. der Verb. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_3) : C(CH_3) \cdot CO \cdot CII_2 \cdot CH_3$ von der Zus. $C_{10}H_{18}O$, demnach in guter Übereinstimmung mit den Analysenwerten des „Diamylenoxyds“ von LIPPMANN ($C_{10}H_{20}O$). — *Einw. von Dibenzolsulfonylperoxyd auf W.*: Die von FICHTER u. STOCKER (Helv.

chim. Acta 7. 1071; C. 1925. I. 486) untersuchte Zers. des Dibenzolsulfonylperoxyds durch W. läßt sich ebenfalls gut nach dem R·H-Schema deuten:



SO₃ verbindet sich dann sofort mit W. zu Schwefelsäure. Demnach scheinen auch die Sulfonsäureperoxyde unter Abspaltung von SO₃ (statt CO₂) u. Anlagerung einer Verb. R·H reagieren zu können. Auffälligerweise verläuft die Hydrolyse nicht wie bei den gewöhnlichen Diacylperoxyden nach den Schema:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2396–99. 1925. Deventer-Breda [Holland].) ZANDER.

William Henry Perkin, jr. und John Frederic Smerdon Stone, *Eine Untersuchung der Einwirkung von Halogenen auf 2,4-Dimethylbenzoylchlorid*. (Vgl. DAVIES u. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 121. 2203; C. 1923. I. 587.) Toluylchloride oder Bromide geben bei der Behandlung mit Cl oder Br bei Temp. von 160–220° leicht *o*-Deriv. von Toluylsäuren (l. c.). Nunmehr untersuchen Vff. den Verlauf der Rk. in dem Falle der 2,4-Dimethylbenzoesäure (*m*-Xylol-*o*-carbonsäure). Die Säure läßt sich wie folgt herstellen: *m*-Xylol liefert nach REISSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2420 [1899]) mit Acetylchlorid u. FeCl₃ 2,4-Dimethylacetophenon, u. dieses liefert mit der berechneten Menge reinen Hypobromits leicht 2,4-Dimethylbenzoesäure. (Ist das Hypobromit unrein, oder enthält Bromat, so entsteht 6-Brom-2,4-dimethylbenzoesäure vom F. 180°.) Die Dimethylbenzoesäure läßt sich mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführen u. dieses gibt, wie früher (l. c.), *o*-Halogenderiv. Die niederen Substitutionsprodd. entstehen im Sonnenlicht, für die höheren ist Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe erforderlich. Die chlorierten, bezw. bromierten Säurehalogenide geben mit Ameisensäure, Alkoholen u. Aminen die entsprechenden Carbonsäuren, Ester u. Amide.

Versuche. I. *o*-Brom-2,4-dimethylbenzoesäuren. Wasserfreies FeCl₃ wird mit CS₂, Xylol u. Acetylchlorid rückfließend erhitzt, bis die HCl-Entw. aufhört, das Reaktionsprod. in W. gegossen, mit Ä. aufgenommen u. destilliert. 2,4-Dimethylacetophenon, C₁₀H₁₂O, Kp.₇₆₀ 228°. Die Oxydation mit sorgfältig hergestelltem Na-Hypobromit bei 0° liefert 2,4-Dimethylbenzoesäure, C₉H₁₀O₂, aus verd. A. F. 126°, Methyl ester, C₁₀H₁₂O₂, Kp.₇₆₃ 232–233°, F. –2° bis –1°, Säurechlorid, Kp.₇₆₀ 234–236°, Kp.₁₅ 113–115°, F. 25,5°. Die Bromierung des Säurechlorids bei 160° (Sonnenlicht oder besser Quarzlampe) liefert 50% der Theorie an 2-Brommethyl-4-methylbenzoylbromid, C₉H₈OBr₂, Kp.₁₃ 169–171°. Die Verb. enthält kein Cl mehr, somit bestätigt sich die Tatsache, daß Säurechloride mit Br quantitativ die entsprechenden Säurebromide geben. Bei der obigen Bromierung entsteht ferner das isomere 4-Brommethyl-2-methylbenzoylbromid, welches jedoch nicht rein hergestellt werden konnte, wohl aber Deriv. desselben (s. u.). Das 2-Bromderiv. (s. o.) liefert mit wasserfreier Ameisensäure bei 15° 2-Brommethyl-4-methylbenzoesäure, C₉H₈O₄Br, aus PAe. (80–100°) F. 143–145°. Methyl ester, C₁₀H₁₁O₄Br, (aus dem Bromid u. Methylalkohol), aus PAe., F. 62–63°. Beim Kochen verliert der Ester Methylbromid u. gibt 4-Methyl-1,2-phthalid, C₉H₈O₂, aus PAe., F. 117–118°, daraus bei der Verseifung mit Alkalien 2-Oxymethyl-4-methylbenzoesäure, C₉H₁₀O₃, F. 132–133° (unter Rückbildung des Phthalids). Wird das bei der ursprünglichen Bromierung entstehende Gemisch der 2-Brom- u. 4-Brommethyl-4(2)-methylbenzoylbromide (s. o.) mit Methylalkohol umgesetzt u. gekocht, so liefert die 2-Bromverb. das oben beschriebene Phthalid u. nach dem Filtrieren u. Fällen mit PAe. kristallisiert 4-Brommethyl-2-methylbenzoesäuremethyl ester, C₁₀H₁₁O₄Br, aus Methylalkohol, F. 55–56°. Daraus mit KOH 4-Oxymethyl-2-methylbenzoesäure, C₉H₁₀O₃, aus W., F. 141–142°. Als Nebenprod. entsteht dabei 4,4'-Dicarboxy-3,3'-dimethyldibenzyläther, C₁₈H₁₈O₅, aus verd. A., F. 221–222°.

II. 2,4-Di(brommethyl)benzoesäure, $\text{CH}_2\cdot\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{Br})\cdot\text{COOH}$. Bei der stärkeren Bromierung (Quarzlampe) bei $150\text{--}190^\circ$ entsteht aus 2,4-Dimethylbenzoylchlorid, 2,4-Di(brommethyl)benzoylbromid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{OBr}_3$, Kp.₁₅ 223—228°. Mit Ameisensäure daraus 2,4-Di(brommethyl)benzoesäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2$, aus Bzl., F. 158°, Methylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus Methylalkohol, F. 83—84°. Beim Verkothen entsteht aus dem Ester 4-Brommethyl-1,2-phthalid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, aus Methylalkohol, F. 159°. Aus dem Phthalid mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4-Oxymethyl-1,2-phthalid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$, F. 124—125°. Daraus durch Verseifen mit NaOH 2,4-Di(oxymethyl)benzoesäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4$, F. 145 bis 146°. Metallisches K in geringem Überschuß unter Ä. mit A. zur Rk. gebracht, mit Oxalester versetzt, liefert mit dem Oxymethylphthalid 4-Oxymethyl-1,2-phthalid-oxalsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_8$, aus verd. A., F. 169—170°, mit FeCl_3 in Methylalkohol violette Färbung. Di(brommethyl)benzoesäure liefert mit KCN in A. 4-Cyanmethyl-1,2-phthalid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, aus Bzl., F. 123—124°. Mit alkal. H_2O_2 daraus 1,2-Phthalid-4-acetamid, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, aus A., F. 218—219° (leichte Zers.). Das Cyanderiv. liefert mit H_2SO_4 , u. NaNO_2 1,2-Phthalid-4-essigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4$, aus W., F. 161 bis 162°. Die Mutterlaugen der Herst. des 4-Oxymethyl-1,2-phthalids (s. o.), geben mit Phenylhydrazin eine geringe Menge eines Kondensationsprod., wahrscheinlich das Phenylhydrazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Bzl. + PAe., F. 179—180° der Verb. $\text{CHO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$.

III. Chlorierung des 2,4-Dimethylbenzoylchlorides. Die Chlorierung von 2,4-Dimethylbenzoylchlorid in einem Quarzgefäß bei Ultrabestrahlung liefert bei $180\text{--}210^\circ$ mit 3 Atomen Cl ein Gemisch von 2,4-Di(chlormethyl)- u. 2,4-Di(dichlor)-methylbenzoylchloriden. Aus diesem Gemisch läßt sich mit Methylalkohol ein Gemisch der entsprechenden Methylester herstellen, aus welchem sich wie oben 4-Chlormethyl-1,2-phthalid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, aus Methylalkohol, F. 143—144° isolieren läßt. Aus dem Gemisch der chlorierten Säurechloride läßt sich durch Verkothen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2,4-Dialdehydobenzoessäure, $\text{CHO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}\cdot\text{COOH}$ aus 50%ig. Eg., F. 138 bis 139° herstellen (s. u.); als Nebenprod. entsteht 4-Aldehydo-1,2-phthalid, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3$, aus W., F. 159—160°, Phenylhydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, aus A., F. 171—172°. Das Phthalid liefert mit 2-n. NaOH 2-Oxymethylterephthalsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$, F. unscharf wegen Lactonb., u. diese bei 110° 4-Carboxy-1,2-phthalid, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4$, F. 279—280°.

IV. 2,4-Di-(dichlormethyl)-benzoesäure. Wird 2,4-Dimethylbenzoylchlorid wie oben bei $200\text{--}220^\circ$ u. 4 Cl chloriert, so entsteht eine Hauptfraktion, Kp.₁₀ 192—193°, welche zum größten Teil aus 2,4-Di-(dichlormethyl)benzoylchlorid, $\text{C}_9\text{H}_5\text{OCl}_2$, besteht. Anilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONCl}_2$, aus A., F. 159°. Mit Ameisensäure entsteht bei 60° aus dem Säurechlorid 2,4-Di-(dichlormethyl)benzoesäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$, aus Bzl. + PAe., F. 159—160°, Methylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2$, (aus Chlorid u. Methylalkohol), Kp.₁₂ 186—188°. Daraus durch längeres Kochen 4-Dichlormethyl-1,2-chlorphthalid, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$, Kp.₇₈₃ 297°. Die Hydrolyse des Säurechlorids mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liefert 2,4-Dialdehydobenzoessäure, (s. o.), $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4$, aus 50%ig. Eg., F. 140—141°. Dianilinderiv., $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Methylalkohol, F. 208°. Mit Phenylhydrazin liefert die Aldehydsäure Anhydro-2,4-dialdehydobenzoessäurediphenylhydrazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$, aus A., F. 264—266°. Mit p-Nitrophenylhydrazin entsteht aus der obigen Säure 4-Aldehydo-1,2-oxyphtalid-p-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, Sintern bei $205\text{--}210^\circ$, F. 221—223°, Wiedererstarren, zweiter F. 236—237°. Nach dem zweiten Wiedererstarren F. 180°. Werden Hydrazin u. Säure in Eg. zusammengebracht, so entsteht ein Acetylderiv. der obigen Verb., $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$, F. 235°. In Nitrobenzol entsteht analog ein Dinitroderiv. des Anhydrophenylhydrazons, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_6$, F. 295° (Zers.).

V. Pentachlor-2,4-dimethylbenzoylchloride. Die Chlorierung des 2,4-Dimethylbenzoylchlorides mit 5 Cl bei 220° wie oben ausgeführt, liefert ein Gemisch der chlorierten Säurechloride, Kp.₁₁ 191—192°. Aus diesem entsteht bei der Hydrolyse mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2-Aldehydoterephthalsäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4$, aus verd. HCl , F. 242°.

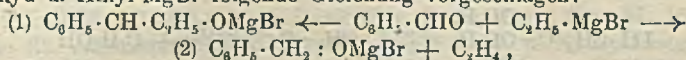
Die Verseifung mit 25% NaOH gibt 4-Carboxy-1,2-phthalid, aus A., F. 280° (s. o.). Die Aldehydosäure gibt mit Phenylhydrazin Anhydro-2-aldehydoterephthalsäurephenylhydrazon, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, aus A., F. 326—327°. Mit Hydroxylamin liefert die Säure 2-Aldehydoterephthalsäureoxim, $C_9H_7O_3N$, aus A., Zers. bei 136°, Wiedererstarren u. zweiter F. bei 242°. Der zweite F. kommt der Trimellitssäure, aus W., F. 248 bis 249° zu. Bei der obigen Hydrolyse des Säurechloridgemisches mit $Ca(OH)_2$ läßt sich ferner 4-Aldehydo-1,2-phthalsäurephenylhydrazon, $C_{15}H_{12}O_3N_2$, F. 174°, isolieren. Die Verb. scheidet sich aus W. als Monohydrat, F. 118°, aus. Erhitzen auf 115° liefert das entsprechende Phthalsäureanhydrid, $C_{10}H_6O_3$, F. 216—217°.

VI. 2,4-Di(trichlormethyl)benzoesäure. Die obige Chlorierung des 2,4-Dimethylbenzoylchlorides mit 6 Cl ausgeführt, liefert 2,4-Di(trichlormethyl)benzoylchlorid, $C_9H_3OCl_7$, Kp.₁₅ 192—196°. Daraus mit Ameisensäure 2,4-Di(trichlormethyl)benzoesäure, $C_9H_3O_2Cl_6$, aus Pae., F. 170—171°, Anilid, $C_{18}H_9ONCl_6$, aus A., F. 202 bis 203° (Zers.), Amid, $C_9H_5ONCl_6$, aus Bzl., F. 175—176°, Sintern bei 165°. Methyl-ester, $C_{10}H_5O_2Cl_6$, Kp.₁₅ 210°. Beim Erhitzen daraus 4-Trichlormethyl-1,2-phthalylchlorid, $C_9H_3O_2Cl_3$, Kp.₁₂ 186—187°. Dianilid, $C_{21}H_{11}O_3N_2Cl_3$, aus A., F. 220°. Die Verseifung des 2,4-Di(trichlormethyl)benzoylchlorides mit $Ca(OH)_2$ gibt Trimellitssäure, F. 226—227°, Ca-Salz $(C_6H_3O_3)_2Ca_3$, wl. in h., unl. in k. W. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2275—97. 1925. Oxford, Dyson Perrins Lab.) TAUBE.

N. Kishner, Über einige Eigentümlichkeiten der inaktiven Mandelsäure. Die gewöhnliche inakt. Mandelsäure schm. bei erster u. bei wiederholter Erhitzung bei 118°. Wird sie aber 5 Stdn. lang auf 130° erhitzt (allein oder mit W.), so schm. sie zwar nach Erkalten noch bei 118°, bei zweiter Erwärmung liegt aber der F. schon bei 105—106°. Impft man die so entstandene Schmelze mit normaler Säure, so wird sie fest u. schm. nunmehr bei 118°, aber der F. bei darauffolgender Erwärmung liegt wieder bei 105°. Zerreibt man die bei 105° erstarrte M., so schm. sie beim erstmaligen Erhitzen bei 118°, beim zweiten bei 105°. Eine Krystallisation der anormalen Säure aus Bzl. oder Ä. hebt die Anomalie nicht auf. Die n. sowie die anormale Säure bilden bei langsamer Krystallisation aus Bzl. rhomboedr. Krystallbenzolat $C_6H_5O_2 + C_6H_6$, das bei Trocknen sein Bzl. verliert, wobei in beiden Fällen die anormale Säure gebildet wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 15 bis 17. 1925. Moskau.) BIKERMAN.

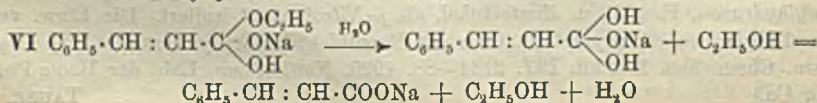
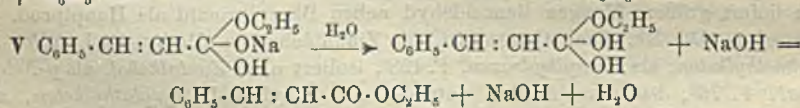
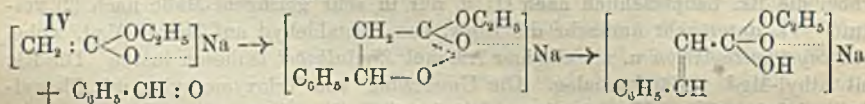
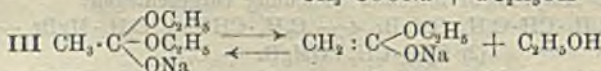
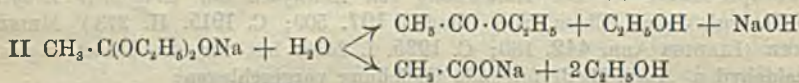
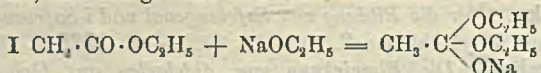
Kinzô Kafuku, Über die Bildung von Safroegenol und i-Safroegenol aus Safrol und i-Safrol. (Acta Phytochimica 2. 113—18. 1925. — C. 1926. I. 69.) R. SCHMIDT.

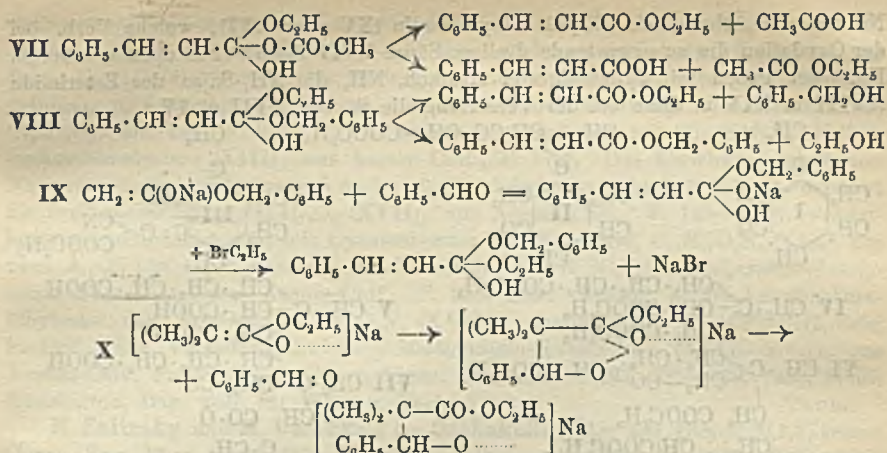
Joseph Marshall, Die Einwirkung von Aldehyden auf Grignards Reagens. III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 107. 509; C. 1915. II. 273.) MEISENHEIMER (LIEBIGS Ann. 442. 180; C. 1925. I. 2438) hat für die Umsetzung von Benzaldehyd u. Äthyl-MgBr folgende Gleichung vorgeschlagen:



wobei die Rk. hauptsächlich nach (1) u. nur in sehr geringem Maße nach (2) verläuft. Vf. untersucht nunmehr die Einw. von Zimtaldehyd auf Methyl-MgJ, wobei sich Styrylmethylketon u. als einziger Alkohol Zimtalkohol isolieren lassen. Die Rk. mit Äthyl-MgJ verläuft analog. Die Umsetzung von Trioxymethylen mit Phenyl-MgBr liefert größere Mengen Benzaldehyd neben Benzylbromid als Hauptprod. — Versuche. Die Rk. nach GRIGNARD mit Zimtaldehyd u. Methyl-MgJ führt zu Styrylmethylketon, als Phenylhydrazon, F. 158°, isoliert u. zu Zimtalkohol, als p-Nitrobenzoat, F. 76°, isoliert. Analog entsteht mit Äthyl-MgJ Styrylälthylketon, als Phenylhydrazon, F. 102°, u. Zimtalkohol, als p-Nitrobenzoat isoliert. Die Einw. von Phenyl-MgBr auf Trioxymethylen liefert Benzaldehyd, Benzylbromid u. Diphenyl. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2184—88. 1925. Nottingham, Lab. der Boots Pure Drug Co.) TAUBE.

Helmuth Scheibler und **Hermann Friese**, *Über den Reaktionsverlauf der Claisenschen Zimtsäureester-Synthese*. (Vgl. SCHEIBLER u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1191; C. 1925. II. 1028.) Um den Verlauf der Claisenschen Zimtsäureestersynthese (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 976 [1890]) aufzuklären, haben Vff. versucht, den Prozeß in zwei Phasen zu zerlegen, wobei die erste Phase der Rk. die B. des Enolats des Essigesters darstellt. Dies folgt aus der Tatsache, daß eine äth. Lsg. von K-Essigester (vgl. SCHEIBLER u. VOSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 398; C. 1920. I. 853) bei der Umsetzung mit Benzaldehyd keine Unterschiede in der Ausbeute zeigt, ob der Aldehyd zu der frischen Lsg. oder erst nach 24 Stdn. hinzugefügt wird, beziehungsweise ob Ester u. Aldehyd mit dem in Äther befindlichen Metall zur Rk. gebracht werden. Das Kondensationsprod. aus Na u. Essigester reagiert mit Benzaldehyd unter Zimtsäureesterb., nicht aber Na-Acetessigester. Wird während der Rk. der überschüssige Essigester abdestilliert u. durch neuen ersetzt, so wird bei Wiederholung der Operation auch der entstehende A. nahezu vollständig entfernt, es bleibt dann ein salzartiges Kondensationsprod. zurück, welches bei der Hydrolyse Zimtsäureester liefert. Die Synthese führt somit über ein Endprodukt der Kondensation, welches 1 Atom Na im Molekül gebunden enthält. Bei der Hydrolyse entstehen 82% Zimtsäureester, 14% zimtsaures Na (auf Benzaldehyd bezogen) u. Spuren von Essigsäure. Die B. größerer Mengen von Eg. wird durch das Abdestillieren des A. während der Rk. vermieden. Das zuerst entstehende Additionsprod. I aus 1 Mol. Essigester u. 1 Mol. Na-Äthylat erleidet hydrolytische Spaltung nach II, wobei Essigester u. Na-Acetat gebildet werden. Die Ausnützung für den Kondensationsprozeß erfolgt nach III, somit kann man durch kontinuierliches Entfernen des A. die Rk. nach III drängen. Das Additionsprod. I ist aber, entgegen früheren Anschauungen, für den eigentlichen Kondensationsprozeß nicht von wesentlicher Bedeutung. Die B. von Na-Äthylat I ist auf eine Red. des Esters durch den entweichenden H₂ zurückzuführen. Die Kondensation von Benzaldehyd u. Essigester verläuft demnach nach Gleichung IV u. das entstehende Kondensationsprod. liefert nach V 85,4% Zimtsäureester u. nach VI 14,6% zimtsaures Na. Das saure Na-Salz der Orthozimtsäure IV läßt sich mit Halogenacyl- u. Alkylverbb. umsetzen, so mit Acetylchlorid nach VII, wobei Zimtsäure u. Essigsäure, beziehungsweise ihre Ester entstehen. Mit Benzyljodid entsteht



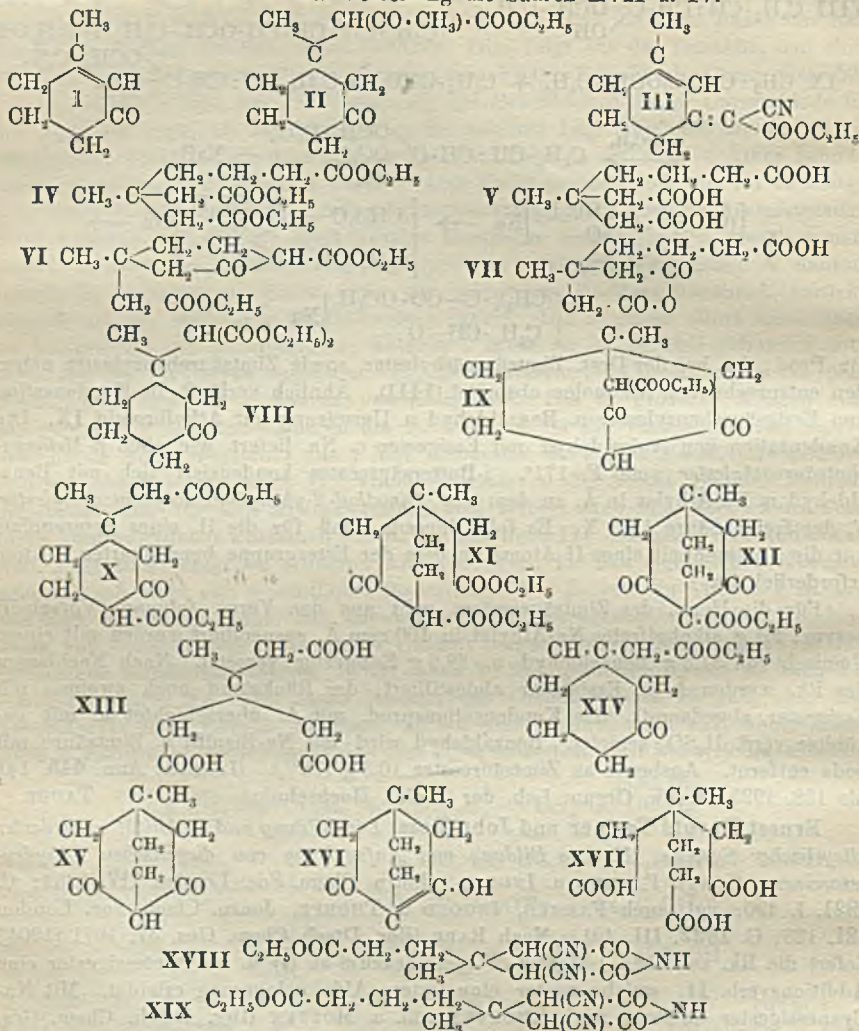


ein Prod., das bei der Dest. Zimtsäureäthylester, sowie Zimtsäurebenzylester neben den entsprechenden Alkoholen abspaltet (VIII). Ähnlich verläuft die Kondensation von Essigsäurebenzylester u. Benzaldehyd u. Umsetzung mit Äthylbromid IX. Die Kondensation von Anisaldehyd mit Essigester u. Na liefert wie oben *p*-Methoxyzimtsäureäthylester vom F. 171°. *i*-Buttersäureester kondensiert sich mit Benzaldehyd u. Na-Äthylat in Ä. zu dem *α,α'*-Dimethyl-*β*-phenylhydracrylsäureäthylester, F. der freien Säure 134° X. Es folgt hieraus, daß für die B. eines Esterenolats nur die Anwesenheit eines H-Atoms an dem der Estergruppe benachbarten C-Atom erforderlich ist.

Für die Herst. des Zimtsäureesters geht aus den Vers. folgende Vorschrift hervor: 5,1 g alkoholfreies Na-Äthylat in 100 ccm Ä. suspendiert werden mit einem Gemisch von 31,8 g Benzaldehyd u. 39,6 g Essigester versetzt. Nach Nachlassen der Rk. werden Ä. u. Essigester abdestilliert, der Rückstand noch zweimal mit Essigester abgedampft, das Kondensationsprod. mit Ä. überschichtet u. mit gekühlter verd. H₂SO₄ zersetzt. Benzaldehyd wird mit Na-Bisulfit u. Zimtsäure mit Soda entfernt. Ausbeute an Zimtsäureester 10,3 g (78%). (LIEBIGS Ann. 445. 141 bis 158. 1925. Berlin, Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) TAUBE.

Ernest Harold Farmer und John Ross, *Die Bildung und Stabilität assoziierter alicyclischer Systeme. II. Die Bildung und Aufspaltung von dicyclischen Dihydroresorcinen.* (I. vgl. FARMER u. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 117. 1362; C. 1921. I. 490; vgl. auch FARMER, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 123; C. 1922. III. 491.) Nach RABE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1671 [1904]) liefert die Rk. zwischen 1-Methyl-*A'*-cyclo-hexen-3-on (I) u. Na-Acetessigester eine Additionsverb. II, welche weiter eine innere Aldolumagerung erleidet. Mit Na-Cyanessigester entsteht nach KNOEVENAGEL u. MOTTEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4470 [1904]) Methyl-cyclo-hexenylidenessigester (III). Vf. untersuchen nunmehr die Einw. von Na-Malonsäureester auf I, welche Rk. bei 100° zu der Verb. IV führt. IV gibt mit Na den cycl. Ketoester VI, die freie Säure V ein Anhydrid VII. Wird die obige Kondensation bei Zimmertemp. ausgeführt, so lassen sich im Reaktionsgut weder die ursprüngliche Verb. VIII noch IV nachweisen, dagegen 50% der Theorie der Methyl-cyclo-hexanonessigsäure von VI, sowie das dicycl. 1,3-Diketon IX. Die Einw. von Na auf IV führt, wie oben ausgeführt, nur bis XI, ohne daß ein dicycl. Diketon XII entsteht, wahrscheinlich weil XI fast ausschließlich in der *cis*-Form auftritt. Die Oxydation von XI liefert in guten Ausbeuten *Methylmethantriessigsäure* (XIII). Der entcarboxylierte Ester XIV gibt mit

Na oder Na-Äthylat ein dieyel. Dihydrooecin (XV oder XVI), welche Verb. bei der Oxydation die zu erwartende dreibas. Säure XVII liefert. Die oben erwähnten Ketoester geben mit Cyanessigeste u. alkoh. NH_3 die NH_4 -Salze der Esterimide XVIII u. XIX u. diese bei der Verseifung die Säuren XVII u. IV.



1-Methyl- Δ^1 -cyclo-hexen-3-on I liefert mit Na-Malonsäureester bei 100° β -Methylpimelin- β -essigsäuretriäthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (IV), Kp.₁₈ 200° , daraus durch Verseifen mit 15% HCl β -Methylpimelin- β -essigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (V), aus Aceton-Chlf. u. Essigester, F. $123-124^\circ$. V gibt mit Acetylchlorid Anhydro- β -methylpimelin- β -essigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (VII), aus Bzl., F. 83° . Die obige Kondensation liefert bei Zimmertemp. 1-Methyl-cyclo-hexan-3-on-4-carbon-1-essigsäurediäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (VI), Kp.₁₈ 182° . Daraus mit alkoh.-wss. konz. HCl 1-Methyl-cyclo-hexan-3-on-1-essigsäure, Kp.₁₈ 196° , F. 37° . Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, aus Methylalkohol, F. 189° , Ag-Salz, Äthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Kp.₁₈ 147° , Semicarbazon des Esters, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$, aus A., F. $158-159^\circ$. Die obige Rk. liefert in Bzl. oder Toluol mit zerstäubtem Na ausgeführt 1-Methyl-

cyclo-hexan-3-on-4 carbon-1-essigsäureäthylester, $C_{11}H_{20}O_6$ (VI) (s. o.), Kp.₁₅ 182°, *Athan-1,2- γ -1,4-methyl-cyclo-hexan-3,5-dion-2-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_4$, aus PAe., F. 111° (die Konstitution ist wegen geringer Ausbeuten unter Vorbehalt angeführt), u. 1-Methyl-cyclo-hexan-3-on-4-carbonsäure-3-essigsäuremonoäthylester, $C_{12}H_{18}O_5$, aus Lg., F. 91°. VI liefert bei der Oxydation mit 3% KMnO₄ *Methylmethantriessigsäure* (XIII), aus Aceton-Chlf., F. 172°. Das Einwirkungsprod. von Na auf 1-Methyl-cyclo-hexan-3-on-1-essigsäureäthylester gibt mit KMnO₄ oxydiert die *dreibasische Säure*, $C_9H_{11}O_8$ (XVII), aus Aceton-Chlf., F. 148—149°. γ -Acetbuttersäureäthylester gibt mit Cyanessigester das *Esterimid*, $C_{11}H_{17}O_4N_3$ (XIX), aus verd. A., F. 138—139°, daraus durch Verseifung mit H₂SO₄ β -Methylpimelin- β -essigsäure (IV) (s. o.), aus Aceton-Chlf., F. 124—125°. Analog liefert Lävulinsäureäthylester das *Esterimid*, $C_{13}H_{15}O_4N_3$ (XVIII), aus verd. A., F. 169°, NH₄-Salz, F. 136°. Die Verseifung liefert β -Methyladipin- β -essigsäure (XVII) (s. o.), aus Aceton-Chlf., F. 148—149°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2358—69. 1925. South Kensington, Imp. Coll. für Wiss. u. Techn.)

TAUBE.

N. Zelinsky und M. Uschakow (= Ouchakoff), *Über das Bicyclo-[0,1,3]-hexan*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 67—71. 1925. — C. 1924. II. 835.) BIKERMAN.

Harold Gordon Rule und John Smith, *Optische Aktivität und Polarität substituierender Gruppen*. II. *Menthylester substituierter Essigsäuren*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1121; C. 1924. II. 641.) Unterss. der opt. Aktivität von Mentylestern der Säuren $CH_2 \cdot X \cdot COOH$ ($X = CN, COOH, OH, OCH_3, u. OC_2H_5$) bei Temp. von 20—95° u. 4 Wellenlängen u., wenn zugänglich, ohne Lösungsm., führen zu folgenden Resultaten. In allen Fällen lassen sich die Werte durch eine Drudesche Gleichung mit einem Gliede ausdrücken, die Dispersion ist demnach in allen Fällen n. u. einfach. Die Wrkg. der Substituenten auf die Drehung ist $CN > OH > OCH_3 > OC_2H_5 > COOH$. Die Werte für λ_0^D liegen zwischen 0,0238 u. 0,0316 für homogene Ester. Zieht man Verss. anderer Autoren hinzu, so erhält man eine Reihe der Wirksamkeit von Substituenten auf die Drehung wie folgt: $CN > Cl > Br > OH > OCH_3 > OC_2H_5 > CH_3 > COOH > H$, was sich annähernd mit der Reihe für den allgemeinen Polaritätseffekt (RULE u. PATERSON, Journ. Chem. Soc. London 125. 2155; C. 1925. I. 46), sowie der Reihe für den Einfluß auf die Acidität von substituierten Essigsäuren deckt (vgl. BETTI, Gazz. chim. ital. 53. 417; C. 1923. III. 1159). — Versuche. Methoxyacetylchlorid, Menthol u. Pyridin liefern in Bzl. *l*-Menthylmethoxyacetat, $C_{13}H_{21}O_3$, F. 18°, Kp.₁₀ 141°. *l*-Menthyläthoxyacetat, $C_{14}H_{23}O_3$, Kp.₁₈ 150°. Glykolsäure u. Menthol liefern geschmolzen mit HCl *l*-Menthylglykolat, $C_{12}H_{22}O_3$, aus PAe., F. 87,5°, l. in Bzl., ll. in Chlf. *l*-Menthylcyanoacetat, nach LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 85. 43 [1904]). Malonsäuredimenthylester liefert, mit Na-Äthylat vorsichtig verseift, *Malonsäuremono-l*-menthylester, $C_{15}H_{22}O_4$, aus Essigester, F. 58,5—59°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2188—94. 1925. Edinburgh, Univ. Chem. Abt.)

TAUBE.

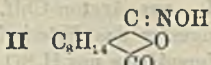
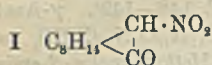
I. Mazurewitsch, *Darstellung der Thiosemicarbazone und der Semicarbazidsemicarbazone der cyclo-Hexenone und Untersuchung der Eigenschaften der letzteren*. Kurz. Ref. nach Mitt. über wissenschaftl.-techn. Arbeiten in der Republik 13. 97 vgl. C. 1925. II. 398. Nachzutragen ist: *d*-Carvon u. *Pulegon* liefern auch mit 2 Moll. salzsauren Semicarbazids bei Ggw. von Na-Acetat nur Semicarbazone. — Das Semicarbazon des Dibenzalacetons: F. 174—174,5°. — Thiosemicarbazon des 1-Methyl-cyclo-hexen-(1)-ons-(3): F. bei wiederholter Erwärmung 138—139,5°. — Die Einw. von HNO₃ auf Semicarbazid-semicarbazone wurde untersucht, um festzustellen, welches von den beiden Semicarbazidresten in saurer Lag. abgespalten wird; da keine Nitrosverb. entsteht, sondern gleich das freie Keton, so muß das an der Doppelbindung hängende Semicarbazidradikal abgespalten sein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 19—44. 1925. Kijew.)

BIKERMAN.

I. Mazurewitsch, *Darstellung von phenylcarbaminsäuren cyclo-Hexenonhydrazonen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 45—53. 1925. — C. 1924. II. 1463.) BIKERMAN.

I. Mazurewitsch, *Einwirkung aromatischer Amine auf Semicarbazidchlorhydrat*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 55—60. 1925. — C. 1924. II. 2581.) BIKERMAN.

G. B. Semeria und A. Pichetto, *Beitrag zur Kenntnis der Pseudosäuren*. Vff. untersuchen die physikal. Eigenschaften von 2 strukturisomeren Pseudosäuren: Nitrocampher (I) u. Camphoryloxim, (Oxim des Camphersäureanhydrids) (II).



I wurde nach den Angaben von LOWRY (Journ. Chem. Soc. London 73. 995 [1898]), aber von Bromcampher ausgehend, dargestellt,

F. 103—104°, aus A. — Na-Salz, aus I u. wasserfreiem Na₂CO₃ in alkoh. Lsg., weiße Nadeln aus A. — II wurde aus 15 g Camphersäureanhydrid u. 2,7 g freiem NH₂OH in methylalkoh. Lsg. durch Erhitzen auf 40—50° (24 Std.), Zusatz von 2 g Na (in A. gel.), Eindampfen zur Trockne, Ansäuern mit verd. HCl u. Extraktion mit Ä. dargestellt, weiße Nadeln aus Ä. + PAe., F. 223°. — Na-Salz, C₁₀H₁₄O₃NNa, weiße Nadeln aus A. — Die Schwankungen der Leitfähigkeit von II, seinem Na-Salz u. I mit der Temp. zeigen den Pseudosäurecharakter von I u. II. Bei den Temp. 25—30—35° steigt die Leitfähigkeit des Na-Salzes von II mit der Verdünnung schneller als die des Na-Salzes von I; dagegen liegen die Verhältnisse bei den Temp. 40—45—50° umgekehrt. — Bei der Neutralisation verhalten sich I u. II ebenfalls wie Pseudosäuren; bei I ist das Gleichgewicht in kürzerer Zeit erreicht als bei II. — Die refraktometr. Daten der Na-Salze von I u. II führen zu nahe beieinander liegenden Daten für die Mol.-Refr.; der geringe Unterschied kann der verschiedenen Struktur zugeschrieben werden. Na-Salz von I: Mol.-Refr. = 62,98, Na-Salz von II: Mol.-Refr. = 62,26. Die Differenz zwischen der Mol.-Refr. von II (60,55) u. seinem Na-Salz beträgt ca. 1,7 (Regel von MÜLLER); unter Zugrundelegung dieser Differenz ergibt sich die Mol.-Refr. von I zu 61,28. (Gazz. chim. ital. 55. 679—87. Atti R. Acad. Scienze Torino 60. 599—608. 1925. Turin, Univ.)

ZANDER.

Henry Burgess und Charles Stanley Gibson, *l-Campher-10-sulfonsäure aus synthetischem Campher*. Von verschiedenen untersuchten Alkaloiden erwiesen sich Strychnin u. Brucin am geeignetsten zur Spaltung der aus synthet. Campher erhaltenen *rac. Campher-10-sulfonsäure*; die Löslichkeit der Salze der akt. Formen der Säure in 100 g W. bei 8,5° betragen: Brucin-d-Säure (F. 276—278° unter Zers.) 1,783, Brucin-l-säure (F. 251—253°) 5,904, Strychnin-d-säure (F. 275—278°) 3,205, Strychnin-l-säure 3,053. Beim Neutralisieren der *rac. Säure* mit 1/2 Äquivalent Brucin u. 1/2 Äquivalent NH₃ schied sich das Brucinsalz der d-Säure zu 87% aus u. war nach zwei Umkrystallisationen aus W. opt. rein. Die aus der Mutterlauge erhaltene Säure wurde dann mit genügend Strychnin (um den berechneten Betrag l-Säure zu neutralisieren) u. so viel NH₃ behandelt, um die noch vorhandene d-Säure zu neutralisieren. Das ausgeschiedene Strychninsalz der l-Säure zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus W. konstante Drehung, die jedoch geringer als die von reinem, aus Strychnin u. l-Säure dargestelltem Salz war; offenbar lag hier ein Gemisch der Strychninsalze beider akt. Säuren vor, die durch Krystallisation aus W. nicht weiter getrennt werden konnten. Vollständige Befreiung der l-Säure von der beigemengten d-Säure gelang dagegen durch fünfmalige Krystallisation der freien Säure aus Essigester. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 496—98. 1925. London, Guy's Hospital Med. School.)

ZANDER.

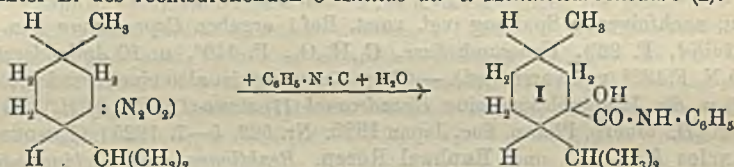
Mario Passerini, *Polarimetrische Untersuchungen über die Gemische von optisch-aktiven organischen Säuren mit Aldehyden oder Ketonen*. Wie schon früher (Gazz. chim. ital. 54. 672; C. 1925. I. 66) auf physikal.-chem. Wege bewiesen wurde,

bilden organ. Säuren mit Aldehyden bezw. Ketonen labile Additionsprodd. nach Art der Cyanhydrine u. Bisulfitanlagerungsprodd.:



Eine neue Bestätigung ergibt jetzt die Unters. der Drehungsvermögen von opt.-akt. Säuren in Ggw. von Aldehyden u. Ketonen. Zur Unters. gelangten: *Weinstäure* in Ggw. von Aceton u. Methyläthylketon, *Chininsäure* in Ggw. von Aceton, Acetaldehyd, Acetessigester u. Propionaldehyd, *Camphocarbonsäure* in Ggw. von Propionaldehyd u. Acetessigester, sowie *Mandelsäure* in Ggw. von Acetaldehyd. — Auch bei einem Überschuß von Aldehyd oder Keton erfolgt keine quantitative B. des Additionsprod., sondern es stellen sich Gleichgewichte in der oben angegebenen Gleichung ein. — Die Drehungsvermögen des *l*-Menthons u. des *Camphers* werden durch Essigsäure nicht beeinflusst. Diese beiden Ketone nehmen anscheinend eine Sonderstellung ein, da sie auch nicht auf direktem Wege (+ HCN) in ihre Cyanhydrine überführbar sind. (Gazz. chim. ital. 55. 726—29. 1925. Florenz, Univ.) ZAND.

Mario Passerini, *Über die i-Nitrile*. XIII. *Reaktion des Phenyl-i-nitrils mit Pernitrosomenthon*. (XII. vgl. S. 659.) *l*-Pernitrosomenthon reagiert mit *Phenyl-i-nitril* unter B. des rechtsdrehenden δ -*Anilids der α -Mentholcarbonsäure* (I):



Daneben entsteht eine isomere Verb. Gegen hydrolysierende Mittel ist I sehr beständig; die nur schwer durchzuführende Hydrolyse ergibt die freie α -*Mentholcarbonsäure*. Durch Oxydation wird I in *l*-*Menthon* übergeführt.

Versuchsteil. δ -*Anilid der α -Mentholcarbonsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ (I), aus *l*-Pernitrosomenthon u. *Phenyl-i-nitril* in äth. Lsg. (8—10 Tage stehen lassen), lange, farblose Nadeln aus A., F. 166—168°, $[\alpha]_D^{20} = +62,62^\circ$. — *Isomere Verb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$, Nebenprod. der vorigen Rk., F. 134—136°, aus A. — α -*Mentholcarbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$, aus dem Anilid durch 80—90-std. Erhitzen in konz. alkoh. KOH auf 120—130° (Einschlußrohr), farblose Nadeln, aus alkal. Lsg. durch Säure gefällt, F. 112—113°. — *l*-*Menthon*, aus I durch Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, als Oxim (F. 58°) u. Semicarbazon (F. 184°) identifiziert. (Gazz. chim. ital. 55. 721—26. 1925. Florenz, Univ.) ZANDER.

Y. Asahina und M. Akasu, *Über die Konstitution der Convolvulinolsäure*. Über die *Convolvulinolsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_8$, das Aglykon des Convolvulins aus Jalapenharz, gehen die Literaturangaben auseinander. TAVERNE erhielt aus ihr mit HJ u. P eine Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (F. 48°), die mit *n*-Pentadecylsäure nicht ident. sein soll, mit HNO_3 eine mit *Sebacinsäure* isomere Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (F. 116°) u. eine Säure, die er auf Grund der Löslichkeit des Ag-Salzes für *Methyläthyllessigsäure* hielt. HOEHNEL erhielt bei der Oxydation offenbar dieselben Säuren, doch sah er erstere (F. 108°) für ident. mit *Ipomsäure* an. — Vf. haben aus Jalapenharz Convolvulin isoliert, dieses mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zur Convolvulinolsäure (Glykosidsäure) verseift u. letztere mit 1%ig. H_2SO_4 bei höchstens 90° gespalten, die rohe Convolvulinolsäure mehrmals aus verd. A. umkrystallisiert. Krystallin. Pulver, F. 50°, stimmend auf $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_8$. — Mit HJ (D. 1,7) u. P (Rohr, 90°) entsteht eine J-haltige Säure, welche nach Red. mit Zn u. HCl J-frei ist u. aus verd. A. ein krystallin. Pulver, F. 49,5°, bildet, ident. mit *n*-*Pentadecylsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2$. *Anilid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{ON}$, Blättchen, F. 78°. Daraus folgt, daß in der Convolvulinolsäure eine unverzweigte C-Kette vorliegt. — Oxydation mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in schwach w. Eg. liefert die *Ketosäure* $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_8$, krystallin. Pulver, F. 59—60°. Ihr öliges Oxim wird von w. konz. H_2SO_4 ungelagert, das krystallin. Prod. mit 48%ig. HBr (Rohr, 170°) gespalten. Aus der sauren Fl.

scheidet sich *Undecandisäure*, $\text{CO}_2\text{H}\cdot[\text{CH}_2]_{10}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 110—111°, ab. Die Mutterlauge liefert nach Neutralisieren *10-Aminodecansäure*, $\text{NH}_2\cdot[\text{CH}_2]_{10}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 188° (vgl. nachst. Ref.). — Obige Ketosäure ist also eine *Pentadecanon-(11)-säure-(1)* u. die Convolvulinolensäure eine *Pentadecanol-(11)-säure-(1)*, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_{11}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_{10}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 523. 1—4. 1925.) LINDENBAUM.

Y. Asahina und **J. Yaoi**, *Über die Konstitution der Jalapinolsäure*. Der *Jalapinolsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$, dem Aglykon des falschen Jalapenharzes, hat KROMER die Formel $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_{10}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ erteilt, weil er mit HJ u. P eine Hexadecylsäure (F. 65—66°), offenbar nicht ident. mit Palmitinsäure, u. mit KMnO_4 Sebacinsäure, ein Isomeres derselben u. Methyläthyllessigsäure (auf Grund der Löslichkeit des Ag-Salzes) erhalten haben will. — Vf. hat die Jalapinolsäure aus dem Scammoniumharz über die Jalapinsäure (Glykosidsäure) in der gleichen Weise isoliert, wie im vorst. Ref. beschrieben. Die über das Na-Salz gereinigte Säure bildet Krystalle, F. 63,5°, der Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$. — Mit HJ (D. 1,9) u. P (Rohr, 100°, 20 Stdn.) entsteht nach Red. des Rohprod. mit Zn-Staub u. HCl eine Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, Blättchen aus verd. A., F. 61,5°, ident. mit *Palmitinsäure*. — Oxydation mit CrO_3 in schwach w. Eg. liefert die *Ketosäure* $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$, krystallin. Pulver, F. 74,5°. Umlagerung des Oxims u. nachfolgende Spaltung (vgl. vorst. Ref.) ergeben *Capronsäure* (Kp. gegen 200°; *Anilid*, F. 96°), *Undecandisäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 110°, u. *10-Aminodecansäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, F. 185° (vgl. vorst. Ref.). — Obige Ketosäure ist also eine *Hexadecanon-(11)-säure-(1)* u. die Jalapinolsäure eine *Hexadecanol-(11)-säure-(1)*, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_{11}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_{10}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 523. 5—7. 1925.) LINDENBAUM.

Charles A. Kraus und **Raphael Rosen**, *Reaktionen von Verbindungen des Triphenylmethyls und des Triphenylsilicyls in flüssigem Ammoniak*. (Vgl. S. 345.) Die Alkalimetallderiv. des Triphenylmethyls sind Salze. Lsgg. von *Triphenylmethylnatrium* u. *Triphenylmethylkalium* in fl. NH_3 zeigen bei den Konz. 0,05-n. u. 0,08-n. die äquivalenten Leitfähigkeiten 64 u. 32. — Bei der Einw. von *Sauerstoff* auf *Triphenylmethylnatrium* u. *-kalium* in fl. NH_3 fällt das Reaktionsprod. aus, die rote Farbe der Salze verschwindet. Bei Erwärmung auf Zimmertemp. erhält man *Alkaliperoxyd* u. eine in Ä. mit gelblicher Farbe l. Verb., aus deren Lsg. nach einiger Zeit *Triphenylmethylperoxyd* (F. 178° unter Orangefärbung, l. in CS_2 , unl. in Bzl., W.) auskrystallisiert. Diese Verbb. sind nicht die primären Oxydationsprodd. — *Triphenylmethan* löst sich bei Einw. von *Kaliumamid* in fl. NH_3 unter B. einer roten Lsg. nach: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} + \text{KNH}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CK} + \text{NH}_3$. Die Lsgg. enthalten kein freies Triphenylmethan. — *Triphenylmethylkalium* krystallisiert aus fl. NH_3 ohne Lösungsm., *Triphenylmethylnatrium* bei der Temp. des fl. NH_3 mit 1 NH_3 . Die Verb. geht bei höherer Temp. in Triphenylmethan u. NaNH_2 über. — Triphenylmethylkalium gibt mit NH_3 bei 100° $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ u. KNH_2 . — Mit Calcium entsteht ein stickstoffhaltiges Prod., das annähernd 2 NH_3 auf 1 Ca enthält. — Die Rk. zwischen Triphenylmethan u. den Alkaliamiden ist umkehrbar. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ gibt in reinem fl. NH_3 oder bei Ggw. von Säuren farblose Lsgg., während selbst bei tiefen Temp. bei Ggw. löslicher Basen die tiefrote Farbe des Alkalisalzes auftritt. Mit *Sauerstoff* verschwindet die Farbe. — Die Lsgg. von *Triphenylmethylhalogeniden* in fl. NH_3 leiten Elektrizität beträchtlich. — *Verb. von Triphenylmethylchlorid mit Pyridin*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Weiß, krystallin, F. 173—174°; ll. in h. A. u. Pyridin, unl. in CS_2 , Bzl. — *Verb. mit Anilin*, weiß, F. 189—190°, l. in Pyridin, unl. in Ä., PAe., Bzl., CS_2 . — Die Einw. von NH_3 auf *Triphenylmethylchlorid* in absol. Ä. liefert Ammoniumchlorid u. *Triphenylmethylamin*, F. 103°. — Fl. NH_3 bewirkt geringe Hydrolyse, bei Zusatz von K wird Wasserstoff entwickelt. — Wird NH_4Cl zu einer Lsg. von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{NH}_2$ in fl. NH_3 zugesetzt u. K zugefügt, so entsteht $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CK}$. — Triphenylmethylamin reagiert nicht mit KNH_2 ; mit K in fl. NH_3 entstehen KNH_2 u. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CK}$. — *Triphenylsilicylchlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClSi}$. Aus Triphenyl-

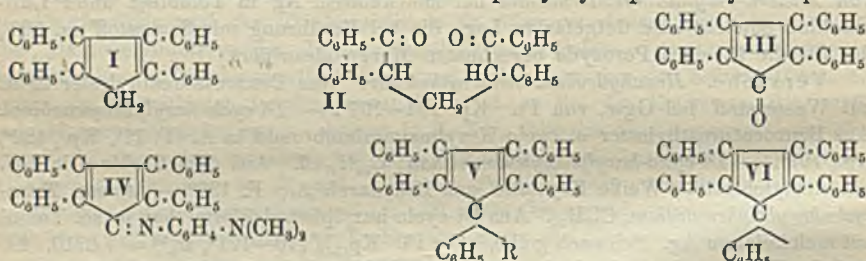
silicium in absol. Ä. mit HCl-Gas. Krystalle aus PAe. Leitfähigkeit in geschm. Zustand $2,2 \times 10^{-6}$ reziproke Ohm. *Triphenylsilicylanin*, $C_{18}H_{17}NSi$. Aus Triphenylsilicylchlorid in fl. NH_3 mit Na. Farblos, F. 55–56°; l. in PAe. — Bei Einw. von überschüssigem Na auf $(C_6H_5)_3SiCl$ tritt offenbar Spaltung der C_6H_5 -Si-Bindung ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2739–48. 1925. Providence [Rhode Island], BROWN-Univ.) OSTERTAG.

A. E. Gray und C. S. Marvel, *Die Stabilität von hexasubstituierten Äthanen*. Symm. Tetraphenyldicyclohexyläthan ist genügend dissoziiert, um ein Peroxyd zu bilden (vgl. ZIEGLER u. SCHNELL, LIEBIGS Ann. 437. 252; C. 1924. II. 328). Dagegen ist *symm. Tetra-cyclo-hexyldiphenyläthan* sehr beständig; es kann an der Luft bis 330° erhitzt werden, ohne ein Peroxyd zu bilden. Diese Beständigkeit beweist, daß Gewicht u. Größe der an die C-Atome des Äthans gebundenen Gruppen von geringerer Bedeutung sind als der Grad ihrer Ungesättigtheit. — Alle bisher bekannten freien Radikale enthalten wenigstens 2 Arylgruppen am dreiwertigen Kohlenstoff. Wenn die Existenz von freien Radikalen weitgehend vom ungesätt. Charakter der am „dreiwertigen“ C gebundenen Gruppen abhängt, sollte es möglich sein, mit ungesätt. aliph. Gruppen substituierte Äthane darzustellen, die einige der Eigenschaften der freien Radikale zeigen müßten. — Aus der Elektronenverteilung im Benzolkern u. in aliph. Verbb. mit dreifacher Bindung schließen die Vff., daß ein mit 6 Gruppen R·C=C— substituiertes Äthan dieselbe Elektronenverteilung aufweist wie z. B. Tetraphenyldi-cyclo-hexyläthan. Sie versuchten deshalb die Darst. des *Hexa-tert.-butyläthinylläthans*, $[(CH_3)_3C \cdot C \cdot C]_2C \cdot C[C \cdot C \cdot C(CH_3)_3]$. Beim Erhitzen von *Tri-tert.-butyläthinyllormethan* mit molekularem Ag in Toluollsg. unter Luftabschl. entsteht eine tiefgefärbte Lsg., die bei Berührung mit Sauerstoff ca. 50% der für die B. eines Peroxyds berechneten Menge absorbiert.

Versuche. *Hexahydrobenzoesäureäthylester*. Aus Benzoesäureäthylester in A. mit Wasserstoff bei Ggw. von Pt. Kp. 194–197°. — *Di-cyclo-hexylphenylcarbinol*. Aus Benzoesäureäthylester u. cyclo-Hexylmagnesiumbromid in Ä. F. 77°, Kp. 182°, Kp. 2 192°. — *Di-cyclo-hexylphenylchlorormethan*, $C_{19}H_{17}Cl$. Aus dem Carbinol in Bzl. mit Acetylchlorid. Weiße Krystalle aus Bzl. durch A.; F. 122°. — *symm. Tetra-cyclo-hexyldiphenyläthan*, $C_{24}H_{24}$. Aus Di-cyclo-hexylphenylchlorormethan in sd. Toluol mit molekularem Ag. Schwach gelbe, zähe Fl. Kp. 175 170–171°, $n_D^{25} = 1,6710$. Ll. in Bzl., Toluol, wl. in absol. A. Erstarrt bei 0° nicht. Absorbiert bei Ggw. von Pt keinen Wasserstoff. Bleibt beim Erhitzen auf 330° an der Luft unverändert. — Aus *cyclo-Hexylmagnesiumbromid* u. *Hexahydrobenzoesäureäthylester* entstehen *cyclo-Hexen*, *cyclo-Hexylbromid* u. *Di-cyclo-hexylcarbinol*, $C_{12}H_{14}O$, Kp. 130–133° (unrein). — *tert. Butylacetylen*. Bei der Darst. wurden die von IVITZKY (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 357; C. 1924. I. 2580) angegebenen Ausbeuten nicht erreicht. — *Tri-tert.-butyläthinyllcarbinol*. Aus tert. Butylacetylen in Ä. mit Na oder mit schlechterer Ausbeute mit Äthylmagnesiumbromid u. Chlorkohlensäureäthylester. F. 100°. — *Tri-tert.-butyläthinyllchlorormethan*, $C_{19}H_{17}Cl$. Aus dem Carbinol in Toluol mit PCl_3 . Weiße Krystalle (aus A.-Ä. beim Verdunsten des Ä.), F. 171°. Sehr unbeständig, wird nach einigen Tagen gelb oder rot, auch im Dunkeln; A. oder Feuchtigkeit beschleunigt die Umwandlung. Gibt beim Erhitzen in Toluollsg. eine gelbe, krystalline, Cl enthaltende Verb.; F. 210–220°. — Reagiert bei gewöhnlicher Temp. nicht mit molekularem Silber, Hg, Na, K-Na-Legierung, Zn, Mg. — Beim Erhitzen der Toluollsg. mit molekularem Silber im Dampfbad entsteht eine Sauerstoff absorbierende Lsg., außerdem die oben erwähnte gelbe Verb. u. zähe Massen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2796–802. 1925. Urbana [Ill.], Univ.) OSTERTAG.

K. Ziegler und B. Schnell, *Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs*. III. Über das *Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl*. (II. vgl. LIEBIGS Ann. 437. 227; C. 1924. II. 328.) Das *2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentadien-(2,4)* (I) läßt sich aus dem Desoxy-

benzoin über das Methylen-bis-desoxybenzoin (II) leicht in guter Ausbeute herstellen. Die Einführung des fünften Phenylrestes gelingt, indem I in das entsprechende Tetraphenyl-cyclo-pentadienon III über das Kondensationsprod. von I mit p-Nitrosodimethylanilin IV, das p-Dimethylamidoanil des gesuchten Ketons, übergeführt wird. Mineralsäuren verseifen zu p-Amidodimethylanilin u. *Tetraphenyl-cyclo-pentadienon* (III). Mit Phenyl-MgBr liefert das Keton leicht *Pentaphenyl-cyclo-pentadienol* (V, R = OH), u. aus diesem läßt sich mit HCl oder HBr leicht das gesuchte *1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1-chlor-(brom)-cyclopentadien* (V, R = Cl, Br) herstellen. Das cyclo-Pentadienol zeigt in konz. H₂SO₄ Halochromie. Eine Messung der Basizität gelingt nicht, indem die Lsgg. der cyclo-Pentadienderivv. mit Säuren eine amorphe, wl. Substanz, wahrscheinlich *Bis-(pentaphenyl-cyclo-pentadienyl)-äther* ausscheiden. Die angeführten Halogenverb. entwickeln mit konz. H₂SO₄ in der Kälte, im Gegensatz zu Triphenylmethylhalogenderivv. keinen Halogenwasserstoff. Die Einw. von Zn in Essigester, besser jedoch in Eg. auf (V, R = Cl) liefert *1,2,3,4,5-Pentaphenyl-cyclo-pentadien* (V, R = H), welche Verb. auch aus Benzamaron erhalten werden kann. (Die Red. in Essigester tritt auch bei sehr sorgfältigem Trocknen des Lösungsm. ein.) *Pentaphenylbrom-cyclo-pentadien* liefert mit molekularem Ag in Bzl. das *Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl* (VI), als echtes, freies Radikal von violetter Farbe. Mit Br entsteht das Bromid zurück, gegen O₂ ist das Radikal außerordentlich empfindlich. Aus den Verss. erhellt, daß die Parallelität des bas. Charakters der Carbinole u. der Dissoziationsfähigkeit der entsprechenden Äthane sich nicht aufrecht erhalten läßt, indem dem schwach bas. *Pentaphenyl-cyclo-pentadienol* das vollkommen monomolekulare *Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl* entspricht.

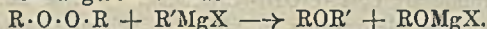


Desoxybenzoin kondensiert sich mit Formaldehyd in alkoh. KOH zu *Methylen-bis-desoxybenzoin*, u. dieses liefert mit Zn in Eg. reduziert *2,3,4,5-Tetraphenyl-3,4-dioxy-cyclo-pentan*. Mit H₂SO₄ in Eg. spaltet sich W. ab u. es entsteht *Tetraphenyl-cyclo-pentadien* (I). I u. p-Nitrosodimethylanilin kondensieren sich mit Na-Äthylat in Bzl. zu dem p-Dimethylamidoanil des *Tetraphenyl-cyclo-pentadienons*, C₃₇H₃₀N₂ (IV), aus Bzl. + Bzn., schwarze Nadelchen vom F. 224—226°, in Lsg. violett. Mit HCl gekocht entsteht aus IV *2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentadien-(2,4)-on-(I)*, C₂₀H₂₀O (III), aus Xylol schwarzviolette Blättchen vom F. 217—218°. (Man kann auch auf die Isolierung des Anils verzichten u. direkt die benzol. Lsg. mit HCl behandeln.) III liefert mit Phenyl-MgBr *1,2,3,4,5-Pentaphenyl-cyclo-pentadien-(2,4)-ol-(I)*, C₃₅H₂₆O (V, R = OH), aus Eg. oder Schwerözn. farblose Krystalle vom F. 175—176°. Mit HCl entsteht aus V in Eg. *1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclo-pentadien-(2,4)*, C₃₅H₂₅Cl (V, R = Cl), aus Eg., F. 167°. Analog *1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1-brom-cyclo-pentadien-(2,4)*, C₃₅H₂₅Br (V, R = Br), aus Bzl. oder Xylol durch Füllen mit PAc., F. 188—189°. Benzamaron liefert mit Zn in Eg. 3 Tage erhitzt *1,2,3,4,5-Pentaphenyl-3,4-dioxy-cyclo-pentan*, C₃₅H₃₀O₂, aus Eg., F. 241°, mit H₂SO₄ in Eg. tritt W.-Abspaltung ein u. es entsteht *Pentaphenyl-cyclo-pentadien*, C₂₅H₂₀, aus Bzl. + Methylalkohol, F. 250°. Die Verb. entsteht auch aus den oben angeführten Halogenderivv. mit Zn in Eg. *Pentaphenylbrom-cyclo-pentadien* liefert in Bzl. mit mole-

kularem Ag in einer besonderen Apparatur unter Luftausschluß 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-cyclo-pentadien-(2,4)-yl-(I), $C_{35}H_{35}$ (VI). Unter Luftabschluß, F. 260°. Bei der O_2 -Absorption folgt auf eine Periode der schnellen O_2 -Aufnahme, die dem Radikale selbst zukommt, eine schlecht zu verfolgende, langsame Weiteroxydation des Peroxyds. (LIEBIGS Ann. 445. 266—82. 1925. Marburg u. Frankfurt, Univv.) TAUBE.

A. Tschitschibabin und A. Schesler, *Über einige Halogenderivate des Diphenylmethans*. Es wurden folgende Verb. dargestellt: *p*-Chlordiphenylcarbinol, $C_{13}H_{11}OCl$, aus Phenylmagnesiumbromid u. *p*-Chlorbenzaldehyd in Ä., nadelige Krystalle (aus Lg.), F. 61°, sll. in Ä., Bzl., ll. in A., Eg., wl. in Lg. u. PAe., l. in H_2SO_4 mit Orangefärbung. — *p*-Chlordiphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, aus der vorangehenden Verb. durch 3 Min. langes Kochen mit mit HJ gesätt. Eg. u. Eingießen des Reaktionsprod. in verd. $NaHSO_3$ -Lsg., weiße Krystalle, F. 7,5°, Kp.₁₁ 160°. D.⁰ 1,1408, D.²⁰ 1,1247. — *o*-Chlordiphenylcarbinol, aus C_6H_5MgBr u. *o*-Chlorbenzaldehyd in Ä., nadelige Krystalle (aus Lg.), F. 65—65,5°, ist im allgemeinen etwas weniger l. als die *p*-Chlorverb. — *o*-Chlordiphenylmethan, B. wie von *p*-Verb., F. 13,2°, Kp.₁₀ 164,5°, D.⁰ 1,1530, D.^{17,3} 1,1385. — *m*-Chlordiphenylcarbinol, B. wie oben, Krystalle (aus Hexan), F. 38°, ll. in A., Ä., Bzl., l. in Bzn., Lg., l. in H_2SO_4 mit Orangefärbung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 149—52. 1925. Moskau, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

Henry Gilman und Chester E. Adams, *Die Reaktion zwischen organischen Peroxyden und Organomagnesiumhalogeniden*. Organ. Peroxyde reagieren mit Grignards Reagenz im allgemeinen nach:



Anorgan. Peroxyde geben mit C_6H_5MgBr Phenol in geringerer Menge, als dieses bei Einw. von freiem Sauerstoff entsteht. — *Dibenzoylperoxyd* u. *Phenylmagnesiumbromid*. Äquivalente Mengen reagieren im Sinn der erwähnten Gleichung; es entstehen *Benzoesäurephenylester* u. *Benzoesäure* bezw. *Brommagnesiumbenzoat*, $C_6H_5 \cdot CO_2MgBr$. Aus 2 Moll. C_6H_5MgBr u. 1 Mol. *Dibenzoylperoxyd* entsteht ebenfalls *Benzoesäurephenylester*, der mit C_6H_5MgBr teilweise weiter reagiert unter B. von *Triphenylcarbinol* u. vielleicht *Benzophenon*. *Triphenylcarbinol* entsteht aus 4 Moll. C_6H_5Br u. 1 Mol. *Dibenzoylperoxyd* in 50% Ausbeute. Nebenher entsteht immer ziemlich viel *Phenol*. — *Dibenzoylperoxyd* gibt mit *Äthylmagnesiumbromid* *Benzoesäureäthylester*, mit 5 Moll. *n*-Butylmagnesiumbromid *Di-n-butylphenylcarbinol* (dickes farbloses Öl, Kp.₇ 125—126°, D.²¹ 0,9319, $n_D^{21} = 1,4824$; zum Vergleich auch aus *Benzoesäureäthylester* u. C_6H_5MgBr), mit 5 Moll. *Benzylmagnesiumchlorid* *Dibenzylphenylcarbinol*, F. 84—85°.

Succinperoxyd reagiert nicht mit C_6H_5MgBr , wahrscheinlich, weil unl. Beim Kochen der Lsg. in Ä. entstehen lange Nadeln, F. 90—94°, l. in Alkali (*Bernsteinsäuremonophenylester*?). Eine Lsg. in Ä. u. Anisol zers. sich bei 95°; es entsteht ein Prod. vom F. 199° (aus Aceton) (*Tetraphenylbutadien*?) bei 110—120° erfolgt heftige Explosion. — *Triacetonperoxyd* gibt mit C_6H_5MgBr *Phenol* u. *Dimethylphenylcarbinol*. — *Diäthylperoxyd* reagiert in abweichender Weise; mit C_6H_5MgBr entstehen *Phenetol* u. *Diphenyl*. — Das Ätherperoxyd, $CH_3 \cdot CH(O \cdot OH) \cdot OC_2H_5$, gibt sekundäre Alkohole. — *Triphenylmethylperoxyd* reagiert nicht mit C_6H_5MgBr ; es lagert sich bei höherer Temp. in *Tetraphenylldiphenoxyäthan* um. — Die mit C_6H_5MgBr reagierenden Peroxyde geben hierbei Chemiluminescenz. — Mit Rücksicht auf die B. von Diphenyl aus *Diäthylperoxyd* wird diesem die Formel $C_2H_5 \cdot O \cdot O \cdot C_2H_5$ zugeschrieben, welche die Analogie zu Azobenzol (vgl. GILMAN u. PICKENS, S. 359) zum Ausdruck bringen soll. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2816—21. 1925. Ames [Io.], Iowa State Coll.) OSTERTAG.

W. R. Orndorff, R. C. Gibbs und S. Alice Mc Nulty, *Die Absorptionsspektren des Benzaurins*. Benzaurin, $O : C_6H_4 : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, gibt in absol. A. eine

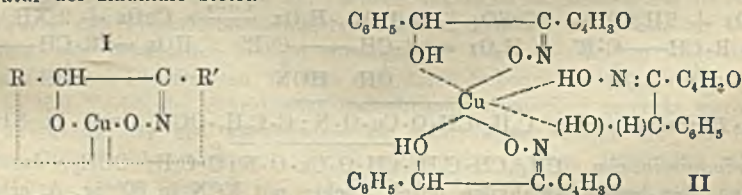
gelborange Lsg. mit Absorption bei den Frequenzen 2300, 2913, 3526, 3630. Die Lsg. verblaßt in 10 Tagen zu einem hellen Gelb; das Absorptionsspektrum (Abs.-Sp.) weist dieselben Banden auf, aber bedeutend schwächer. Beim Erwärmen kehrt die ursprüngliche Gelborangefärbung zurück, verblaßt aber rasch wieder. Die frische Lsg. enthält das chinoide Hydrat $(HO)_2C_6H_4 : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4OH$, die verblaßte gelbe Lsg. eine große Menge des farblosen Carbinols $C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$; beim Erhitzen wird das chinoide Hydrat zurückgebildet. — Auf Zusatz von 155 Mol HCl auf 1 Mol Benzaurin wird ein Abs.-Sp. 1985, 2490, 3520, 3626, 3760 erhalten; bei weiterem Zusatz von HCl (17400 Mol auf 1 Mol Benzaurin) entsteht das Abs.-Sp. 1985, 2500, ca. 3450, 3760. Diese Veränderungen sind auf die B. von Benzaurinhydrochlorid zurückzuführen. Die mit 17400 Mol HCl versetzte Lsg. wird nach einer Woche farblos u. zeigt Abs.-Sp. 3308, 3463, 3549, 3693, 3788, sehr ähnlich dem Abs.-Sp. des Di-p-oxytriphenylmethans $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$: 3465, 3571, 3695, 3782, 3877. Diese Veränderung ist auf die Red. des Benzaurins durch die alkoh. HCl zurückzuführen (vgl. KAUFMANN u. PANNWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 766; C. 1912. I. 1459). — Benzaurin in 93%ig. H_2SO_4 : 2112, 2437, 3430, 3507 (?), 3910; das Abs.-Sp. entspricht der B. von Benzaurinsulfat. — Bei Zusatz von KOH entstehen chinoide Kaliumsalze. Benzaurin in absol. A. + 1,2 Mol KOH: Abs.-Sp. 1765, 2226, 2650, 3290, 3515, 3610; Benzaurin in absol. A. + 18 Mol KOH: 1765, 2640, 3327, 3495, 3610; mit 60 Mol KOH: 1765, 2640, 3380, 4005. — Benzaurin in 33%ig. wss. KOH: die farblose Lsg. zeigt Abs.-Sp. 2900, 3380, 4050; sie enthält das Carbinolsalz $C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot (C_6H_4OK)_2$. — Die salzsauren, schwefelsauren u. alkal. Lsgg. des Benzaurins in absol. A. zeigen sämtlich 4 Absorptionsbanden, die aber in keinem dieser Lösungszustände mit den Banden der neutralen Lsg. zusammenfallen. — Bezüglich der Kurventafeln u. der Einzelheiten des Meßverf. muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2767—77. 1925. Ithaca [N. Y.], CORNELL-Univ.) OSTERTAG.

Alvin S. Wheeler und **T. T. Walker**, *4-m-Nitrophenylsemicarbazid und einige Derivate*. (Vgl. WHEELER u. BOST, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2813; C. 1925. I. 1067.) Die Darst. von *p*-Nitrophenylharnstoff nach PIERRON (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 69) durch Einw. von Bromcyan auf *p*-Nitroanilin gelang nicht. — *4-m-Nitrophenylsemicarbazid*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, wurde aus *m*-Nitrophenylharnstoff u. Hydrazinhydrat dargestellt. Es kondensiert sich mit Ketonen zu Verb. $R(R') \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Versuche. *m*-Nitrophenylharnstoff. Aus *m*-Nitroanilin in h. Eg. mit Kaliumcyanat. Biegsame, feine, gelbe Nadeln (aus W.), F. 187—194°. — *4-m-Nitrophenylsemicarbazid*, $C_7H_5O_3N_4$. Aus *m*-Nitrophenylharnstoff mit Hydrazinhydrat in sd. A. Reinigung über das HCl-Salz, biegsame, feine, schwachgelbe Nadeln aus A., F. 138—139°. L. in ca. 4 Teilen sd. A.; wl. in k. A., l. in h. W., Chlf., Bzl., unl. in Ä., ll. in verd. Säuren. Gibt mit Alkali Rotfärbung. Reduziert Fehlingsehe Lsg. u. ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. in der Kälte. — *Hydrochlorid*, $C_7H_5O_3N_4 \cdot HCl$. Glänzende, weiße Krystalle, ll. in W., l. in ca. 10 Teilen h. A. — *Aceton-4-m-nitrophenylsemicarbazon*, $C_{10}H_{12}O_3N_4$, biegsame, gelbe Nadeln, F. 210—211°, l. in CH_3OH , Chlf., Nitrobenzol, l. in h. A., Bzl., unl. in W., CCl_4 . — *Chloraceton-4-m-nitrophenylsemicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_3N_4Cl$. Feine, schwachgelbe Nadeln aus A., schm. bei 223° zu einer halbfesten M. u. bei 238° zu einer dunkelbraunen Fl. Wl. in h. A.; fast unl. in den üblichen organ. Mitteln. — *Methyläthylketon-4-m-nitrophenylsemicarbazon*, $C_{11}H_{14}O_3N_4$, schwach gelbe Nadeln aus A. F. 205°, unl. in W., l. in k. Chlf., in anderen Mitteln in der Wärme. — *Acetophenon-4-m-nitrophenylsemicarbazon*, $C_{15}H_{14}O_3N_4$, feine, weiße Nadeln aus Bzl., F. 211—212°, l. in k. Chlf., CCl_4 , Nitrobenzol; l. in h. A., Bzl.; unl. in W. — *Benzophenon-4-m-nitrophenylsemicarbazon*, $C_{20}H_{16}O_3N_4$. Lauge, spröde, lichtgelbe Nadeln aus A., F. 133—136°, l. in k. Chlf.,

Nitrobenzol, h. A., Bzl. — *Campher-4-m-nitrophenylsemicarbazon*, $C_{17}H_{23}O_3N_4$. Kurze, dicke, farblose Prismen aus A., F. 240—242°, l. wie das Benzophenonprod. — *cyclo-Hexanon-4-m-nitrophenylsemicarbazon*, $C_{13}H_{10}O_3N_4$, farblose Nadeln aus A., F. 219—220°, l. wie das Benzophenonderiv. — Das Kondensationsprod. mit *p-Chinon* ist unl. in organ. Mitteln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2792—96. 1925. Chapel Hill [North Carol.], Univ.) OSTERTAG.

F. Feigl, G. Sicher und O. Singer, *Über die kupfer-affine Wirksamkeit der Atomgruppe $>C(OH)\cdot C(:NOH)$. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität.* Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. FEIGL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2083; C. 1923. IV. 908) wurden einige Acyloinoxime, $R\cdot CH(OH)\cdot C(:NOH)\cdot R'$, hergestellt u. auf ihr Verh. gegen Cu^{++} untersucht. Alle dargestellten Oxime lieferten wasserunl., grüne Cu -Salze von gleicher Zus., die von Säuren zers. werden; eine Ausnahme bildete nur das Benzofuroinoxim, das auch als einbas. Säure zu reagieren vermag u. daher zweierlei Salze von verschiedenen Eigenschaften liefert. Die Variation der Radikale R u. R' hat keinen Einfluß auf die Salzbildung, beeinflußt aber das Verh. der Cu -Salze gegen NH_3 . Für die B. der wasserunl. Cu -Salze ist demnach die Gruppierung $>C(OH)\cdot C(:NOH)$ — entscheidend; die benachbarten Radikale üben keinen Beschwerungseinfluß aus, wie die Verb. $H\cdot CH(OH)\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$ zeigt. Die Notwendigkeit des Vorhandenseins der OH - u. NOH -Gruppe in α -Stellung zueinander ergibt sich auch daraus, daß Methyläthylketoxim, $CH_3\cdot C(:NOH)\cdot C_2H_5$, u. Methylcarbinol, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$, die nur je eine der beiden spezif. Gruppen besitzen, keine Cu -Salze zu bilden vermögen. — Das Verh. der Cu -Salze gegen NH_3 (Löslichkeit oder Unlöslichkeit in NH_3 bezw. Addition von NH_3 oder Unfähigkeit zur NH_3 -Addition) ist von der Natur der Radikale R u. R' abhängig. Radikale, die imstande sind, das Cu -Atom koordinativ abzusättigen, verursachen NH_3 -Unlöslichkeit (vgl. Schema I). Hierzu gehören die arom. Radikale (Substituenten im Phenylrest spielen keine Rolle) sowie die NH_2 -Gruppe; von den aliph. Radikalen gehören hierzu nur diejenigen, die mehr als 3 C-Atome in der Kette besitzen; hiernach sind also auch aliph. Radikale zur Betätigung eines Restaffinitätsfeldes imstande. Daß nicht die Schwere, sondern nur die Komplexierungsfähigkeit der Radikale die NH_3 -Unlöslichkeit verursacht, geht aus dem Verh. des *Phenylbenzoinoxims*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(:NOH)\cdot C_6H_5$, u. des *Benzylbenzoinoxims*, $(C_6H_5\cdot CH_2)(C_6H_5)C(OH)\cdot C(:NOH)\cdot C_6H_5$, hervor, welche beide trotz ihrer Beschwerung ammoniaklös. Cu -Salze bilden, während Verb. mit viel geringerer Beschwerung ammoniakunl. Cu -Salze bilden. Die NH_3 -Löslichkeit der Cu -Salze dieser beiden Oxime wird durch die Annahme eines Affinitätsausgleiches zwischen den beiden am gleichen C-Atom sitzenden arom. Radikalen verständlich; die hierdurch bewirkte „Aliphatisierung“ wird durch die NH_3 -Löslichkeit erkenntlich. — Auf eine ähnliche Ursache dürfte auch das verschiedene Verh. des Acetophenonoxims u. des Benzophenonoxims gegen Cu^{++} zurückzuführen sein, von denen in essigsaurer Lsg. nur das erstere ein unl. Cu -Salz bildet, da im Benzophenonoxim zwei Phenylreste am gleichen C-Atom sitzen („Aliphatisierung“). — Cu^{++} kann demnach auch als Reagens auf Acyloinoxime betrachtet werden, mit denen es wasserunl. Cu -Salze bildet, deren Verh. gegen NH_3 bereits einen Hinweis auf die Natur der Radikale bietet.



Versuche. Die aliph. Aeyloine wurden aus den Estern der einbas. Fettsäuren durch Einw. von Na in äth. oder benzol. Lsg. (vgl. BOUVEAULT u. LOCQUIN, Bull. Soc. Chim. de France [3] 35. 629; C. 1906. II. 1113) dargestellt. Die aromat. Aeyloine wurden aus den entsprechenden Aldehyden durch KCN-Kondensation erhalten. Die Oximierung der Aeyloine erfolgte im allgemeinen durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoh. Lsg. Die Cu-Salze der Oxime wurden durch Vereinigung der alkoh. Lsg. der Oxime mit wss. oder alkoh. Cu-Acetatlg. dargestellt; bei den NH_3 -unl. Salzen konnten mit ammoniakal., mitunter auch mit Cu-Tetramminalsalzlsgg. reine Cu-Salze erhalten werden. Bei den ammoniaklöslichen Cu-Salzen wurden die Ndd. meist durch Zentrifugieren isoliert u. nach dem Trocknen durch Digerieren mit verd. Essigsäure oder A. gereinigt — *Cu-Fructosoxim*,

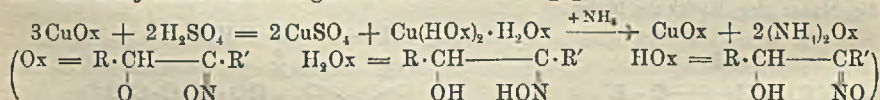
$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ oder $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, l. in NH_3 . — *Cu-Acetoloxim* $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$, l. in NH_3 . — *Cu-Acetoioxim*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$, l. in NH_3 . — *Cu-Propioioxim*, l. in NH_3 . — *Cu-n-Butyroioxim*, l. in NH_3 . — *Cu-n-Valeroioxim*, unl. in NH_3 , das Keton wurde aus Valeriansäureäthylester erhalten, Kp.₁₂ 100–102°. — *Cu-n-Capronioioxim*, C_6H_{13}

$(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$, aus n-Capronsäureäthylester, unl. in NH_3 . — *Önanthoin*, aus Önanthsäureäthylester, Kp.₃₀ 165–168°. — *Cu-Önanthoinoxim*, unl. in NH_3 . — *Diphenylacetoin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Phenyllessigester (8–10 Tage mit Na stehen lassen), Kp.₁₂ 160°. — *Cu-Diphenylacetoinoxim*, unl. in NH_3 . — *Cu-Benzoinoxim* (vgl. FEIGL, l. c.), unl. in NH_3 ; der komplexe Charakter dieser Verb. zeigt sich auch darin, daß sie aus der wss. Lsg. des innerkomplexen Cu-Dimethylglyoxims durch Benzoinoxim quantitativ abscheidbar ist. — *Ni-Benzoinoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{NO} \cdot \text{Ni} \cdot \text{ON} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Benzoinoxim u. Ni-Acetat in konz. Lsg., fleischfarben, amorph; durch Ggw. von Weinsäure wird die Abscheidung im Gegensatz zu der des Cu-Salzes verhindert; es handelt sich daher wahrscheinlich um ein normales Salz. — *Cu-Furoioxim*, unl. in NH_3 .

— *Cu-Anisoinoxim*, unl. in NH_3 . — *Cu-Cuminoioxim*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, aus Cuminoioxim (dieses aus Cumino in alkoh. Lsg. u. einer neutralisierten Lsg. von $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$, gelblichweiße Nadeln aus A., F. 137°), unl. in NH_3 . — *Cu-Piperonyloioxim*, unl. in NH_3 . — *Cu-Phenylloxäthylamidoxim*,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{NH}_2$, wl. in NH_3 ; zur Darst. des Ketonalkohols wurde die Bisulfitverb. des Benzaldehyds mit einer neutralen Lsg. von Hydroxylamin versetzt, danach KCN-Lsg. in geringem Überschuß zugesetzt u. in der Kälte umgerührt, Umkrystallisation aus h. W.; beim Kochen erfolgt Zers. — *Cu-Benzfuroioxim*,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, unl. in NH_3 ; daneben gelang noch die Darst. eines zweiten, braunen Cu-Salzes (II), in welchem das Oxim als einbas. Säure auftritt. Das grüne Cu-Benzfuroioxim wird in wss. Suspension tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzt, bis braune Flocken auftreten (Schütteln); beim Übergießen mit NH_3 entsteht sofort wieder das grüne Salz. Die B. des braunen Salzes u. seine Rk. mit NH_3 kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Cu-Benzanisoinoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, unl. in NH_3 . —

Cu-Cuminanisoinoxim, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, das Oxim wurde aus den beiden Aldehyden durch Kochen mit KCN in 80%ig. A. erhalten,

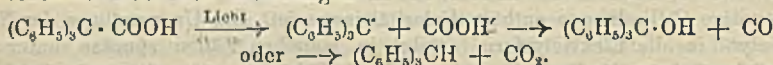
das Cu-Salz ist unl. in NH_3 . — *Cu-p-Dimethylaminobenzoinoxim*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{H})\cdot\text{O}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{N}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, unl. in NH_3 . — *Cu-p-Chlor-p'-dimethylaminobenzoinoxim*, $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{N}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, unl. in NH_3 ; das Oxim wurde aus p-Chlorbenzaldehyd u. p-Dimethylaminobenzaldehyd (+ HCN) erhalten. — *Cu-Phenylbenzoinoxim*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{N}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, l. in NH_3 . — *Cu-Benzylbenzoinoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{O}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{N}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, l. in NH_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2294—2303. 1925. Wien, Univ, II. Chem. Inst.) ZANDER.

J. Lifschitz, *Photochemische Umlagerungen in der Triphenylmethanreihe*. III. (II. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 97. 426; C. 1921. III. 220.) Die früher bei Derivv. der Di- u. Triaminotriphenylmethane aufgefundenen Umwandlungen durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht treten auch bei p,p'-Dioxytriphenylmethanen, sowie bei Derivv. des Triphenylmethans selbst auf. So erlangt das durch überschüssiges Alkali bezw. KCN unter Entfärbung in Carbinol bezw. Hydrocyanid verwandelte *Benzaurin* bei Bestrahlung seine charakterist. Farbe wieder; ebenso verhält sich *Phenolphthalein*. Auch das stabile *Triphenylacetoneitril*, die *Triphenylmethansulfonsäure*, das *Triphenylmethyrrhodanid* u. a. werden durch Ultraviolettbestrahlung in dem Sinne angegriffen, daß entweder ein salzartiges Isomeres oder als dessen Umsetzungsprod. Triphenylcarbinol u. die betreffende Säure entstehen. Da die reinen Cyan- u. Rhodanverbb. vollkommene Nichtelektrolyte sind, nach vorausgegangener Bestrahlung dagegen Cyan- bezw. Rhodanrk. geben, muß gefolgert werden, daß diese u. darum sicher auch andere Triphenylmethanderivv. in zwei Formen bestehen können, einer undissoziierten, die homöopolare, u. einer dissoziierbaren, die heteropolare C-Bindungen enthält (Polaritätsisomerie). Die Umwandlung der Nichtelektrolyt- in die Elektrolytform erfolgt in manchen Fällen spontan unter dem Einfluß bestimmter Medien, in anderen durch Erhitzen, sehr allgemein durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht. Das so gebildete Isomere braucht aber keineswegs ein Farbstoffspektrum zu zeigen oder überhaupt farbig zu sein. Diese Rk. läßt sich durch die Gleichung: $\text{Ar}_3\text{CX} \xrightarrow{\text{Licht}} (\text{Ar}_3\text{C})^+ + \text{X}^-$ darstellen, wobei X eine als Ion mögliche Atomgruppe ist; dieser durch Verlagerung eines Valenzelektrons vom C-Atom zur X-Gruppe verursachte Vorgang kann als „primärer photochem. Effekt“ angesprochen werden.

Wenn auch die vorliegenden Ergebnisse die Existenz einer Isomerie, wie sie HANTZSCH in neuester Zeit entwickelt hat, zu sichern scheinen, so lassen sie doch zugleich eher die Notwendigkeit einer Modifikation der *Theorie der Halochromieerscheinungen* von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2573; C. 1921. I. 266) erkennen. Nach dieser Theorie soll das echte Carboniumsalz zugleich die Leitfähigkeit u. die bekannte charakterist. Absorption der halochromen Lsgg. bedingen; diese beiden Eigenschaften scheinen jedoch nicht bei allen Triphenylmethanderivv. Hand in Hand zu gehen, da auch elektrolyt. Leitvermögen bezw. Ionenrk. bei völlig farblosen Lsgg., z. B. des Triphenylmethyrrhodanids, auftreten können. Die Leitfähigkeit dieser Lsgg. wächst mit der Verdünnung, ist in reinem, über P_2O_5 dest. Acetonitril größer als in weniger scharf getrocknetem u. nimmt bei langem Stehen im verschlossenen Gefäß nicht ab, sondern höchstens zu, ähnlich wie die Rhodanrk. Die Farbe von Triphenylmethanderivv. scheint demnach nicht von der Ionisation, sondern von bestimmten Medien abzuhängen. Die Isomerisation führt danach zu einem farblosen Elektrolyten, in dem erst durch Nebervalenzbeanspruchung infolge B. von Mol.-Verbb. der charakterist. Halochromiechromophor geweckt werden kann. Zur Erklärung der opt. Verhältnisse bei Halochromen bleibt die von PFEIFFER (Organ. Mol.-Verbb., Stuttgart [1922]) entwickelte u. von LIFSCHITZ u. LOURIE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 897; C. 1917. II. 810) weiter ausgebaute Auffassung

also unentbehrlich; das von ihr entworfene Bild würde nur durch die Annahme einer Polaritätsisomerie in elektrochem. Hinsicht wesentlich vertieft.

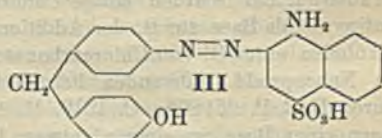
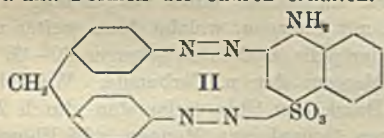
Versuche. *Benzaurin*. Die Entfärbung in alkal. Lsg. zu Dioxytriphenylcarbinol erfolgt um so rascher, je stärker alkal. die Lsg. ist. KOH u. NaOH wirken bei gleicher Konz. ungefähr gleich, A. hemmt die Rk. Bei Belichtung der alkal. Lsgg. mit Hg-Licht in Uviol- oder Quarzgefäß tritt die Farbe des Benzaurinalkalis um so stärker u. rascher wieder auf, je verdünnter die Lsg. u. je geringer ihre Alkalinität ist. Noch auffallender ist die entsprechende Lichttrk. des *Dioxytriphenylacetonitrils*; dessen farblose Lsgg., vor allem aber die ebenfalls farblosen Lsgg. seiner Alkalisalze färben sich bei Bestrahlung intensiv zum Tone des Benzaurins bezw. Benzaurinalkalis. — *Phenolphthalein*. Durch überschüssiges Alkali, besser durch KCN, erfolgt Entfärbung. Im ersten Falle sind die Färbungen im Licht deutlich, aber schwächer als bei Benzaurin. Dagegen nimmt die fast farblose KCN-Lsg. bei Bestrahlung sehr schnell intensiv rote Farbe an, die im Dunkeln wieder verschwindet. — *Triphenylacetonitril* (F. 127,5°). Das nach FISCHER (LIEBIGS Ann. 194. 274 [1878]) erhaltene Prod. enthält in der Regel noch Spuren Carbinol u. gibt daher mit konz. H₂SO₄ Gelbfärbung, die nach dem Waschen der benzol. Lsg. des Prod. mit konz. H₂SO₄ nicht mehr auftritt. Bei Bestrahlung färben sich die farblosen Lsgg. in Eg.-H₂SO₄ u. reiner H₂SO₄ allmählich immer intensiver gelb. Lsgg. in reinem Bzl. u. reinem Eg. bleiben zwar während der Bestrahlung farblos, färben sich aber bei nachträglichem Zusatz von H₂SO₄. — *Triphenylmethansulfonsäure* u. ihr Na-Salz werden bei Bestrahlung in Carbinol u. H₂SO₃ zerlegt. — Die Photolyse des Na-Salzes der *Triphenylelessigsäure* ergibt Triphenylcarbinol u. -methan, wahrscheinlich nach den Gleichungen:



Triphenylmethylnhodonid (F. 137°) gibt in Chlf.-Lsg. keine Rhodanrk. Nach längerem Aufbewahren der Lsg., besonders bei höherer Temp., tritt allmählich stärkere Rhodanrk. ein, ebenso bei Bestrahlung bei tiefer Temp. Starke Rhodanrk. zeigt auch die Lsg. des Rhodonids in Acetonitril, in dem es sich beim Erhitzen rasch löst. Die Lsgg. in über P₂O₅ dest. Acetonitril zeigen höhere Leitfähigkeit als die in weniger reinem Acetonitril. Die Lsgg. waren absol. farblos; gut verschlossen, hlieben sie wochenlang farblos u. zeigten dann nur eine etwas höhere Leitfähigkeit. Aus allen Lsgg. kristallisierte das Rhodonid unverändert wieder aus u. gab bei erneutem Lösen wiederum das besprochene Zeitphänomen. — *Benzolazotriphenylmethan*, (C₆H₅)₃C-N:N-C₆H₅, zerfällt in Lsg. glatt bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2434—40. 1925. Groningen, Univ.) ZANDER.

C. L. Butler jr. und Roger Adams, *Eine Untersuchung in der Diphenylmethanreihe über die für gewisse Diphenylderivate charakteristische Isomerie*. Vff. untersuchen die B. von Ringsystemen aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan (I), den Mechanismus der Kupplung der tetrazotierten Base I mit 1 u. 2 Moll.-Äquivalenten verschiedener Komponenten, die Isomerie der 2,2'- u. 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethane, sowie die B. u. opt. Spaltung von Dicarboxydiphenylmethanen u. deren Substitutionsprodd. Die Verss. ergaben, daß I dem Benzidin nur im Ringschluß zwischen den beiden N-Atomen ähnelt. — Zunächst wurde die B. von Ringsystemen aus I (analog den Rkk. des Benzidins mit CS₂, Oxalsäure u. anderen Reagenzien) untersucht. Mit CS₂ entstand die schon von KAUFLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3250; C. 1907. II. 1071) erhaltene ringförmige Verb., N,N'-Thiocarbonyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, F. 211°. Mit Phosgen u. Oxalsäure reagierte I glatt, doch waren die erhaltenen Prodd. so unl., daß sowohl die Reinigung, als auch die Mol.-Gew.-Bestst. unmöglich waren. Phthalsäureanhydrid ergab mit I ein Diphthalyl-

deriv. — Die tetrazotierte Base I kuppelt mit 2 Moll. β -Naphthol zur Verb. CH_2 · (C_6H_4 · N_2 · $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$) $_2$ u. mit 2 Moll. Naphthionsäure zur entsprechenden Verb. Bei Anwendung von 1 Mol. β -Naphthol war es unmöglich, eine Verb. mit einer Diazonium- u. einer β -Naphtholgruppe zu erhalten; das Reaktionsprod. bestand stets aus einem Gemisch von unveränderter tetrazotierter Base u. der Verb. mit 2 β -Naphtholgruppen. Mit 1 Mol. Naphthionsäure ergab die tetrazotierte Base I ein Zwischenprod. (II), welches nicht gereinigt werden konnte, das aber mit verd. Alkali den leicht zu reinigenden Farbstoff III ergab. Die Konst. von II wurde dadurch bestätigt, daß II noch mit 1 Mol. β -Naphthol kuppelte, wobei ein Farbstoff mit einer β -Naphthol- u. einer Naphthionsäuregruppe erhalten wurde. Ähnlich wie tetrazotiertes Benzidin kuppelt demnach die tetrazierte Base I mit Komponenten, die eine saure Gruppe enthalten, zu Zwischenprodd., bei denen nur eine Diazogruppe in Rk. getreten ist. Im Gegensatz zu Benzidin bildet I mit Komponenten, die diese saure Gruppe nicht enthalten, nur Farbstoffe, die 2 Moll. der Komponente enthalten. — Isomere 2,2'- oder 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethane konnten nicht erhalten werden. Das bei der Nitrierung von I nach MONTAGNE u. VAN CHARANTE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 343; C. 1913. I. 280) in Ggw. von H_2SO_4 erhaltene Reaktionsgemisch wurde in W. eingezossen, wonach es allmählich krystallisierte. Nach der Umkrystallisation aus verd. H_2SO_4 hatte das Prod. F. 229° u. erwies sich als das Salz aus je 1 Mol. H_2SO_4 u. 2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan; beim Umkrystallisieren aus A. ging letzteres in das Salz (F. 235°) aus 1 Mol. H_2SO_4 u. 2 Moll. Base über. Beide Salze ergaben mit wss. NH_3 dieselbe Base vom F. 211°; es handelt sich hier also nicht, wie MONTAGNE u. VAN CHARANTE annahmen, um Isomeric. — Ähnlich, wie beim Benzidin 2 isomere 3,3'-Dinitrobenzidine (vgl. CAIN u. MICKLETHWAIR, Journ. Chem. Soc. London 105. 1437; C. 1914. II. 629) erhalten worden sind, wurde nun auch bei I verfahren. Das Diacetylderiv. von I ergab bei der Nitrierung 2 Prodd., 3,3'-Dinitro-4,4'-diacetylaminodiphenylmethan u. etwas p-Nitroacetanilid. Ebenso wurden bei der Nitrierung des Diphtalylderiv. von I 2 Prodd. erhalten, als Hauptprod. p-Nitrophthalimidobenzol, daneben geringere Mengen 3,3'-Dinitro-4,4'-diphthalimidodiphenylmethan. Bei der Hydrolyse ergaben beide Dinitroverbb. das selbe 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan. Isomere sind also weder hier, noch beim 2,2'-Dinitroderiv. erhalten worden. — Spaltverss. wurden an 3 Säuren vorgenommen, doch wurden in keinem Falle opt.-akt. Formen der Säuren erhalten.



Versuchsteil. *N,N'*-Carbonyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, durch Einleiten von Phosgen in eine Lsg. von 4,4'-Diaminodiphenylmethan (I) in CHCl_3 , gelb, F. über 340°, unl. in allen organ. Lösungsm. — *N,N'*-Oxalyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (?), $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, durch Erhitzen eines Gemisches von I mit wasserfreier Oxalsäure auf 205–210° ($\frac{3}{4}$ Stde.), Digerieren mit A., F. über 340°, unl. in allen organ. Lösungsm. — 4,4'-Diphthalimidodiphenylmethan, aus I u. Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen auf 200–210° (1 Stde.), F. 327°, aus Eg. — 4,4'-Bis- β -naphtholazodiphenylmethan, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$, aus I durch Tetrazotierung u. Kupplung mit β -Naphthol (+ NaOH), rote Krystalle aus Eg., F. 259–260°. — *Na*-Salz des 4,4'-Bisnaphthionsäurezodiphenylmethans, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_4$, durch Kupplung von tetrazotiertem I mit 2 Moll. Naphthionsäure (+ NaOH + Na-Acetat), Aussalzen mit NaCl, roter Farbstoff, F. über 340°, aus W. durch Zusatz von A. gefällt; Zusatz von Säure zu der wss. Lsg. gibt einen blauen Nd., der mit verd. Alkali rote Lsgg.

ergibt. — *Verb. II*, aus I durch Tetrazotierung u. Kupplung mit 1 Mol. Naphthionsäure (+ NaOH + Na-Acetat), schwarzer Nd., der nicht gereinigt werden konnte. — *Na-Salz des 4-Naphthionsäureazo-4'-oxydiphenylmethans*, $C_{23}H_{18}O_4N_3SNa$ (III), aus vorigem durch Hydrolyse mit verd. NaOH in der Wärme u. Aussalzen mit NaCl, roter Farbstoff, F. über 340° . — *Na-Salz des 4-Naphthionsäureazo-4'- β -naphtholazodiphenylmethans*, $C_{33}H_{24}O_4N_3SNa_2$, aus II durch Kupplung mit β -Naphthol, roter Farbstoff, F. über 340° . — *2,2'-Dinitro-4,4'-diphthalimidodiphenylmethan*, $C_{29}H_{18}O_8N_4$, aus 2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan durch Erl.itzen mit Phthalsäureanhydrid auf 200° (45 Min.), F. 250° , aus Chlorbenzol. — *4,4'-Diacetylaminodiphenylmethan*, aus I u. Acetanhydrid, F. $236-237^\circ$, aus 75%_{ig}. Essigsäure. — *3,3'-Dinitro-4,4'-diacetylaminodiphenylmethan*, aus vorigem durch Nitrierung, F. $265-266^\circ$. — *3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan*, aus vorigem durch Hydrolyse, rote Krystalle aus A., F. $232-233^\circ$. — *3,4,3',4'-Tetraaminodiphenylmethan*, aus vorigem durch katalyt. Hydrierung (+ Pt-Oxyd), F. $138-139^\circ$, aus W. — *3,3'-Dinitro-4,4'-diphthalimidodiphenylmethan*, $C_{29}H_{18}O_8N_4$, aus 4,4'-Diphthalimidodiphenylmethan durch Nitrierung mit konz. + rauchender HNO_3 bei -5° bis 0° , Ausgießen auf Eis, Abfiltrieren des gebildeten p-Nitrophthalimidobenzols (das auch durch Nitrierung von Phthalimidobenzol erhalten wurde, F. $271-272^\circ$) u. Einengen des Filtrats, gelbe Nadeln, F. 311° , aus Äthylenchlorhydrin; die Hydrolyse ergab dasselbe 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan (F. $232-233^\circ$), wie die entsprechende Diacetylverb. — Die Dibrucinsalze der folgenden Säuren zeigten konstante Drehung; bei der Zerlegung entstanden wieder die opt.-inakt. Ausgangssäuren; akt. Formen wurden nicht erhalten. — *Diphenylmethan-2,2'-dicarbonsäure*, aus Benzhydrolocarbonsäurelacton durch Red., farblose Krystalle aus A., F. 261° . — *Dibrucinsalz*, F. $180-182^\circ$ (Zers.), $[\alpha]_D = -27,30^\circ$ (in Chlf.). — *Dibrucinsalz der 4,4'-Dinitrodiphenylmethan-2,2'-dicarbonsäure*, F. 210° (Zers.), $[\alpha]_D = -6,5^\circ$ (in Chlf.). — *Dibrucinsalz der 2,2'-Dinitrodiphenylmethan-4,4'-dicarbonsäure*, F. $136-141^\circ$ (Zers.), $[\alpha]_D = -2,47^\circ$ (in Chlf.). — *4-Mononitrodiphenylmethan-2,2'-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{11}O_4N$, aus Diphenylmethan-2,2'-dicarbonsäure durch Nitrierung mit rauchender HNO_3 (+ konz. H_2SO_4) bei 10° , später bei $80-85^\circ$ (18 Stdn.), hellgelbe Krystalle aus 50%_{ig}. Essigsäure, F. $284-285^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2610-20. 1925. Urbana, Univ. of Illinois.) ZANDER.

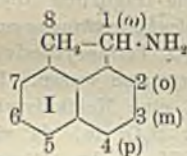
Ralph E. Oesper, Walter Broker und Walter A. Cook, *Neue Chlorcarbonate von aromatischen und zweiwertigen Alkoholen*. Nach D. R. P. 118536. 118537; C. 1901. I. 651 wurden einige Chlorcarbonate dargestellt unter Verwendung von Antipyrin als Base zur B. der Additionsverb. mit Phosgen, welche dann weiter mit Alkoholen unter B. von Chlorcarbonaten reagiert; die Ausbeuten betragen 40-60%_{ig}; als Nebenprod. entstanden beträchtliche Mengen der n. Carbonate. Weiterhin wurde D. R. P. 251805; C. 1912. II. 1503 (Darst. von Chlorcarbonaten durch Zufügen einer Base zu einer nichtwss. Lsg. von äquivalenten Mengen von Phosgen u. einem Alkohol) nachgeprüft. Dieses Verf., das Ausbeuten bis zu 75%_{ig} ergab, ist besonders für zweiwertige Alkohole geeignet, wobei die Bischlorcarbonate des Äthylenglykols, Hydrochinons u. Resorcins erhalten wurden. — *o-Chlorphenylchlorcarbonat*, Kp.₂₇ 113° . — *Carbamate*, F. 142° . — *p-Chlorphenylchlorcarbonat*, Kp.₂₀ 114° . — *m-Nitrophenylchlorcarbonat*, Kp.₁₈ 158° . — *Bis-m-nitrophenylchlorcarbonat*, $C_{13}H_9O_7N_2$, als Nebenprod. erhalten, strohgelbe Nadeln aus Toluol, F. $168,5^\circ$. — *α -Naphthylchlorcarbonat*, Kp.₃ 132° . — *Carbamate*, F. 158° . — *Äthylenbischlorcarbonat*, Kp.₃₇ 122° . — *Carbamate*, F. 165° ; GATTERMANN (LIEBIGS Ann. 244. 43 [1883]) gibt F. 147 bis 149° an. — *Trimethylenbischlorcarbonat*, Kp.₄₁ 135° . — *Carbamate*, F. 167° . — *m-Phenylenbischlorcarbonat*, F. 46° , Kp.₂₀ 155° . — *Carbamate*, F. 194° . — *p-Phenylenbischlorcarbonat*, F. 100° . — *Diäthylester*, F. 100° . — *o-Tolylchlorcarbonat*, $C_8H_9O_2N$, aus o-Tolylchlorcarbonat u. NH_3 , F. 160° , aus A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2609 bis 2610. 1925. Cincinnati [Ohio], Univ.) ZANDER.

Charles de Witt Hurd, *Ketene in der Friedel- und Crafts-Reaktion*. Keten reagiert bei Ggw. von AlCl_3 selbst bei 0° leicht mit Benzol u. Anisol. Es entstehen komplizierte Gemische, in denen Acetophenon u. Methoxyacetophenone nachgewiesen wurden. Keten wirkt auf Schwefelkohlenstoff nicht ein. — Aus Keten u. Anisol erhält man ca. 45% eines bei $90-155^\circ$ (8 mm) übergehenden Ketengemischs u. etwa ebensoviel höheres Material. Das Ketengemisch dürfte ca. $\frac{2}{3}$ p-Methoxyacetophenon enthalten. Das Phenylhydrazon aus der am meisten an p-Keton angereicherten Fraktion schm. bei $120-133^\circ$ unter vorherigem Erweichen. — Aus Bzl. entstehen ca. 20% eines Öls, Kp. $190-215^\circ$, das viel Acetophenon enthält. Gibt mit β -ig. Chromsäurelsg. bei $150-165^\circ$ Benzoesäure. Außerdem entsteht viel hochsd. Material. — Keten reagiert kaum mit Acetophenon. — Aus Naphthalin entsteht ein bei $167,5-168^\circ$ schm. Gemisch von α, α' -Dinaphthyl u. β, β' -Dinaphthyl, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$, F. 181° (durch Einw. von AlCl_3 auf Naphthalin; vgl. HOMER, Journ. Chem. Soc. London 91. 1110), α -Naphthylmethylketon, Pikrat, F. $114-115,5^\circ$, unl. in A., u. β -Naphthylmethylketon. — Die B. komplizierter Gemische bei diesen Rkk. ist eher auf Keten zurückzuführen als auf die ebenfalls anwesenden CH_4 , C_2H_2 oder CO. Die aus Bzl. erhaltene Acetophenonfraktion könnte sehr wenig Triäthylbenzol enthalten haben. — Verb. von Keten mit Aluminiumchlorid. Aus den Komponenten in CS_2 -Lsg. bei 10° . Weißes Pulver. Reagiert mit Bzl. oder Anisol unter HCl-Entw. — Bei $40-45^\circ$ entsteht aus Keten u. AlCl_3 in CS_2 unter HCl-Entw. eine fl. Schicht, aus der bei Einw. von W. Essigsäure entsteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2777-80. 1925. Evanston [Ill.], Univ.) OSTERTAG.

Gilbert T. Morgan und Herbert M. Stanley, *Untersuchungen in der Acenaphthenreihe*. III. ω -Aminoacenaphthen und weitere Beobachtungen über m-Aminoacenaphthen. (II. vgl. S. 85.) Acenaphthenchinon wurde in 1,1-Dichloracenaphthenon übergeführt, welches bei der Red. Acenaphthenon ergab. Letzteres wurde in das Oxim übergeführt, welches bei der Red. ω (oder 1)-Aminoacenaphthen (I) ergab. Vers., Acenaphthenon aus Naphthalin durch Kondensation mit Chloracetylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS zu erhalten, ergaben statt des erstarrten cycl. Ketons β -Naphthyl-(chlormethyl)keton in ausgezeichneter Ausbeute. — m-Aminoacenaphthen läßt sich durch Diazotierung in das entsprechende Diazoniumchlorid überführen, dessen Stabilität bei gewöhnlicher Temp. größer als die der Naphthalindiazoniumchloride ist. Nach SANDMEYER wurde aus dem Diazoniumsalz m Chloracenaphthen als farbloses Öl erhalten. m-Aminoacenaphthen ähnelt in seinem Verh. gegen Diazoniumsalze dem β -Naphthylamin. Mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erfolgt Kuppelung zum m-Amino-p-(4'-nitrobenzolato)-acenaphthen; wegen der großen

Reaktionsfähigkeit der Aminoacenaphthene gegen Diazoniumverb. ist jedoch der Eintritt der Azogruppe in die o-Stellung nicht ausgeschlossen. — Die von den Vff. vorgeschlagene u. angewandte Bezifferung des Acenaphthens ist bei I eingezeichnet.

Versuchsteil. Dichloracenaphthenon, aus Acenaphthenchinon durch Kochen mit 1 Mol. PCl_5 in Toluol ($\frac{1}{4}$ Stde.), bis eine klare Lsg. entstanden war, Fällung mit PACl_5 , fast farblose Krystalle aus Bzl., F. 146° ; Ausbeute 83%. — Acenaphthenon, aus vorigem durch Red. mit Zinkstaub in Eg., F. 121° , Ausbeute ca. 45%. — Oxim, farblose Tafeln aus A., F. $183-184^\circ$. — ω -Aminoacenaphthen (I), aus vorigem durch Red. mit Zinkstaub u. 75%ig. Essigsäure, Abtreiben des gebildeten Acenaphthens durch Wasserdampfdest. u. Extraktion des Rückstandes mit Ä., F. 135° , hat einen hohen Sublimationsdruck, verschwindet auch bei gewöhnlicher Temp. schnell im Exsiccator. — Hydrochlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NCl}$, farblose Tafeln aus verd. HCl, F. 270° (Zers.). — Pikrat, gelbe Prismen, F. 260° (Zers.) nach vorheriger Verfarbung bei 240° . — β -Naphthyl-(chlormethyl)keton, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}$, aus Naphthalin u. Chlor-



acetylchlorid in CS_2 (+ AlCl_3), farbloses Öl, Kp._{10} 185—187°, welches langsam zu prismat. Nadeln erstarrte, F. 30°; Verss., aus dem Keton HCl abzuspalten (Überführung in Acenaphthenon) waren ohne Erfolg; bei der Oxydation entstand β -Naphthoesäure neben β -Naphthoylameisensäure (?). — *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$, hellgelbe Nadeln, F. 89°. — Die Darst. von *m*-Aminoacenaphthen aus Acenaphthen durch Nitrierung (zu *p*-Nitroacenaphthen), Red. (zu *p*-Aminoacenaphthen), Formylierung (zum *N*-Formylderiv.), Nitrierung (zu *m*-Nitro-*p*-formylaminoacenaphthen), Hydrolyse (zu *m*-Nitro-*p*-aminoacenaphthen), Ersatz der Aminogruppe durch *J* (zu *m*-Nitro-*p*-jodacenaphthen) u. Red. des letzteren wird zusammenfassend beschrieben. — *Acenaphthen-m-diazoniumchlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$, H_2O , aus 1,25 g *m*-Aminoacenaphthen in 40 ccm Eg. (+ 2 ccm konz. HCl) u. NaNO_2 in wss. Lsg. bei 0° (gelblichrote Lsg.), nach wenigen Min. erfolgte Krystallisation; hält sich beim Aufbewahren 24 Stdn. unverändert, zers. sich leicht bei 150—160°. — *m*-Chloracenaphthen, aus vorigem durch Verkochen in HCl (+ CuCl), Extraktion mit Ä., farbloses Öl von angenehmem Geruch, Kp. über 290° (Schwarzfärbung von 250° an). — *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cl}$, orangefarbene Krystalle aus A., F. 79—80°. — *m*-Amino-*p*-(4'-nitrobenzolato)-acenaphthen, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, aus *m*-Aminoacenaphthen u. diazotiertem *p* Nitroanilin in Eg. (+ Na -Acetat), bronzerote Nadeln aus Eg., F. 200°, gibt mit konz. H_2SO_4 Dunkelblaufärbung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 493—96. 1925. Birmingham, Univ.)

ZÄNDER.

A. Zinke, R. Springer und A. Schmid, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*. XI. (X. vgl. ZINKE u. FUNKE, S. 657.) Schon in der VII. u. VIII. Mitt. war erwähnt worden, daß die *Dihalogenperylene* von h. konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von H Hal oxydiert werden. Das Prod. aus 3,10-Dibromperylen wurde als 3,10-Diperylenchinon erkannt. Das Prod. aus den 4,10-Dihalogenperylenen stimmt nicht auf die Formel des entsprechenden Chinons, sondern auf $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Die erstere Formel könnte durch ätherartige Verknüpfung zweier Chinonmoll. zustande gekommen sein, die letztere läßt sich in $(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ auflösen. Die Entscheidung zugunsten der letzteren Formel wurde durch Acylierung der Kuppe u. Mol.-Gew.-Best. der aus derselben dargestellten Acylderiv. getroffen. Diese Bestst. wurden nach Art des Rastchen Verf. in Perylen ausgeführt, dessen molekulare Depression zuvor zu 25,7° ermittelt worden war. Die fraglichen Acylderiv. sind danach als 4,10-Diacylperylenhydrochinone anzusehen, wogegen von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8$ Tetraacylderiv. von doppelt so hohem Mol.-Gew. zu erwarten waren. In der Verb. $(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ nehmen Vff. eine Molekülverb. des 4,10-Perylenchinons (nebenst.) mit H_2O an, da sie auch bei 160—170° im Vakuum kein W. abgibt. Dieses Chinon neigt wegen der Häufung chinoider Kerne vielleicht besonders stark zur B. beständiger Molekülverb.

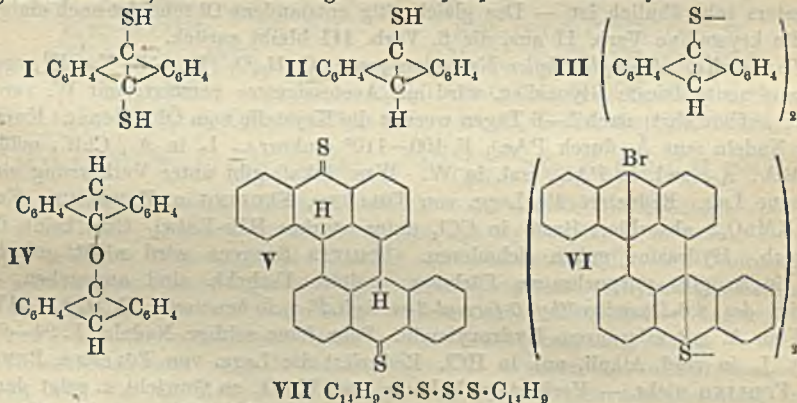
Versuche. 4,10-Perylenchinon, $(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$. Durch allmähliches Erhitzen von 4,10-Dichlorperylen in konz. H_2SO_4 im CO_2 -Strom auf 165—170° (ca. 5 Stdn.), wobei die erst tiefblaue Lsg. in Rot umschlägt. Der abgespaltene HCl wurde quantitativ bestimmt. Nach Ausfällen mit W. spießige, graphitähnliche, fast schwarze Nadeln, swl. oder unl. H_2SO_4 -Lsg. rot, mit wenig W. grün. Kuppe orangerot bis rot mit gelbgrüner Fluorescenz, durch CO_2 wird das Hydrochinon in orangegelben, sehr luftempfindlichen Flocken gefällt. Baumwolle zieht orangerot auf u. wird an der Luft dampfviolett. Durch Dest. mit Zn -Staub u. ZnCl_2 erhält man Perylen. — 4,10-Dibenzoylperylenhydrochinon, $\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Aus der Hydrosulfitküpe mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ im H -Strom. Braungelbe Nadeln aus Nitrobenzol, dann Xylol, F. 324°, viel leichter l. als das Chinon. — 4,10-Di-*p*-brombenzoylperylenhydrochinon, $\text{C}_{38}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}_2$, braungelbe



Kryställchen aus Nitrobenzol, F. 359—361°. — Beide Acylverb. werden von konz. H_2SO_4 (Wasserbad) wieder in obiges Chinon übergeführt. Das 4,10-Dibromperylene gibt dieselben Resultate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2386—91. 1925. Graz, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

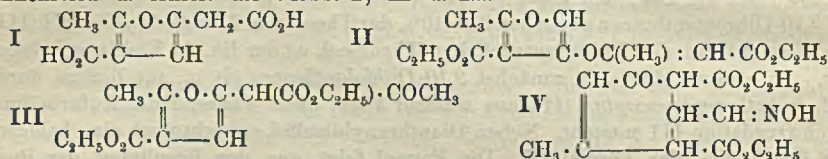
William Herbert Cooke, Isidor Morris Heilbron und George Hugh Walker, *meso*-Thioanthracenderivate. II. *Dianthranlydisulfid* und *Dianthranlytetrasulfid*. (I. vgl. HEILBRON u. HEATON, Journ. Chem. Soc. London 123. 173; C. 1923. I. 929.) Bei der Einwrg. eines großen Überschusses (4 Moll.) an Na-Hydrosulfid auf 9,10-Dibromanthracen entstehen 30—40% der Theorie an *Dianthranlydisulfid* (III), was sich gut mit der früher entwickelten Theorie (l. c.) der Rk. in Einklang bringen läßt. Es entsteht demnach zunächst 9,10-Dithioanthracen (I) u. aus diesem durch Red. 9-Anthranlymercaptan (II), aus welcher Verb. dann während der Aufarbeitung durch Oxydation III entsteht. Neben Dianthranlydisulfid entsteht noch eine halogen- u. S-freie Verb. der Formel IV. Die Formel folgt aus den Resultaten der Red., welche Anthranol u. Anthracen liefert. Bei der Einw. von weniger als ein Äquivalent Na-Hydrosulfid entsteht *Dithioheptacyclen* (V) zu 80—90%. Na-Sulfid wirkt auch nach 3 Tagen am Rückflußkühler kaum ein, im Autoklaven bei 150° entsteht nach 2 Stdn. quantitativ V. Na-Disulfid liefert 60% an Dianthranlydisulfid III, im Autoklaven bei 200° eine amorphe Substanz, welcher Vff. unter Vorbehalt Formel VI zuschreiben. Aus 9,10-Dibromanthracen u. Na-Polysulfiden entsteht das *Tetrasulfid* VII, welcher Verb. nicht die früher erwähnte (l. c.) Formel eines Dithioanthrons zukommt, da sich die Verb. aus der Lsg. in alkoh. KOH nicht wieder regenerieren läßt, vielmehr mit Eg. oder CO_2 , H_2S u. *Dianthranlydisulfid* liefert.



Na-Amylat in Amylalkohol mit H_2S behandelt u. mit 9,10-Dibromanthracen gekocht liefert *Dianthranlydisulfid* (III), aus Bzl., F. 223°, durch Red. daraus 9-Anthranlymercaptan, F. 90°. Die amyalkoh. Mutterlagen geben beim Einengen *Dianthranlyoxyd*, $C_{14}H_{10}O$ (IV), aus A., F. 213°. Mit Zn in NaOH reduziert daraus Anthracen (als Pikrat) u. Anthranol vom F. 120° (unscharf). Mit weniger als 1 Äquivalent Na-Hydrosulfid entsteht bei obiger Rk. *Dithioheptacyclen* (V), welches sich, wie früher (l. c.) beschrieben, reinigen läßt. 9,10-Dibromanthracen u. Na-Sulfid (aus Na-Amylat u. H_2S in Amylalkohol) liefern im Autoklaven 2 Stdn. bei 150° *Dithioheptacyclen* (V). Na-Disulfid wie oben hergestellt liefert mit Dibromanthracen *Dianthranlydisulfid* (III), aus Bzl., F. 223°, dsgleichen auch bei Ausführung der Rk. in Butylalkohol. Krystallisiertes Na-Disulfid, Dibromanthracen u. Amylalkohol geben im Autoklaven 4 Stdn. auf 200° erhitzt *ms*-Dibromdithioheptacyclendisulfid, $C_{20}H_{14}Br_2S_2$ (VI), unl. in organ. Lösungsm. Na-Polysulfid aus $Na_2S \cdot 9H_2O$ u. S liefert mit Dibromanthracen in Amylalkohol rückfließend 2 Tage erhitzt *Dianthranly*-

tetrasulfid (VII), aus Bzl., F. 190°. Die Zers. des Tetrasulfids mit Alkali zu Di-anthranyldisulfid führt über das 9-Anthranylmercaptan welche Verb. in Substanz isoliert werden kann. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2250—55. 1925. Liverpool, Univ.) TAUBE.

Edward S. West, *Kondensationsprodukte des Acetessigesters*. I. Eine neue Verbindung von Glyoxal und Acetessigester, *Formylmethylen-bis-acetessigester*. POLONOWSKI (LIEBIGS Ann. 246. 27 [1888]) kondensierte Acetessigester u. Glyoxal mittels Zinkchlorid u. erhielt die Verbb. I, II u. III. — Wird ein Gemisch von Acet-

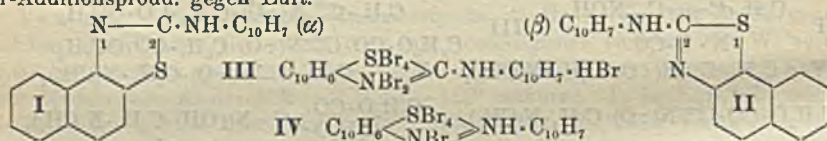


essigester u. Glyoxal schwach alkal. gemacht oder mit Piperidin versetzt, so scheidet sich unter Wärmeentw. ein Öl ab, das große Mengen Harz enthält. In annähernd neutraler Lsg. verläuft die Rk. dagegen fast ohne Harzbildung; man erhält Krystalle u. ein gelbes Öl. Die Krystalle haben die Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7$, enthalten 2 Äthoxylgruppen. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein Oxim einer um H_2O ärmeren Verb. (IV). Alkali bewirkt Verharzung u. Abspaltung von CO_2 . Der B. u. dem Verb. nach liegt *Formylmethylen-bis-acetessigester* vor, entstanden nach $2\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OHC} \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{OHC} \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_2$ (V). V gibt in alkal. Lsg. mit Phloroglucin eine Farbrk., die der des Methylen-bis-acetessigesters sehr ähnlich ist. — Das gleichzeitig entstandene Öl scheidet nach einiger Zeit die krystalline Verb. II aus, die fl. Verb. III bleibt zurück.

Versuche. *Formylmethylen-bis-acetessigester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (V). Mit NaOH gegen Lackmus neutralisierte Glyoxallsg. wird mit Acetessigester versetzt, mit W. verd., bei 20° aufbewahrt; nach 5—6 Tagen werden die Krystalle vom Öl getrennt. Kurze, grobe Nadeln (aus Ä. durch PAe.), F. 109—110° (unkorr.). L. in A., Chlf., mäßig l. in Bzl., Ä., swl. in PAe., unl. in W. Wss. Alkali gibt unter Verharzung eine rothbraune Lsg. Reduziert die Lsgg. von TOLLENS, FEHLING u. BENEDICT. Entfärbt KMnO_4 ; absorbiert Brom in CCl_4 unter starker HBr-Entw. Gibt keine Bisulfidverb. Hydrazine geben Schmiercn. SCHIFFS Reagens wird nicht gefärbt. FeCl_3 in A. gibt purpurbraune Färbung; weitere Farbrkk. sind angegeben. — *Aldoxim des 4,6-Dicarboxäthyl-5-formyl-3-methyl-Δ²-cyclo-hexenons*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$ (IV). Aus V in A. mit salzsaurem Hydroxylamin. Sehr feine seidige Nadeln, F. 94—95° (Zers.). L. in verd. Alkali, unl. in HCl. Reduziert die Lsgg. von TOLLENS, BENEDICT, FEHLING nicht. — Verliert im Vakuum über H_2SO_4 an Gewicht u. zeigt dann F. 140° (Zers.) unter vorheriger Braunfärbung. — Gibt bei 100° unter 20—30 mm H_2O u. NH_3 ab. — *Äther aus β-Oxy-α-methylfuran-carbonsäureäthylester und β-Oxy-crotonsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (II). Das neben V entstehende Öl wird getrocknet, in Ä. gel., mit PAe. versetzt, bei 0° aufbewahrt. Nach umständlicher Reinigung kurze Nadeln aus 70—80%ig. A. F. 138—139,5°. L. in Bzl., Chlf., zl. in Ä., swl. in k., l. in h. A., unl. in wss. Alkali, l. in konz. H_2SO_4 ; wird durch W. wieder gefällt. Reduziert die Lsgg. von FEHLING u. BENEDICT, nicht die von TOLLENS. — *α-Acetessigester-α-methylfuran-β-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (III). Ist neben II in dem außer V entstehenden Öl enthalten. Schwach gelbes Öl von äther. Geruch. Kp._{0.5—0.8} 130—140°, Kp. 290—300°, D.₄²⁰ 1,1488. Ll. in den üblichen organ. Mitteln, unl. in W., swl. in verd. Alkali. Wird durch konz. HCl verharzt. Gibt in A. mit FeCl_3 Portweinfärbung; in alkal. Lsg. mit Nitroprussid eine sofort nach Gelb umschlagende Rotfärbung. Die Lsg. wird mit Essigsäure allmählich blau. Reduziert die Lsgg. von TOLLENS, BENEDICT u. FEHLING. Phenylhydrazin gibt

aus Phenylpropioisäureäthylester u. p-Nitrosodimethylanilin in Chlf.-Lsg. (1 Monat im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen), rotbraune Krystalle mit grünlichen metall. Reflexen (aus Ä.), F. 164° (Zers.); daneben entsteht Tetramethyl-p,p'-diaminoazoxybenzol, F. 230°. — Verb. $C_{19}H_{18}N_2O_8$ (V), aus vorigem durch Umkrystallisation aus A. (Anlagerung von 1 Mol. A.), orangerote Krystalle, F. 134 bis 136° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 55. 729—44. 1925. Florenz, Univ.) ZANDER.

Robert Fergus Hunter, Aminobenzthiazole. II. Naphthylaminonaphthalinazolderivate. (I. vgl. S. 387.) Analog wie früher (I. c.) beschrieben liefert das s-Di- α -naphthylthiocarbamid eine Tetrabromadditionsverb. des 2, α -Naphthylamino- β -naphthiazols (I). An der Luft verliert die Verb. Br u. es entsteht ein Tribromid, welches jedoch nicht so beständig ist, wie die früher beschriebenen Verbb. Die Bromadditionsverb. liefert mit SO_2 unter HBr Entw. die freie Base I, mit hydroxylhaltigen Lösungsmm. u. Alkalien ein Dibromsubstitutionsprod., mit HBr u. weiterem Br liefert I ein Heptabromid III. Das Naphthiazol gibt mit Br ein Hexabromid IV, welche Verb. die üblichen Eigenschaften (Br-Verlust an der Luft, Red. mit SO_2 , Rk. mit hydroxylhaltigen Lösungsmm. u. Alkalien) zeigt. — s-Di- β -naphthylthiocarbamid liefert wie oben ein Hexabromid II in zwei isomeren Formen mit verschiedenem F.; II ist gegen Luft beständig, reagiert aber mit hydroxylhaltigen Lösungsmm.; SO_2 reagiert unter B. der freien Base II. Ferner läßt sich ein Tribromadditionsprod. des 2, β -Naphthylamino- α -naphthiazols herstellen, welche Verb. gegen Luft ebenfalls beständig ist, u. mit hydroxylhaltigen Lösungsmm. Base II liefert. Die Bromierung des 2, β -Naphthylamin- α -naphthiazols in Chlf. liefert das Hexabromadditionsprod. Somit unterscheiden sich die β -Naphthylamino- α -naphthiazole von den entsprechenden α , β -Derivv. durch die Beständigkeit der Br-Additionsprod. gegen Luft.

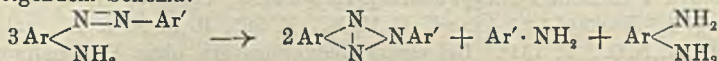


symm. Di- α -naphthylthiocarbamid (nach Hofmann, Liebigs Ann. 57. 256 [1846]) vom F. 196° liefert in Chlf. bromiert das 2, α -Naphthylamino- β -naphthiazol-tetrabromid, $C_{21}H_{14}N_2Br_4S$, aus Chlf. scharlachrote Krystalle, Aufhellung bei 190°, Gelbfärbung bei 200°. Entfärbung bei 260°. An der Luft verliert die Verb. Br u. liefert das Tribromid, $(C_{21}H_{14}N_2Br_3S)_2$, aus Chlf. gelbe Prismen, Entfärbung bei 280°. Mit SO_2 entsteht die freie Base. s-Di- α -naphthylthiocarbamid liefert bei der Einw. größerer Br-Mengen in Chlf. das 2, α -Naphthylamino- β -naphthiazolheptabromid, $C_{21}H_{13}N_2Br_7S$. Gelbfärbung der roten Krystalle bei 160°. Beide Bromide liefern mit A. aufgekocht u. mit 2 n-NaOH behandelt Dibrom-2, α -naphthylamino- β -naphthiazol, $C_{21}H_{14}N_2Br_2S$, aus Bzl. + Essigester, F. 270—272°, Sinterung bei 180°, Gelbfärbung bei 240°. s-Di- α -naphthylthiocarbamid gibt in Chlf. mit Br behandelt das 2, α -Naphthylamino- β -naphthiazoltribromid, $C_{21}H_{14}N_2Br_3S$, scharlachrote Krystalle, bis 280° kein F., Gelbfärbung bei 190°. Sämtliche Bromide geben mit SO_2 reduziert 2, α -Naphthylamino- β -naphthiazol, $C_{21}H_{14}N_2S$, aus Bzl. + Essigester F. 221°. Das Naphthiazol liefert in Chlf. bromiert ein Hexabromid, $C_{21}H_{14}N_2Br_6S$, hochrote Prismen, Verfärbung ohne F. bei 238°. s-Di- β -naphthylthiocarbamid vom F. 198°, wie oben hergestellt liefert in Chlf. bromiert 2, β -Naphthylamino- α -naphthiazolhexabromid, $C_{21}H_{14}N_2Br_6S$, rote Krystalle, Zers. ohne F. bei 216°, Verfärbung bei 190°. Wird bei obiger Rk. die Krystallisation durch Schütteln plötzlich eingeleitet, so entsteht ein isomeres Hexabromid vom F. 196°, Verfärbung bei 140°. Das Hexabromid liefert mit SO_2 reduziert 2, β -Naphthylamino- α -naphthiazol, $C_{21}H_{14}N_2S$, aus Bzl. + Essigester, F. 223°. s-Di- β -naphthylthio-

carbamid liefert ferner in Chlf. bromiert das 2,β-Naphthylamino-α-naphthiazol-tribromid, C₂₁H₁₁N₂Br₃S·HBr, scharlachrote Krystalle vom F. 245°, Verfärbung bei 170°. Das freie Naphthiazol (s. ob.) liefert bromiert das rote Hexabromid vom F. 198°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2270—74. 1925. London, Imp. Coll. für Wissenschaft u. Technologie.)

TAUBE.

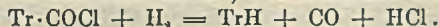
G. B. Crippa, *Pyrogene Prozesse bei der Umwandlung der o-Aminoazoverbindungen in Triazole*. Einige Arylazo-β-naphthylamine wurden durch Kochen in Fl. von verschiedenen Kpp. (vgl. D. R. P. 273443; C. 1914. I. 1718) in Ggw. von Cu- oder Fe-Pulver in die entsprechenden Triazole übergeführt, wobei folgende Temperatureinflüsse beobachtet wurden. Unter 155° findet kein Ringschluß statt; bei Temp. von 155° an steigt die Geschwindigkeit des Ringschlusses mit steigender Temp. Die Verwendung von Fe als Katalysator an Stelle des Cu beeinflußt die Geschwindigkeit des Ringschlusses nur in geringem Maße. Eine oxydierende Wrkg. kommt den Lösungsm. nicht zu; die Zers. der Aminoazoverbb. erfolgt offenbar nach folgendem Schema:



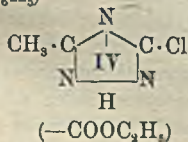
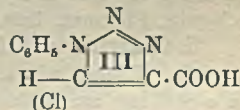
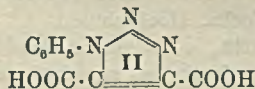
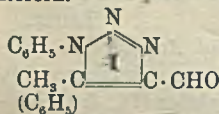
Die Reaktionsdauer (in Stdn.) der Überführung von 5 g Benzolazo-β-naphthylamin in 2-N-Phenyl-1,2-naphthotriazol betrug bei Verwendung folgender Lösungsm.: Vaselineöl (Kp. 280°): 1/3, Chinolin (Kp. 236°): 5, Naphthalin (Kp. 218°): 8, Nitrobenzol (Kp. 208°): 10, Methylanilin (Kp. 199°): 13, Anilin (Kp. 184°): 16, Cymol (Kp. 175°): 30, Terpentinöl (Kp. 155°): 50, Xylol (Kp. 140°): nach 70 Stdn. keine Triazolbildung. — Beim p-Acetyl- u. p-Chlorbenzolazo-β-naphthylamin verläuft die Rk. mit einigen Lösungsm. anomal; dagegen gelang die Darst. des 2-N-p-Chlorphenyl-1,2-naphthotriazols leicht unter Verwendung von Vaselineöl als Lösungsm. — ps-Cumolazo-β-naphthylamin (1-[2',4',5'-Trimethylbenzolazo]-2-aminonaphthalin) ergab bei 1/2, std. Kochen in Vaselineöl (+ Cu) 1,2-Naphthylendiamin (F. 96°), ps-Cumidin u. 2-N-ps-Cumyl-1,2-naphthotriazol (2-N-[2',4',5'-Trimethylphenyl]-1,2-naphthotriazol), C₁₉H₁₇N₃, weiße Nadeln aus A. oder Essigsäure, F. 102°. (Gazz. chim. ital. 55. 706—11. 1925. Pavia, Univ.)

ZANDER.

C. A. Rojahn und Hans Trieloff, *Über die Darstellung heterocyclischer Aldehyde*. III. Triazolaldehyde. (II. vgl. LIEBIGS Ann. 437. 297; C. 1924. III. 334.) Triazolcarbonsäurechloride liefern bei der Red. nach ROSENMUND die entsprechenden Aldehyde, ohne daß ein S- oder N-haltiger „Regulator S“ notwendig wäre. Die Ausbeuten an Aldehyd betragen 50—80% der Theorie. Als Nebenprod. der Red. entstehen größere Mengen der Basen Tr-H, nicht die zu erwartenden Endprodd. Tr-CH₃, der Kohlenstoff entweicht als CO, wahrscheinlich nach:



Nur Triazolcarbonsäuren, die in Nachbarschaft zum COOH einen Substituenten, sei es CH₃ oder C₆H₅ (I), oder mit weit geringerem Erfolg, ein COOH (II) oder Halogenatom (III) tragen, sind befähigt, Säurechloride u. weiter Aldehyde zu liefern.



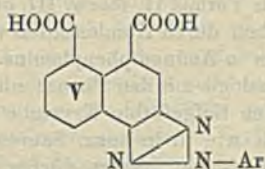
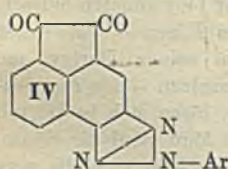
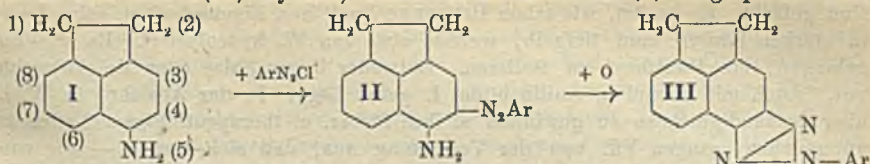
Die aus Diazobenzolimid u. Acetessigester zu gewinnende Triazolcarbonsäure liefert mit Thionylchlorid 1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäurechlorid, C₁₀H₈ON₃Cl, I aus Bzl. + PAe., F. 133°, ll. in Bzl., Xylol u. Chlf., wl. in Ä. u. PAe. Amid, C₁₀H₁₀ON₃, aus Eg. u. A., F. 217—218°, Anilid, C₁₀H₁₁ON₃, aus Eg.

u. A., F. 149—150°. Die Red. nach ROSENMUND in Xylol mit BaSO_4 -Pd als Katalysator ausgeführt liefert *1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_3$ (I), aus Xylol + PAe., F. 52°, ll. in Xylol u. A., wl. in Ä., unl. in PAe. *Bisulfitverb.*, F. 158°, *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_3$, aus A., F. 226—227°, ll. in A. u. Bzl., wl. in W., *Aminoguanidinnitrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_8$, aus verd. A., F. 224°, *Anil*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, aus A., F. 256°, *syn-Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2$, aus A., F. 162°, wl. in A., Chlf., Bzl., unl. in W. u. PAe. Mit Acetylchlorid u. Pyridin entsteht aus dem Oxim das *1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäurenitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3$, aus verd. A., F. 63—64°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Ä. Der Aldehyd I liefert ein *Cyanessigesterkondensationsprod.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, aus A., F. 126—127°. Das Oxim gibt mit Na-Amalgam in saurer Lsg. reduziert *1-Phenyl-4-aminomethyl-5-methyl-1,2,3-triazol*, als *Hydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}$, F. 182 bis 184°, *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_7$, aus A., F. 328°. Aldehyd I liefert mit Na in Essigester zur Rk. gebracht *1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-acrylstäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, aus W., F. 189°, ll. in A., wl. in Bzl. u. PAe. Als Nebenprod. der Red. des Chlorids I zum Aldehyd I entsteht *1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3$, aus PAe., F. 64°, u. *1-Phenyl-4,5-dimethyl-1,2,3-triazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$, F. 98°, ll. in A. u. A., unl. in W. *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_7$, F. 131°. Bei einem Reduktionsvers. ohne Vorschaltung einer glühenden Cu-Spirale in den Gasstrom entstand *1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäureanhydrid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$, aus Xylol, F. 189°. Aus der Diazobenzolimid u. Benzoylessigester zu erhaltenden Säure entsteht mit Thionylchlorid *1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäurechlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{Cl}$ (I), aus Xylol + PAe., F. 101°, *Amid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_4$, aus verd. Eg., F. 174°, l. in A., Bzl. u. Chlf., unl. in W., *Anilid*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{ON}_2$, aus einem Gemisch von $\frac{2}{3}$ A. u. $\frac{1}{3}$ Eg., F. 147—148°. Die Red. nach ROSENMUND liefert *1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (I), aus Xylol + PAe., F. 104—105°, *Oxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_4$, aus verd. A., F. 176°, *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_6$, aus A., F. 224°, *Amidoguanidinnitrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_8$, aus verd. A., F. 205°, *Anil*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, aus A., F. 136—137°, *Kondensationsprod.* mit *Cyanessigester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$, aus A., F. 165—166°. Das Na-Salz des 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylesters liefert mit PCl_5 u. POCl_3 *1-Phenyl-5-chlor-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{ClN}_3$ (III), aus Xylol + PAe., F. 78°, ll. in Xylol, Bzl., wl. in Ä., unl. in PAe. Durch Verseifen mit HCl entsteht die freie *Säure*, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$, aus Chlf. + PAe., F. 189—190°, ll. in W., A. u. Bzl., wl. in Chlf., swl. in PAe. *Chlorid*, $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}_3\text{Cl}_2$, aus Bzl. + PAe., F. 125—126°, ll. in Bzl., Xylol, Chlf., wl. in Ä., unl. in PAe. (Das Chlorid kann auch direkt aus der Oxyssäure hergestellt werden.) *Amid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONCl}$, aus A., Eg. u. W., F. 182—183°, *Anilid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONCl}$, aus A., F. 146°, ll. in Eg. u. A., wl. in Ä., unl. in W. Verss., die 4,5-Dicarbonsäure mit Thionylchlorid umzusetzen, führten nicht zum Ziel, es gelang lediglich, das *1-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredianid*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_6$, aus verd. Eg., F. 228°, zu isolieren; ll. in Chlf., Eg., wl. in A. u. Bzl., unl. in W. 2-Chlor-5-methyl-1,3,4-triazol liefert in Ä. mit Chlorkohlensäureester versetzt u. mit Na in Ä. umgesetzt *2-Chlor-3(4)-N-carboxäthyl-5-methyl-1,3,4-triazol*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ (IV), aus A., F. 58—59°, ll. in A., Ä., Bzl. u. Xylol, wl. in PAe. (LIEBIGS Ann. 445. 296—306. 1925. Braunschweig, Pharmaz. Inst. der Techn. Hochschule.)

TAUBE.

G. Charrier und A. Beretta, *o-Aminoazoverbindungen und Acenaphthen-1,2,3-triazole*. Ebenso wie α -Naphthylamin bei substituierter 4-Stellung mit Diazoverbb. in o-Stellung zur Aminogruppe kuppelt, kuppelt *5-Aminoacenaphthen* (I), das ebenfalls als p-substituiertes α -Naphthylamin (4,5-Äthylen-1-naphthylamin) zu betrachten ist, in o-Stellung zur Aminogruppe, d. h. in 4-Stellung. Durch Oxydation gehen diese o-Aminoazoverbb. (II) in die entsprechenden *2-N-Aryl-4,5-acenaphthotriazole* (III) über. Durch Red. entstehen aus den o-Aminoazoverbb. die entsprechenden 4,5-Diaminoacenaphthene. Der in den Acenaphthotriazolen enthaltene Triazolring ist sehr beständig; er bleibt bei Oxydation der Triazole erhalten, während die Äthylen-

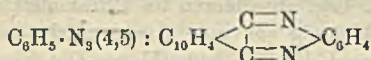
brücke zum Chinon (IV) oxydiert, bezw. zur Dicarbonsäure (V) aufgespalten wird.



Versuchsteil. (Mitbearbeitet von **Marcella Kruch**.)
4-Benzolazo-5-aminoacenaphthen, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (II, Ar = C_6H_5), aus I in alkoh. Lsg. u. Benzoldiazoniumchlorid bei 40–50°, granatrote Prismen oder grünmetall.

Nadeln aus A., beide Formen haben F. 140°. — **4,5-Diaminoacenaphthen**, aus vorigem durch Red. mit Na-Hydrosulfit in alkal. Lsg., weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 140–142°. — **2-N-Phenyl-4,5-acenaphtho-1,2,3-triazol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (III, Ar = C_6H_5), aus 5-Amino-4-benzolazoacenaphthen in alkoh. Lsg. durch Oxydation mit ammoniakal. CuSO_4 -Lsg. (14 Stdn. unter zeitweiligem Nachgeben von NH_3 kochen), glänzende, farblose Nadeln aus A., F. 186°; konz. H_2SO_4 löst gelb. — **2-N-Phenyl-4,5-triazolacenaphthenchinon**, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ (IV, Ar = C_6H_5), aus vorigem durch Oxydation mit Dichromat in Eg. (einige Min. kochen), gelbe Nadeln aus Eg., F. 268°.

— **Monophenylhydrazon**, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ON}_3$, hellrote Nadeln aus Bzl., F. 254°. — **Phenazin** $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{N}_6$ (nebensteh.), aus dem Chinon u. o-Phenylendiamin, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 300°; die benzol. Lsg. fluoresciert intensiv

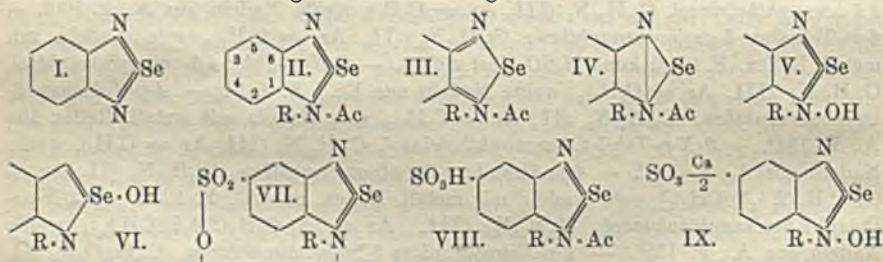


grün. — **2-N-Phenyl-3,4-triazolnaphthalsäure**, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ (V, Ar = C_6H_5), aus dem Chinon durch Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. in der Hitze, weiße Nadeln aus HCl-baltigem W., F. 218°. — Entsprechend den Phenylderivv. wurden folgende Derivv. dargestellt: **4-o-Toluolazo-5-aminoacenaphthen**, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (II, Ar = C_7H_7), rote Nadeln mit metall. Reflexen, F. 175°; konz. H_2SO_4 löst rotviolett. — **2-N-o-Tolyl-4,5-acenaphthotriazol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (III, Ar = C_7H_7), weiße Nadeln aus A., F. 100°. — **4-m-Toluolazo-5-aminoacenaphthen**, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (II, Ar = C_7H_7), rote Nadeln mit metall. Reflex, F. 171°; konz. H_2SO_4 löst violett. — **2-N-m-Tolyl-4,5-acenaphthotriazol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3$ (III, Ar = C_7H_7), weiße Nadeln aus Eg., F. 181°. — **4-p-Toluolazo-5-aminoacenaphthen**, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (II, Ar = C_7H_7), rote Nadeln mit metall. Reflex aus A., F. 154°. — **2-N-p-Tolyl-4,5-acenaphthotriazol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (III, Ar = C_7H_7), weiße Nadeln aus A., F. 198°. — **4-ps-Cumolazo-5-aminoacenaphthen**, $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_3$ [II, Ar = $(1 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(2,4,5)(\text{CH}_3)_3$], rote Nadeln mit metall. Reflex, aus A., F. 170°. — **2-N-ps-Cumyl-4,5-acenaphthotriazol**, $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_3$ [III, Ar = $(1 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(2,4,5)(\text{CH}_3)_3$], weiße Nadeln aus A., F. 150°. — **4-p-Nitrobenzolazo-5-aminoacenaphthen**, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ (II, Ar = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$), rotbraune Nadeln mit metall. Reflexen, aus A., F. 195°; konz. H_2SO_4 löst rotviolett. — **4-p-Chlorbenzolazo-5-aminoacenaphthen**, rote Nadeln aus A., F. 184°. — **2-N-p-Chlorphenyl-4,5-acenaphthotriazol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}$, weiße Nadeln aus A. oder Eg., F. 223°, konz. H_2SO_4 löst gelb. — **4-p-Brombenzolazo-5-aminoacenaphthen**, rote Nadeln mit metall. Reflex, aus A., F. 185°. — **2-N-p-Bromphenyl-4,5-acenaphthotriazol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}$, weiße Nadeln aus Eg. oder A., F. 231°. (Gazz. chim. ital. 55. 745–54. 1925. Pavia, Univ.)

ZANDER.

Battegay und J. Vèchot, *Über Piaselenazoniumsalze*. Das Piaselenol (I., vgl. HINSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 862 [1889]), das konstitutionell dem Phen-

azin nahe steht, ist wie dieses ein wirksames Chromogen, das Amino- u. Oxyderiv. sind gefärbt. Es besitzt, wie schon HINSBERG fand, bas. Eigenschaften, seine Lsgg. in starken Säuren sind tiefgelb, werden aber von W. hydrolysiert. Es ist Vffn. gelungen, ein *Perchlorat* zu isolieren. Entweder liegen Salze oder Molekülverb. vor. Auch mit Phenol u. Anilin bildet I. gelbe Lsgg. In der Absicht, in W. I., aber beständige Salze zu gewinnen u. ihre färber. u. therapeut. Eigenschaften zu untersuchen, gingen Vff. von der Vermutung aus, daß sich von I. — wie vom Phenazin — Salze der allgemeinen Formel II. (bezw. III. oder IV.) ableiten müssen, was auch der Fall ist. Sie entstehen durch Kondensation von Salzen — es wurden nur Hydrochloride benutzt — des o-Aminodiphenylamins u. seiner Deriv. mit seleniger Säure u. werden — in Analogie mit den Phenazoniumsalzen — als *Piaselenazoniumsalze* bezeichnet. Sie bilden tiefgefärbte Krystalle u. lösen sich in W. mit derselben gelben bis roten Farbe wie I. in konz. Säuren. Man wird die Säuresalze von I. daher auch als Azoniumsalze ansehen dürfen. Versetzt man die wss. Lsgg. von II. mit Laugen oder NH_4OH , so tritt zuerst tiefrote Färbung u. B. eines gelatinösen roten Nd. ein, der aber sehr schnell in farbloses o-Aminodiphenylamin (bezw. Deriv.) übergeht. In der Lsg. befindet sich Alkaliselenit. Auf Zusatz von Säure zu dem Gemisch bildet sich II. zurück. In dem roten Nd. vermuten Vff. das Azoniumhydroxyd V., dieses lagert sich in VI. um, das der Hydrolyse unterliegt. Red. von II. mit sauren oder bas. Agenzien bewirkt dieselbe Spaltung, jedoch unter Abscheidung von Se statt Selenit. — II. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ac} = \text{Cl}$) färbt tannierte Baumwolle, Wolle u. Seide hellbraun mit violetterm Stich. In den Kern eingeführtes Cl ist fast ohne Wrkg., NO_2 verursacht gelbere Nuancen, SO_3H wirkt schwach aufhellend, OH schwach vertiefend. — Spektroskop. Befunde: Phenazin, I. u. II. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ac} = \text{Cl}$) in alkoh. Lsg. absorbieren im Ultraviolett analog. In wss. Lsg. ist die Absorption von II. abhängig von pH . Am deutlichsten macht sich dies bei dem inneren Salz VII. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$) bemerkbar. Die frisch hergestellte Lsg. 1 : 10000 ist gelb, wird aber sehr schnell grün, besonders beim Erwärmen. Die gelbe u. grüne Lsg. geben bei $\text{pH} = 2$ sehr ähnliche Spektren, vielleicht entspricht erstere VII., letztere VIII. Ein ganz anderes Spektrum liefert dagegen die rote Lsg. in verd. NaOH von $\text{pH} = 9$, zweifellos die Folge einer molekularen Verschiebung. (Kurven im Original.) — Die therapeut. Prüfung der neuen Salze hat unbefriedigende Resultate ergeben.

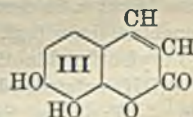
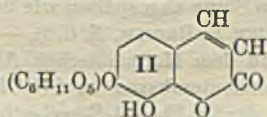
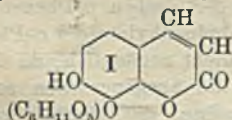


Piaselenoperchlorat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{ClSe}$. Aus I. u. konz. HClO_4 -Lsg. bei 50–60°. Kanariengelbe Krystalle, die von W. sofort hydrolysiert werden. — *Phenylpiaselenazoniumchlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{ClSe}$ (nach II., III. oder IV., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Aus o-Aminodiphenylaminhydrochlorid u. SeO_2 in sd. W. Krystalle aus A., je nach Konz. u. Schnelligkeit der Ausscheidung gelb bis stahlblau, Zers. bei ca. 215°, zl. in w. W., A., Eg., wl. in k. W., unl. in A., KW-stoffen, beständig gegen sd. W. — *4-Chlorderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Se}$. Aus p-Chlor-o-aminodiphenylaminhydrochlorid bei 60°. Braune Krystalle aus A., wl. in W., A. Wird von sd. W. allmählich zers. — *4-Nitroderiv.*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{ClSe}$. Aus p-Nitro-o-aminodiphenylaminhydrochlorid. Orangerote Krystalle

oder blaue Nadelchen aus A., wl. in k. W., l. in A., Eg., unl. in Ä. — Das 4-Amino-deriv. ist durch Red. des vorigen nicht erhältlich, da hierbei völlige Zers. eintritt. Kondensation von *p,o*-Diaminodiphenylaminhydrochlorid mit SeO_2 liefert ein schwarzes, amorphes Prod. von ungewisser Zus. Bei partieller Red. des *p,o*-Dinitrodiphenylamins wird das NO_2 in o zuerst reduziert. Bei der Benzoylierung des *p,o*-Diaminodiphenylamins entsteht *p*-Amino-*o*-benzoylamindiphenylamin, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 213 bis 214°. — *Na*-Salz der 4-Dimethylamino-2'-nitrodiphenylamin-4'-sulfosäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{SNa}$. Aus dem *Na*-Salz der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure u. neutralem Dimethyl-*p*-phenylendiaminsulfat + 1 Mol. NaOH in sd. A. Orangerote Blättchen aus A., sl. in W., wl. in k. A., unl. in Ä., oxydabel. Das entsprechende NH_2 -Deriv. konnte wegen zu großer Oxydierbarkeit nicht isoliert werden. Auch direkte Kondensation der reduzierten Lsg. des NO_2 -Deriv. mit SeO_2 lieferte kein faßbares Prod. — β -Naphthyl-4-nitropiaseleazoniumchlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{ClSe}$ (nach II., $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7$). Aus *p*-Nitro-*o*-aminophenyl- β naphthylamin in sd. Eg. + konz. HCl . Grünbraune Krystalle mit 1 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wl. in k. W., l. in A., Eg., unl. in Ä. — *p,o*-Diaminophenyl- β -naphthylaminhydrochlorid (aus *p,o*-Dinitrophenyl- β -naphthylamin mit Fe u. HCl) gibt mit SeO_2 ein amorphes Prod. — *p*-Oxyphenyl-4-nitropiaseleazoniumchlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{ClSe}$ (nach II., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$). Aus *o*-Amino-*p*-nitro-*p'*-oxydiphenylaminhydrochlorid. Orangebraune Krystalle, l. in W., A., unl. in Ä. — Phenylpiaseleazoniumhydrogensulfonat, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{SSe}$ (VII., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Aus dem Hydrochlorid der *o*-Aminodiphenylamin-*p*-sulfosäure. Grünbraunes Prod. Gibt mit CaCO_3 in sd. W. eine rote *Ca*-Salzlg. (nach IX.), beim Eindampfen tritt Spaltung ein. — 4'-Oxy-2-nitrodiphenylamin-4-sulfosäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$. Aus 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure, *p*-Aminophenol u. *Na*-Acetat in sd. verd. A. Nadeln, sl. in W., A. Alkal. Lsgg. tiefgelb. — 4'-Oxy-2-aminodiphenylamin-4-sulfosäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Aus dem vorigen mit Fe oder Zn u. HCl . Graue Krystalle, sehr oxydabel. — *p*-Oxyphenylpiaseleazoniumhydrogensulfonat, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{SSe}$ (VII., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$). Aus dem vorigen, man benutzt direkt die reduzierte Lsg. des Nitroderiv. Orangerote Blättchen aus W. oder A. Gegen Alkalien etwas beständiger als die übrigen Verbb. Wird aus den blutroten Lsgg. in verd. Laugen (Sulfonate des Azoniumhydroxyds) mit Säure zunächst sofort wieder gefällt, erst bei längerer Einw. oder mit konz. Laugen tritt die übliche Zers. ein. Mit CaCO_3 in W. erhält man auch eine blutrote Lsg. u. nach Eindampfen das *Ca*-Sulfonat des *p*-Oxyphenylpiaseleazoniumhydroxyds, $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{SSe})_2\text{Ca}$ (IX., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$), tiefrot, sl. in W., unl. in A., Ä. Gibt mit Säure VII. zurück. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1271—91. 1925.)

LINDENBAUM.

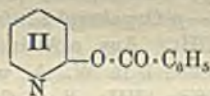
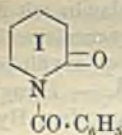
P. Leone, *Konstitution und Synthese des Daphnins*. Daphnin, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9$ (I oder II), ist das Glucosid des Daphnetins (III) (7,8-Dioxycumarins). Die Synthese wurde auf folgendem Wege durchgeführt: Pyrogallol-4-aldehyd wurde mit Acetanhydrid (+ *Na*-Acetat) kondensiert, wobei III erhalten wurde; III wurde in alkal. Lsg. mit β -Acetobromglykose kondensiert, wobei das Tetraacetylglucodaphnetin entstand, welches bei der Verseifung Daphnin lieferte. Das so erhaltene Prod. war in den physikal. u. chem. Eigenschaften mit dem natürlichen vollkommen ident.



Versuchsteil. *Pyrogallol-4-aldehyd*, aus 20 g Pyrogallol u. 27,5 g Zinkeyanid in 200 ccm Ä. durch Einleiten von trockenem HCl (vgl. ADAMS u. LEVINE, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2373; C. 1924. I. 1186), grünliche Lamellen aus wenig W., F. 160°. — *Daphnetin* (III), aus vorigem (2 g), 10 g Acetanhydrid u. 3 g *Na*-Acetat

durch 6-std. Erhitzen, Verd. mit W., Eindampfen bis fast zur Trockne u. 10 Min. Kochen nach weiterem Wasserzusatz (Verseifung der Acetylgruppen), gelbgrünliche Nadeln aus verd. A., F. 261—263°. — *Tetraacetylglucodaphnetin*, $C_{23}H_{21}O_{13}$, aus III in alkal. Lsg. u. β -Acetobromglucose in Aceton (12 Stdn. stehen lassen), winzige nadelähnliche Krystalle aus Methylalkohol, F. 220°, $[\alpha]_D^{17} = -52,52^\circ$. — *Glucodaphnetin* (*Daphnin*), $C_{15}H_{16}O_9$ (I oder II), aus vorigem in methylalkoh. Lsg. durch Einleiten von NH_3 , fast farblose Prismen aus A., F. 215—216°, $[\alpha]_D^{17} = 2^{11},4^\circ$; eine Entscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden Konstitutionsformeln ist vorläufig unmöglich. (Gazz. chim. ital. 55. 673—78. 1925. Rom, Univ.) ZANDER.

A. Tschitschibabin und O. Oparina, *Benzylierung von α -Pyridon*. Bei Verss., das *N*-Benzoyl- α -pyridon (I) u. das Benzoat des α -Oxypyridins (II) darzustellen, wurde stets nur eine Verb. vom F. 42° erhalten, deren bas. Eigenschaften eher für die Formel II sprechen. Die leichte Durchführbarkeit der Rk. widerlegt die Ansicht G. MAYERS (Monatshefte f. Chemie 26. 1303; C. 1906. I. 555), wonach in α -Pyridon kein Säureradikal eingeführt werden kann.



Versuche. 4 g Pyridon in wenig W. wurden mit viel NaOH u. viel Benzoylchlorid zuerst bei Zimmertemp., dann bei Erwärmung geschüttelt; das Reaktionsprodukt wurde mit Soda ausgesalzt u. mit

Ä. aufgenommen, der Ä. abdest., der Rückstand in HCl gel. Es bleibt *Benzoeanhydrid* ungel., die Lsg. enthält das salzsaure α -Oxypyridinbenzoat. Die freie Base (II) schm. bei 42°, Kp.₅₀ 183—186°, sll. in organ. Fl. *Chloroplatinat*, $2C_2H_5 \cdot O_2N + 2HCl + PtCl_4$, F. 186° (Zers.), orangefarbene Krystalle, bildet sich aus salzsaurem Lsg. von II u. $PtCl_4$ nur in der Kälte. Mit Pikrinsäure liefert II das *Pikrat des α -Pyridons*, F. 170°. — Aus je 1 Mol. Pyridon u. Benzoeanhydrid in sd. Ä. entstanden II u. Benzoesäure. — Aus je 1 Mol. α -Jodpyridin u. Na-Benzoeat in Ggw. von Cu-Bronze bei 250° wurde II dargestellt, desgl. aus je 1 Mol. Benzoesäureanhydrid u. Pyridindiazotat in Ä. bei 0°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 153 bis 156. 1925. Moskau, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

A. Tschitschibabin und N. Jeletzky, *Zur Charakteristik der Pyridontautomerie*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 167—73. 1925. — C. 1924. II. 981.) BIKERMAN.

A. Tschitschibabin und A. Kirssanow, *Darstellung von Oxycarbonsäuren aus Oxypyridinen nach dem Verfahren von Kolbe*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 174—76. 1925. — C. 1924. II. 981.) BIKERMAN.

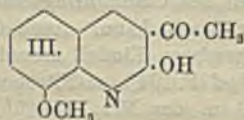
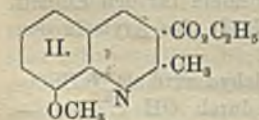
J. Tröger und D. Dimitroff, *Über α -Phenyl- β -anisolsulfonchinoline und α -Phenyl- β -phenetolsulfonchinoline*. Schon TRÖGER u. v. SEELEN (Journ. f. prakt. Ch. 105. 208; C. 1923. III. 147) haben die große Beständigkeit der α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline festgestellt. Die unten beschriebenen neuen Vertreter dieser Körperklasse haben sich auch gegen Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. als resistent erwiesen, während α -Phenylchinolin unter diesen Bedingungen zu Benzoylanthranilsäure oxydiert wird. Dagegen wird der SO_2R -Rest durch nascierenden H ebenso leicht u. in demselben Sinne abgespalten wie bei den β -Anisol- u. β -Phenetolsulfonchinaldinen (vgl. TRÖGER u. BROHM, S. 673). — Die Jodmethylate der α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline sind dem Hofmannschen Abbau nicht zugänglich, da die mit AgOH entstehenden Ammoniumbasen in CH_3OH u. die Ausgangsbasen zerfallen. — Von den Salzen der α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline, die sämtlich zur hydrolyt. Spaltung neigen u. daher nur mit ziemlich konz. Säuren erhältlich sind, sind meist nur die sauren Sulfate hitzebeständig.

Versuche. α -Phenyl- β -o-anisolsulfonchinolin, $C_{22}H_{17}O_3NS$. Aus o-Aminobenzaldehyd u. o-Anisolsulfonacetophenon (vgl. TRÖGER u. BECK, Journ. f. prak. Ch.

87. 299; C. 1913. II. 36) ohne Verdünnungsmittel (Rohr, 220°, 8 Stdn.), mit HCl auskochen. Gelbliche rhomb. Krystalle aus A., F. 219°. — Salze: $C_{22}H_{17}O_3NS$, HCl, gelblichweiße Tafeln, ziemlich hitzebeständig, bei 105° fast keine Abnahme, verträgt 160°. $C_{22}H_{17}O_3NS$, HNO_3 , Tafeln, verliert bei 105° die meiste HNO_3 . $C_{22}H_{17}O_3NS$, H_2SO_4 , gelbliche Tafeln, bei 160° beständig. — *Jodmethylat*, $C_{22}H_{17}O_3NJS$. Mit CH_3J u. CH_3OH (Rohr, 100°). Tiefrote Prismen aus A., F. 206—208°. — Die Base wird von Sn u. HCl in *o*-Methoxythiophenol u. *Tetrahydro- α -phenylchinolinhydrochlorid*, $C_{15}H_{15}N$, HCl (Chloroplatinat nicht erhältlich) gespalten. — *p*-Anisolsulfonacetophenon, $C_{15}H_{11}O_3S$. Aus ω -Bromacetophenon u. Na-*p*-Anisolsulfinat in h. A. Nadeln aus A., F. 110°. — *Oxim*, $C_{15}H_{15}O_3NS$, Prismen aus A., F. 134°. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{19}O_3N_2S$, Drusen aus A., F. 138°. — α -Phenyl- β -*p*-anisolsulfonchinolin, $C_{22}H_{17}O_3NS$. Darst. wie oben bei 190—205°. Aus A., F. 187°. — Salze: $C_{22}H_{17}O_3NS$, HCl, Nadeln, Zers. von 105° ab, swl. in verd. HCl. $C_{22}H_{17}O_3NS$, HNO_3 , Prismen, bei 105° beständig, schm. bei 110° u. zers. sich bei weiterem Erhitzen. $C_{22}H_{17}O_3NS$, H_2SO_4 , Nadelchen, bei 105—108° beständig, erst bei 170° Abnahme. — *Jodmethylat*, $C_{22}H_{17}O_3NJS$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 133—135°. — Die Base liefert bei der Red. *p*-Methoxythiophenol. — *o*-Phenetolsulfonacetophenon, $C_{14}H_{14}O_3S$. Wie oben mit Na-*o*-Phenetolsulfinat. Prismen aus A., F. 99°. — *Oxim*, $C_{16}H_{17}O_3NS$, Warzen oder Drusen aus A., F. 129°. — *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{19}O_3N_2S$, gelbliche Blättchen aus Eg., F. 177°. — α -Phenyl- β -*p*-phenetolsulfonchinolin, $C_{23}H_{19}O_3NS$, gelblichweiße Prismen aus A., F. 174—175°. — Salze: $C_{23}H_{19}O_3NS$, HCl, rhomb. Plättchen, bei 105° beständig, verliert auch bis 145° nur einen Teil der HCl. $C_{23}H_{19}O_3NS$, HNO_3 , Oktaeder, bei 105° beständig, schm. bei 110° u. zers. sich bei 145°. $C_{23}H_{19}O_3NS$, H_2SO_4 , rhomb. Plättchen, Abnahme erst bei 170°. — *Jodmethylat*, $C_{23}H_{19}O_3NJS$, goldgelbe Prismen aus A., F. 122°. — Die Base liefert bei der Red. *o*-Äthoxythiophenol. — α -Phenyl- β -*p*-phenetolsulfonchinolin, $C_{23}H_{19}O_3NS$. Aus dem von TRÖGER u. BECK (l. c.) dargestellten Keton. Prismen aus A., F. 153—154°. — Salze: $C_{23}H_{19}O_3NS$, HCl, Nadeln, Zers. von 105° ab. $C_{23}H_{19}O_3NS$, HNO_3 , Nadeln, verliert bei 105° fast alle HNO_3 , schm. zwischen 130 u. 140°, zers. sich bei 150°. $C_{23}H_{19}O_3NS$, H_2SO_4 , Krystalle, bei 105° beständig, bei 130° geringe Abnahme. — *Jodmethylat*, $C_{23}H_{19}O_3NJS$, tiefrote Prismen, F. 169—170°. — Die Base liefert bei der Red. *p*-Äthoxythiophenol. (Journ. f. prakt. Ch. 111. 193—206. 1925.) LINDENBAUM.

J. Tröger und E. Dunker, *2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und einige Derivate desselben*. Das von HODGSON u. BEARD (Journ. Chem. Soc. London 127. 875; C. 1925. II. 21) beschriebene Verf. zur Red. der Nitro-*m*-oxy- u. -*m*-methoxybenzaldehyde ist zur Reindarst. dieser Verbb. wenig geeignet, genannte Autoren haben ihre Prodd. auch nicht in Substanz isoliert. Vorteilhafter reduziert man diese Nitroaldehyde in Form ihrer $NaHSO_3$ -Verbb. mit $FeSO_4$ u. Soda. Besonders leicht erhältlich ist so der *2-Amino-3-methoxybenzaldehyd* (I), während die isomere 6-Amino-verb. nicht selbst, sondern nur in Form von Deriv. gewonnen werden konnte (vgl. nachst. Ref.). I zeichnet sich durch außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit aus.

Versuche. Nitrierung des *m*-Methoxybenzaldehyds u. Trennung der drei Nitroderiv. nach RIECHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2347 [1889]). — *2-Amino-3-methoxybenzaldehyd*, $C_8H_9O_2N$. Wss. Lsg. von 1,8 g *2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd* (F. 102°) + nötige Menge $NaHSO_3$ wird zur sd. wss. Lsg. von 15 g Ferrosulfat gegeben, Soda his zur alkal. Rk. zugefügt, h. filtriert, Lsg. u. Nd. ausgeäthert. Ausbeute 84%. Dickes, rotbraunes Öl von bas. Natur, mit Wasserdampf nicht flüchtig.



— *Oxim*, $C_8H_{10}O_2N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 142°, sll. in A. — *Semicarbazon*,

$C_9H_{12}O_2N_1$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 223°. — *Phenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}ON_3$, Nadeln aus A., F. 139°. — *o-Methoxychinaldin- β -carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_3N$ (II). Aus I u. Acetessigester in wenig A. + einige Tropfen NaOH (Wasserbad). Nadeln aus verd. A. mit 1 H₂O, lufttrocken F. 76–79°, nach Verlust des H₂O über H₂SO₄ F. 102,5°. Nach Red. mit Sn u. HCl u. Entzinnen Rotfärbung mit FeCl₃ (Hydrierungsprod.?). *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{16}O_3N)_2PtCl_6$, gelbe Nadeln aus verd. HCl. — *Freie Säure*, $C_{12}H_{11}O_3N + 3H_2O$. II. wird mit konz. HCl (Rohr, 120°) zum Hydrochlorid der Säure verseift, dieses in wss. Lsg. mit AgNO₃ gefällt, Filtrat vorsichtig mit NH₄OH versezt, erhaltenes Ag-Salz in wss. Suspension mit H₂S zerlegt, Filtrat eingengt. Kryställchen, F. 126° unter Aufbrausen. H₂O-Best. wegen Zers. bei 105° unmöglich. *Ag-Salz*, $C_{12}H_{10}O_3NAg$, amorph. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{11}O_3N$, HCl, am leichtesten durch Verseifen von II. mit wss. NaOH + A. (Wasserbad), eindampfen, Rückstand in wenig W. lösen, HCl zusetzen; gelbe Säulen mit 1 H₂O (?), obwohl Gewichtsverlust bei 105° gering. *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{12}O_3N)_2PtCl_6$, braunrote Nadeln. *Nitrat*, gelbe Krystalle, F. 146° (Zers.) nach Sintern bei 136°. — *o-Methoxy- β -acetylcarbostyryl*, $C_{12}H_{11}O_3N$ (III). Aus I u. Acetessigester ohne Lösungsm. (Rohr, 160°, 3 Stdn.). Nach Waschen mit Ä. kanariengelbe Nadeln, F. 183°. — *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{17}O_2N_3$, orangegelbe Drusen mit essigsaurer Lsg. der Komponenten, F. 119°. (Journ. f. prakt. Ch. III. 207–16. 1925.) LINDENBAUM.

J. Tröger und H. Fromm, *Über den Einfluß der Stellung der NO₂- und NH₂-Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in Nitro- und Aminoderivaten von m-Oxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd*. Vf. beabsichtigten, den 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd (I) zur NH₂-Verb. zu reduzieren u. letztere zur Synthese von p-Oxychinolinderiv. zu benutzen. Da die Red. jedoch nicht gelang, wurde versucht, I nach dem Verf. von TRÖGER u. KÖPPEN-KASTROP (Journ. f. prakt. Ch. 104. 335; C. 1923. I. 846) mit Arylsulfonacetonitrilen zu kondensieren u. durch nachfolgende Red. Chinolinringschluß zu erzielen. Die erste Stufe ließ sich indessen nur schwer, die zweite nicht verwirklichen. Auffallend glatt dagegen reagiert der 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd (II) mit genannten Nitrilen, natürlich sind die Kondensationsprodd. zur Überführung in Chinolinderiv. nicht befähigt. — In der Annahme, daß das freie OII störend wirkt, wurden I u. II methyliert. Auch die Methyläther zeigen dasselbe Bild: Der 4-Nitro-3-methoxybenzaldehyd (III) kondensiert sich mit den Nitrilen glatt, der 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd (IV) kaum. Dagegen reagiert der 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd (V) wieder ebenso glatt wie III. — Aus den Verss. folgt, daß die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe im 3-Oxy- u. 3-Methoxybenzaldehyd durch ein NO₂ in 2 u. noch mehr in 4 erhöht, durch ein NO₂ in 6 vermindert oder aufgehoben wird. Die Kondensationsprodd. aus V schm. am höchsten. — Der 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd (VI), der in Substanz nicht isoliert werden konnte, liefert mit den Nitrilen die erwarteten Chinolinderiv., wenn auch ziemlich träge. Äußerst leicht reagiert dagegen der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd (VII, vgl. vorst. Ref.), auch viel leichter wie V. Der Unterschied von VI u. VII lehrt, daß die Möglichkeit des Chinolinringschlusses allein für den Eintritt der Kondensation nicht maßgebend sein kann. Auch die Größe des Aryls in den Nitrilen scheint übrigens einen gewissen Einfluß auszuüben.

Versuche. *m-Oxybenzaldehyd* (F. 104°). *m-Nitrobenzaldehyd* wird als NaHSO₃-Verb. reduziert (vgl. vorst. Ref.) u. das NH₂ wie üblich durch OH ersetzt. — Nitrierung nach TIEMANN u. LUDWIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2052 [1882]). II (F. 128°) wird mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Rückstand I (F. 166°) durch Krystallisation aus Chlf. gewonnen (vgl. dazu FRIEDLÄNDER u. SCHENCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3040 [1914], daselbst Konst.-Beweis für II). — Methylierung zu III (F. 107°) u. IV (F. 83°) mit CH₃J u. alkoh. KOH. — Die folgenden Verb. der allgemeinen Formel $(NO_2)(OH)C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot SO_2 \cdot R$ werden aus

gleichen Moll. II u. Arylsulfonacetonitril in wenig A. ohne oder mit einigen Tropfen Pyridin (Wasserbad) dargestellt. — *α*-Benzolsulfon-β-[3-oxy-4-nitrophenyl]-acrylsäurenitril, $C_{15}H_{10}O_5N_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 155–156°. — *α*-4'-Toluolsulfonderiv., $C_{16}H_{12}O_5N_2S$, gelbe Krystalle aus A., F. 184°. — *α*-4'-Chlorbenzolsulfonderiv., $C_{16}H_9O_5N_2ClS$, goldglänzende Nadeln aus A., F. 170°. — *α*-4'-Brombenzolsulfonderiv., $C_{16}H_9O_5N_2BrS$, eigelbe Nadeln aus A., F. 182–183°. — *α*-2'-Naphthalinsulfonderiv., $C_{18}H_{12}O_5N_2S$, eigelbe Nadeln aus A., F. 174°. — *α*-2'-Anisolsulfonderiv., $C_{18}H_{14}O_5N_2S$, gelbe Nadeln aus A., F. 187°, wl. in NaOH, NH.OH. Das NO_2 konnte nicht reduziert, das OH nicht methyliert werden. — *Acetyl*deriv., $C_{18}H_{11}O_5N_2S$, hellgelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 156–157°. — *α*-4'-Phenotolsulfonderiv., $C_{17}H_{11}O_5N_2S$ goldgelbe Nadeln, F. 188°. — Die folgenden Verbb. werden aus I dargestellt. — *α*-4'-Toluolsulfon-β-[3-oxy-6-nitrophenyl]-acrylsäurenitril, $C_{16}H_{12}O_6N_2S$. Auch nach längerem Erhitzen (+ Pyridin) keine Ausscheidung. Daher eindampfen, klebrigen Rückstand mit h. W. ausziehen. Weißes (!) Krystallpulver aus A. + W., F. 115 bis 116°. — *α*-4'-Chlorbenzolsulfonderiv., $C_{16}H_9O_6N_2ClS$, ölig. — *Acetyl*deriv., $C_{17}H_{11}O_6N_2ClS$, Krystalle aus Essigsäure, F. 130–131°. — *α*-2'-Anisolsulfon-β-[3-acetoxy-6-nitrophenyl]-acrylsäurenitril, $C_{18}H_{11}O_7N_2S$. Nach zweitägigem Erhitzen (+ Pyridin) eindampfen, mit h. W. ausziehen u. acetylieren. Entsteht auch direkt aus den Komponenten in Ggw. von Acetanhydrid. Nadeln oder sternförmige Krystalle aus Essigsäure, F. 142–143°. — Die folgenden Verbb. werden aus III dargestellt, sie scheiden sich schon nach kurzem Erhitzen ab. — *α*-4'-Toluolsulfon-β-[3-methoxy-4-nitrophenyl]-acrylsäurenitril, $C_{17}H_{14}O_6N_2S$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 188°. — *α*-4'-Chlorbenzolsulfonderiv., $C_{16}H_{11}O_6N_2ClS$, nach Waschen mit A. gelbe Blättchen, F. 206°. — *α*-4'-Brombenzolsulfonderiv., $C_{16}H_{11}O_6N_2BrS$. — Aus IV (Phenylhydrazon, blutrote Krystalle, F. 154°) u. p-Chlorbenzolsulfonacetonitril wurde in sehr geringer Menge ein bei 117–118° schm. weißes Prod. erhalten. — 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd (VI). Aus IV analog VII (vgl. vorst. Ref.). Nicht analysenrein erhalten. Der feste, gelbe Rückstand der äth. Lsg. ist scheinbar ein Polymerisations- oder Kondensationsprod., wl. in A., Ä., l. in Säuren, daraus mit Alkali schmutziggroße Fällung. Mit Wasserdampf schwer flüchtig, Destillat gelb gefärbt. — *Hydrochlorid*, $C_6H_5O_2N.HCl$. Aus der äth. Lsg. mit HCl-Gas. Nadelchen. — *Phenylhydrazon*, $C_{11}H_{13}ON_2$, Blättchen aus alkoh.-essigsaurer Lsg. der Komponenten, F. 179–180°. — *α*-Amino-β-4-chlorbenzolsulfon-p-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}O_3N_2ClS$. Aus der alkoh. Lsg. von VI u. p-Chlorbenzolsulfonacetonitril + einige Tropfen NaOH (Wasserbad), eindampfen, aus HCl + NaOH umfällen. Mkr. gelbe Blättchen aus A., F. 181–182°. Alkoh. Lsg. fluoresciert grün. — Mit p-Toluolsulfonacetonitril wurde in sehr geringer Menge ein braungelbes Krystallpulver (aus verd. A.), F. 164°, erhalten.

Für die Methylierung von m-Oxybenzaldehyd wird ein gutes Verf. angegeben. — Die Nitrierung des m-Methoxybenzaldehyds nach RIECHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2347 [1889]) mit HNO_3 (D. 1,46) bei 5° erfordert 2–2½ Stdn. Das durch Eingießen in W. erhaltene Prod. wird in wenig Bzl. gel. u. die erste Fraktion nochmals aus Bzl. umkrystallisiert. Ist reines V, F. 102°. Die anderen Isomeren sind schwer rein isolierbar. — Die folgenden Verbb. werden aus V wie oben dargestellt. — *α*-4'-Toluolsulfon-β-[3-methoxy-2-nitrophenyl]-acrylsäurenitril, $C_{17}H_{11}O_6N_2S$, gelbliche Nadeln aus A., F. 209°. — *α*-4'-Chlorbenzolsulfonderiv., $C_{16}H_{11}O_6N_2ClS$, gelblichweiße Blättchen aus A., F. 202°. — *α*-4'-Brombenzolsulfonderiv., $C_{16}H_{11}O_6N_2BrS$, gelblichweiße, sich allmählich goldgelb färbende Nadelchen, F. 215°. — *α*-2'-Anisolsulfonderiv., $C_{17}H_{14}O_6N_2S$, gelbliche Tafeln aus A., F. 193°. — Die folgenden Verbb. werden aus VII u. den Nitrilen in A. + einige Tropfen NaOH (Wasserbad) dargestellt. — *α*-Amino-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{11}O_3N_2S$, nach Waschen mit h. A. kanariengelbe Nadeln, F. 243–244°, wl. in A. — *β*-4'-Chlorbenzolsulfon-

deriv., $C_{10}H_{13}O_3N_2ClS$, orangefarbige Nadeln, F. 266°. — β -4'-Brombenzolsulfonderiv., $C_{10}H_9O_3N_2BrS$, kanariengelbe Nadelchen aus A., F. 281°. — β -4'-Toluolsulfonderiv., $C_{11}H_{15}O_3N_2S$, orangefarbige Nadeln, F. 256—257°. — β -2'-Anisolsulfonderiv., $C_{17}H_{19}O_4N_2S$, Tafeln, F. 260°. — β -4'-Phenetolsulfonderiv., $C_{18}H_{21}O_4N_2S$, Nadelbüschel, F. 272—273°. — Die FF. der letzteren Verb. liegen wesentlich höher als die der OCH_3 -freien Verb. (vgl. TRÖGER u. KÖPPEN-KASTROP, l. c., sowie TRÖGER u. MEINECKE, Journ. f. prakt. Ch. 106. 203; C. 1924. I. 1526). Die Verb. sind Basen, bilden mit Säuren Salze, das NH_2 ist durch OH ersetzbar. Nascierender H eliminiert nicht nur die Gruppen SO_2R u. NH_2 , sondern reduziert auch den Pyridinkern. (Journ. f. prakt. Ch. 111. 217—39. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.) LB.

Jakob Meisenheimer, Erwin Stotz und Karl Bauer, Über die Einwirkung von i-Butyl- und Phenylmagnesiumhalogeniden auf Chinolinjodmethylen. (Vgl. MEISENHEIMER u. SCHÜTZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1353; C. 1923. III. 387.) Es wird bewiesen, daß auch die vermeintliche Stereoisomerie des 1-Methyl-2-i-butyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolins (vgl. FREUND u. KESSLER, Journ. f. prakt. Ch. 98. 233; C. 1919. III. 18) nicht existiert. Der Irrtum ist dadurch entstanden, daß 1-Methyl-2-i-butyl-1,2-dihydrochinolin (I) bei Dest. unter Atmosphärendruck teilweise in CH_4 u. 2-i-Butylchinolin zerfällt. Bei der Red. bildet sich nun neben obigem Tetrahydrochinolin auch 2-i-Butyltetrahydrochinolin; diese beiden Verb. sind die vermeintlichen Stereoisomeren obiger Autoren. — I liefert wie die Propylverb. (l. c.) u. scheinbar sämtliche 1,2-Dihydrochinoline ein sehr unbeständiges Pikrat. Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurde auch das 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydrochinolin (II) von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4668 [1904]) untersucht. Es ist den anderen Verb. dieser Art ähnlich, fällt aber durch seine Neigung zur Polymerisation auf. Die Pikratbildung verläuft träge, das rote Prod. hat zwar die erwartete Zus., ist aber nicht einheitlich. Behandelt man es mit sd. A., so erhält man außer dem reinen roten Pikrat beträchtliche Mengen des um 2 H ärmeren 1-Methyl-2-phenylchinolinumpikrats. Fällt man es jedoch aus k. Aceton um, so geht es fast ganz in das rote Pikrat über, das gegen sd. A. durchaus beständig ist. Dieses gleicht dem roten „Indolpikrat“ von MEISENHEIMER u. SCHÜTZE, jedoch sind Vf. zu der Überzeugung gelangt, daß es sich hier um Pikrate von 1,4-Dihydrochinolinen handelt, im vorliegenden Falle also um das des 1-Methyl-2-phenyl-1,4-dihydrochinolins (III). Der andere Bestandteil des Rohpikrats ist offenbar das Pikrat von II, das, für sich in Ä. u. A. 1., mit dem Pikrat von III als Doppelverb. ausfällt. In sd. A. wird es von Pikrinsäure zum 1-Methyl-2-phenylchinolinumpikrat oxydiert, in k. Aceton findet Wanderung des H von 2 nach 4 unter Verschiebung der Doppelbindung statt. Ist dieser H substituiert (z. B. im 1,2,2-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin), so bildet sich nur ein gelbes u. kein rotes Pikrat. — Übrigens wird man die roten Pikrate richtiger als Molekülverb. auffassen. Die 1,4-Dihydrochinoline sind offenbar — wie die Indole — so schwache Basen, daß sie keine n. Pikrate bilden, während die 1,2-Dihydrochinoline etwas stärker bas. sind. Damit steht im Einklang, daß III auch mit Na-Pikrat ein Additionsprod. bildet, was echte Pikrate gebende Basen nicht tun.

Versuche. 1-Methyl-2-i-butyl-1,2-dihydrochinolin, $C_{14}H_{19}N$ (I). Darst. nach FREUND u. KESSLER mit $1\frac{1}{3}$ Moll. i-Butyl-MgBr ($\frac{1}{2}$ Stde. kochen). Kp.₁₂ 143 bis 144° im H-Strom, rotgelbes, unangenehm riechendes Öl, allmählich verharzend. Lsgg. in Säuren farblos (nicht rot). Pikrat, $C_{14}H_{19}N$, $C_6H_5O_3N_3$, aus k. alkoh. Lsg., orangegelbe Krystalle, F. 92—94°, lichtempfindlich, ll. in A., Essigester, Aceton, wl. in Bzl., Toluol, unl. in Lg. Geht beim Umkrystallisieren unter teilweiser Verharzung in ein dunkelrotes Pikrat über. [Das von FREUND u. KESSLER beschriebene Pikrat (F. 154—155°) war unreines 2-i-Butylchinolinpikrat (vgl. unten).] — 2-i-Butylchinolin, $C_{13}H_{19}N$. Aus I durch 5std. Kochen, dann Vakuumdest.

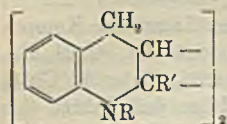
Nach Reinigung über das *Pikrat* (citronengelbe Blätter aus A., F. 161°, meist zl., wl. in Ä., Bzl., Essigester) nicht unangenehm riechendes Öl, Kp_{23} 157°. — *Jodmethylat*, $C_{14}H_{18}NJ$. Im Rohr bei 100°. Gelbe Prismen aus A., F. 186°, meist ll. (gelb, in W. farblos, wl. in Ä., Bzl., Essigester. Zersetzt sich nicht beim Umkrystallisieren. — *2-i-Butyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{13}H_{19}N$. Aus Butylchinolin mit Sn u. HCl. Nach Reinigung über das *Hydrochlorid* ($C_{13}H_{20}NCl$, Prismen aus verd. HCl, F. 217°, in Nadelchen sublimierbar) Öl, Kp_{20} 159—160°. *Pikrat*, $C_{13}H_{19}N, C_6H_5O_7N_3$, Krystalle aus A., F. 130—131°. Aus wss. Lsgg. der Komponenten erhält man Krystalle mit $1H_2O$, F. 68—72°. — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{17}NJ$, Prismen aus A., F. 158—159°, nicht 168° (FREUND u. KESSLER), ll. in A., Chlf., Eg., wl. in Ä., Bzl. Wird von W. hydrolysiert u. gibt dann das *Pikrat* der folgenden Base. — *1-Methyl-2-i-butyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{21}N$. Aus I mit Na u. A. Nach Reinigung über das *Pikrat* ($C_{11}H_{21}N, C_6H_5O_7N_3$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 150°, ll. außer in Ä., Lg.) hellgelbes Öl, Kp_{18} 157°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{21}NJ$, Krystalle aus A., F. 146°, bei schnellem Erhitzen bis 151°, nicht 174° (FREUND u. KESSLER), ll. in W., A.

1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydrochinolin (II). Darst. nach FREUND (l. c.) mit $1\frac{1}{2}$ Moll. C_6H_5MgBr (20 Min. kochen). F. 88—89°, ziemlich veränderlich. — *Rohpikrat*, $C_{16}H_{15}N, C_6H_5O_7N_3$. Aus gleichen Mengen der Komponenten in A. bei Zimmertemp. (1—2 Tage) oder in Ä. (3—4 Stdn.). Leuchtend rote Krystalle, F. 128 bis 132°, ll. in Aceton, Pyridin, wl. in A., Eg., swl. in W., Ä., Bzl., unl. in Lg. Geht man von einem älteren Präparat von II aus, so scheidet sich sofort ein amorphes, gelbes *Pikrat*, F. 125—140°, ab, das offenbar einem Polymerisationsprod. angehört; aus dem Filtrat erhält man wieder obiges *Rohpikrat*. Schüttelt man letzteres mit 20%ig. HCl u. Ä., so liefert der Rückstand der HCl-Lsg. mit Pikrinsäure 1-Methyl-2-phenylchinoliniumpikrat (F. 134—135°), während die aus der äth. Lsg. zurückgewonnene Pikrinsäure stark unrein ist (Oxydationsprozeß). — *1-Methyl-2-phenyl-1,4-dihydrochinolinpikrat*, $C_{16}H_{15}N, C_6H_5O_7N_3$. Aus dem vorigen: 1. Durch mehrfaches Auskochen mit wenig A. Der erste Auszug u. die Gesamtmutterlaugen liefern 1-Methyl-2-phenylchinoliniumpikrat. 2. Aus k. Aceton + Lg. Tiefrote Nadeln aus A., F. 140°, zl. in Aceton, wl. in A., Eg. Wird von NaOH verharzt, verhält sich gegen HCl wie das *Rohpikrat*. — *Verb.* $C_{16}H_{15}N, C_6H_5O_7N_3Na$. Aus dem vorigen mit Sodalsg., weniger gut aus II u. Na-Pikrat in A. oder Aceton. Mkr. braune Nadeln, F. 170°. — *Verb.* ($C_{16}H_{15}N$)₂. Aus II in 20%ig. HCl (Wasserbad, 8 Stdn.), mit W. fallen, trockenen Nd. mit Ä. schütteln. Der unl. Anteil schm. bei 160—162°, ist swl. — *2-Phenylchinolin*. Durch Erhitzen von II auf 250° im CO_2 -Strom (2 Stdn.), in konz. HCl lösen, mit W. verd., Nd. mit Ä. beseitigen, mit Alkali füllen, Prod. im Vakuum dest. Krystalle aus A., F. 82°. *Pikrat*, F. 187°. *Jodmethylat*, F. 197°, zers. sich nicht beim Umkrystallisieren, gibt mit Pikrinsäure in A. 1-Methyl-2-phenylchinoliniumpikrat. — *2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*. Aus dem vorigen mit Sn u. HCl. Reinigung mit Pikrinsäure in Ä., wobei zuerst etwas *Pikrat* des vorigen ausfällt. Kp_{24} 218—220°. *Pikrat*, $C_{15}H_{15}N, C_6H_5O_7N_3$, aus A., F. 129—130°. — *1-Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{19}ON$. Mit C_6H_5COCl + Sodalsg. in sd. Ä. Krystalle aus CH_3OH , F. 124—125°, ll. in A., CH_3OH , Ä. — Das von FREUND (l. c.) dargestellte Bromierungsprod. von II, F. 248—250°, besitzt die Formel $C_{16}H_{15}NBr_2$ eines *Brom-2-phenylchinoliniumbrommethylats* u. gibt das entsprechende *Pikrat*, $C_{16}H_{13}NBr \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Krystalle aus A. oder 50%ig. Essigsäure, F. 168—169°. Die Stellung des Br konnte nicht ermittelt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2320—30. 1925.)

LINDENBAUM.

Jakob Meisenheimer und Erwin Stotz, *Über die Dihydrochinoline*. Unter dieser Bezeichnung sind in der Literatur drei voneinander verschiedene Verbindungsklassen beschrieben worden: 1. Die *N-Methyl-2-alkyl(aryl)-1,2-dihydrochinoline* von

FREUND, deren Konst. einwandfrei feststeht (vgl. vorst. Ref.). — 2. Die *Bisdihydrochinoline*, die HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2893; C. 1914. II. 1402) durch Red. von Chinaldin oder quartären Chinoliniumsalzen mit Zn-Staub u. HCl erhalten u. als dimolekulare 1,2-Dihydrochinoline aufgefaßt hat. Vff. halten diese Auffassung für unrichtig u. nehmen an, daß sich bei der Red. der Chinoliniumsalze primär 1,4-Dihydrochinoline bilden, die aber so unbeständig sind, daß sie sich sofort polymerisieren, vielleicht unter B. eines Tetramethylenringes



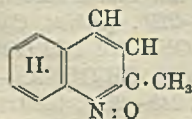
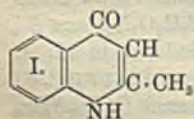
(nebenst.). Eine solche Formel würde die geringe Basizität, leichte Oxydierbarkeit zu Chinolinen, Nichtreduzierbarkeit zu Tetrahydrochinolinen wohl erklären. An das *Bisdihydrochinaldin*, das übrigens unter 15 mm bei 240–250° unzers. dest., konnten auch Vff. kein CH_3J anlagern. Das Pikrat

(HELLER) geht langsam in trockenem Zustand, schneller in sd. A. in Chinaldinpikrat über. Vff. halten die Auffassung HELLERS, daß der Übergang der Freundschens Basen in seine Verb. auf der Wrkg. des nascierenden H beruht, für wenig wahrscheinlich, sondern glauben, daß das im Zn-Staub enthaltene ZnO das Dihydrochinoliniumsalz zum quartären Salz oxydiert, das dann wie oben reduziert wird. — 3. Die von RÄTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 715; C. 1924. I. 2516) aus o-Alkylanilinen u. α -Halogenacetalen gewonnenen u. ebenfalls als 1,2-Dihydrochinoline aufgefaßten Verb. Zunächst haben sich Vff. überzeugt, daß das Räthsche „1,2-Dihydrochinolin“ kein Chinolin ist, da der Misch-F. der fast bei derselben Temp. schm. Pikrate deutlich deprimiert ist. Die aus dem Pikrat zurückgewonnene Base zeigt den ziemlich scharfen Kp._{18} 114–116°. Die Nichtreduzierbarkeit zu Tetrahydrochinolin spricht gegen die Räthsche Auffassung. Weiter haben Vff. festgestellt, daß das Räthsche „N-Methyldihydrochinaldin“ nicht mit der Base von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1109 [1909]) ident. ist. Nach letzterem erhält man glatt ein einheitliches Prod. vom Kp._{14} 128,5°, dessen Pikrat (F. 130°) die charakterist. Veränderlichkeit der 1,2-Dihydrochinolinpikrate aufweist. Das Räthsche Prod. sd. dagegen innerhalb weiter Grenzen, u. die verschiedenen Fraktionen liefern verschieden u. unscharf schm. Pikrate, die keine Neigung zur Zers. zeigen. Es liegt ein Gemisch von Basen vor, deren Natur unbekannt ist, die aber nichts mit dem Freundschens 1,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolin zu tun haben. Es ist daher unsicher, ob die Räthschen Verb. als Dihydrochinoline zu bezeichnen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2330–33. 1925.)

LINDENBAUM.

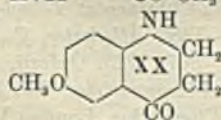
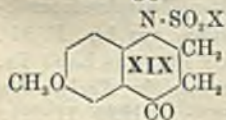
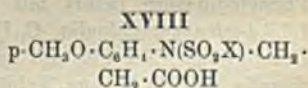
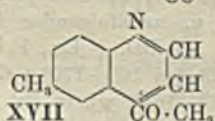
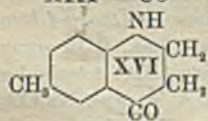
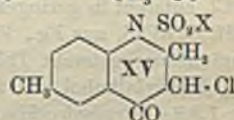
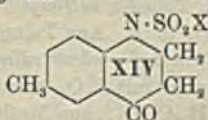
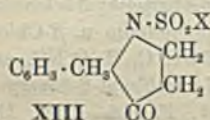
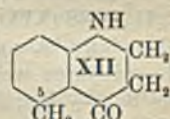
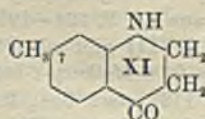
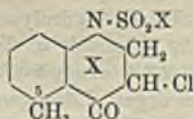
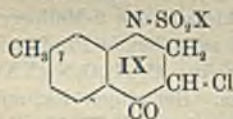
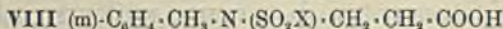
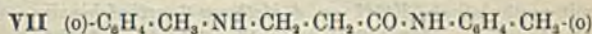
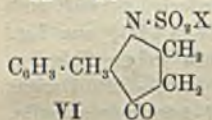
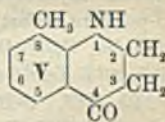
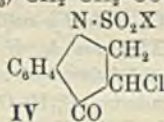
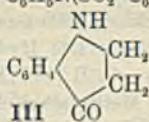
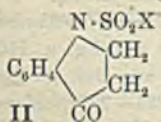
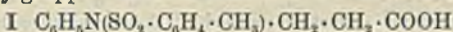
Jakob Meisenheimer und Erwin Stotz, *Über Chinaldinoxid*. Es ist auffallend, daß die von HELLER u. SOURLIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2692 [1908]) als γ -Ketohydrochinaldin (I.) beschriebene Verb. nicht mit γ -Oxychinaldin ident. ist u. sich auch nicht in dieses überführen läßt. Die Eigenschaften der Verb. (glatte Reduzierbarkeit zu Chinaldin, schwach bas. Natur, Fehlen saurer Eigenschaften) schienen dafür zu sprechen, daß der O nicht an C, sondern an N gebunden ist.

Daß tatsächlich das *Chinaldin-N-oxd* (II.) vorliegt, folgt daraus, daß die Verb. auch durch Oxydation von Chinaldin mit Benzopersäure entsteht. Läßt man die Komponenten in Bzl. 6 Stdn. in



Eiswasser stehen u. gibt Pikrinsäure zu, so fällt das l. c. beschriebene *Pikrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, aus, gelbe Blättchen aus A., F. 173–174°. — Aus W. krystallisiert II. mit $2\text{H}_2\text{O}$, davon werden $1\frac{1}{2}$ Moll. im Vakuum über H_2SO_4 abgegeben, der Rest im Vakuum bei 63° unter gleichzeitiger Sublimation sehr langsam. — Das Oxydationsprod. von II. (l. c.) ist entsprechend als *Chinolin-N-oxd-2-carbonsäure* zu formulieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2334–35. 1925. Tübingen, Univ.) LI.

George Roger Clemo und William Henry Perkin jr., *Synthese substituierter 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrochinoline und Versuche zu einer Synthese von 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolinen*. Toluol-p-sulfoanilid kondensiert sich mit β -Chlorpropionsäure zu einer Toluol-p-sulfonyl- β -anilinopropionsäure (I) (vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1608; C. 1924. II. 1921) u. diese Verb. liefert mit P_2O_5 Verb. II u. durch Hydrolyse schließlich III. Wird jedoch I mit $POCl_3$ behandelt, so entsteht Verb. IV. IV wird durch HCl unter Eliminierung der Toluol-p-sulfogruppe zu III reduziert. Um letztere Rk. aufzuklären, dehnen Vff. ihre Verss. auf die 3 isomeren Toluol-p-sulfonyl- β -toluidinpropionsäuren, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N \cdot (SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus. Das o-Methylderiv. liefert mit $POCl_3$ wenig 4-Keto-8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (V) u. dessen Toluol-p-sulfoderiv. (VI). VI gibt mit Eg. u. HCl o-Toluidin u. β -o-Toluidinpropionsäure, mit konz. H_2SO_4 β -o-Toluidinpropion-o-tolidid (VII). Toluol-p-sulfonyl- β -m-toluidinpropionsäure (VIII) liefert mit $POCl_3$ Verbb. IX u. X, durch Hydrolyse u. Red. mit HCl daraus Verbb. XI u. XII. Diese geben Toluol-p-sulfonylderivv. der Formel XIII. Toluol-p-sulfonyl- β -p-toluidinpropionsäure gibt mit P_2O_5 Toluol-p-sulfonyl-4-keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (XIV), mit $POCl_3$ das 3-Chlorderiv. (XV). Mit h. HCl liefern beide Verbb. 4-Keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (XVI), XV mit alkoh. KOH 4-Methoxy-6-methylchinolin (XVII). Toluol-p-sulfonyl- β -p-anisidinpropionsäure (XVIII) gibt mit P_2O_5 Toluol-p-sulfonyl-6-methoxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (XIX), durch Hydrolyse daraus 6-Methoxyketotetrahydrochinolin (XX). Die Einw. von $POCl_3$ auf XIX gibt nur 10% des zu erwartenden Toluol-p-sulfonyl-3-chlor-6-methoxy-4-ketotetrahydrochinolins, der Rest besteht aus unverändertem XIX, somit hat die Methoxygruppe einen von der Methylgruppe durchaus verschiedenen Einfluß auf den Mechanismus



—SO₂X ist die Abkürzung für —SO₂C₆H₄CH₃

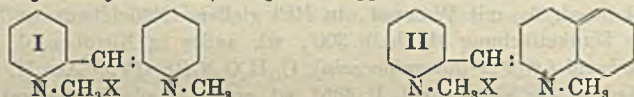
der Ringbildung. Ähnlich verhält sich auch *Toluol-p-sulfonyl-β-phenetidpropionsäure*, welche Verb. mit P_2O_5 *Toluol-p-sulfonyl-6-äthoxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* liefert, durch Hydrolyse daraus *Äthoxyketotetrahydrochinolin*. Die Behandlung der obigen Säure mit $POCl_3$ gibt nur geringe Mengen des *β-Chlorderiv.* XX läßt sich mit HCl zu *6-Oxy-4-ketotetrahydrochinolin* hydrolysieren. Ferner liefert *Toluol-p-sulfobenzylamid* mit Na-Chloracetat *Toluol-p-sulfonylbenzylaminoessigsäure*, doch läßt sich mit P_2O_5 oder $POCl_3$ kein Ringschluß erreichen.

Versuche. *Toluol-p-sulfo-o-toluidid* liefert in NaOH mit β -Chlorpropionsäure *Toluol-p-sulfonyl-β-o-toluidinpropionsäure*, $C_{17}H_{10}O_4NS$, aus Bzl., F. 127—128°. Die Säure gibt mit $POCl_3$ auf 100° erhitzt *4-Keto-8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{10}H_{11}ON$ (V), aus PAc., F. 92°, ll. in Säuren, A. u. Bzl. *Toluol-p-sulfonylderiv.*, $C_{17}H_{17}O_3NS$ (VI), aus A., F. 147—148°. Daraus mit H_2SO_4 *β-o-Toluidinpropion-o-toluidid*, $C_{17}H_{10}ON_2$, aus Bzl. + Lg., F. 126°. Analog wie das o-Deriv. (s. o.) entsteht *Toluol-p-sulfonyl-β-m-toluidinpropionsäure*, $C_{17}H_{19}O_4NS$ (VIII), aus Bzl., F. 103°, ll. in organ. Lösungsmm. Die Säure gibt mit $POCl_3$ a) *Toluol-p-sulfonyl-3-chlor-4-keto-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{17}H_{16}O_4NCIS$ (IX), aus Methylalkohol, F. 138°, durch Hydrolyse mit Eg. u. HCl daraus *4-Keto-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{10}H_{11}ON$ (XI), aus Bzl. + Lg., F. 109°, *Toluol-p-sulfonylderiv.*, $C_{17}H_{17}O_3NS$, aus A., F. 98°, u. b) *Toluol-p-sulfonyl-3-chlor-4-keto-5-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{17}H_{19}O_4NCIS$ (X), aus Lg., F. 98—100°, durch Hydrolyse daraus *4-Keto-5-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{10}H_{11}ON$ (XII), aus Lg., F. 104—105°. *Toluol-p-sulfonyl-deriv.*, aus Bzl. + Lg., F. 136°. Wie oben entsteht ferner *Toluol-p-sulfonyl-β-p-toluidinpropionsäure*, aus Bzl., F. 116—117°. Daraus mit P_2O_5 in Xylol *Toluol-p-sulfonyl-4-keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{17}H_{17}O_4NS$, aus A., F. 136—137°. Durch Hydrolyse hieraus *4-Keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (s. u.). Die β -p-Säure liefert mit $POCl_3$ *Toluol-p-sulfonyl-3-chlor-4-keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{17}H_{16}O_4NCIS$ (XV), aus A., F. 176—177°. Die Hydrolyse mit Eg. u. HCl liefert *4-Keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{10}H_{11}ON$ (XVI), aus Bzl. + Lg., F. 85—86°. *β-Benzylidenderiv.*, $C_{17}H_{16}ON$, aus Methylalkohol, F. 224—225°, *Monobromderiv.*, $C_{17}H_{15}ONBr$, aus A., F. 194—195°. Das obige Chlorderiv. verseift sich mit methylalkoh. KOH zu *4-Methoxy-6-methylchinolin*, $C_{11}H_{11}ON$ (XVII), aus Lg., F. 51°, Kp.₁₈ 185°. *Toluol-p-sulfoanisidid* u. β -Chlorpropionsäure geben *Toluol-p-sulfonyl-β-p-anisidinpropionsäure*, $C_{17}H_{19}O_4NS$ (XVIII), aus Bzl., F. 81—82°. Daraus in Xylol mit P_2O_5 *Toluol-p-sulfonyl-6-methoxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{17}H_{17}O_4NS$ (XIX), aus A., F. 124—125°. Durch Hydrolyse hieraus das 6-Methoxy-4-ketoderiv. (s. u.). XVIII gibt mit $POCl_3$ behandelt u. das entstehende Prod. mit Mineralsäuren verseift *6-Methoxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{10}H_{11}O_4N$ (XX), aus Bzl. + Lg., F. 112°, stark bas., ll. in organ. Lösungsmm. Bei obiger Rk. mit $POCl_3$ entsteht in geringen Mengen *Toluol-p-sulfonyl-3-chlor-6-methoxydihydrochinolin*, $C_{17}H_{16}O_4NCIS$, aus Eg., F. 235°, wl. in A. Aus *Toluol-p-sulfophenetidid* u. β -Chlorpropionsäure entsteht *Toluol-p-sulfonyl-β-p-phenetidpropionsäure*, $C_{18}H_{21}O_4NS$, aus 75% Methylalkohol, F. 97°. Daraus mit P_2O_5 wenig *Toluol-p-sulfonyl-6-äthoxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{18}H_{19}O_4NS$, aus Methylalkohol, F. 114—115°. Die Phenetidinsäure liefert mit $POCl_3$ u. nachfolgender Hydrolyse *6-Äthoxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{13}O_4N$, aus Bzl. + Lg., F. 60°, stark bas., ll. in organ. Lösungsmm. XX gibt mit konz. HCl bei 160—170° *6-Oxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_6H_6O_4N$, aus Xylol, F. 163—164°, wl. in Bzl., ll. in A. u. wss. Na_2CO_3 . *Toluol-p-sulfobenzylamid* gibt mit Na-Chloracetat *Toluol-p-sulfonylbenzylaminoessigsäure*, $C_{18}H_{17}O_4NS$, aus Lg., F. 137—138°, *Äthylester*, $C_{18}H_{21}O_4NS$, aus Lg., F. 51°.

(Journ. Chem. Soc. London 127. 2297—307. 1925. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) TA.

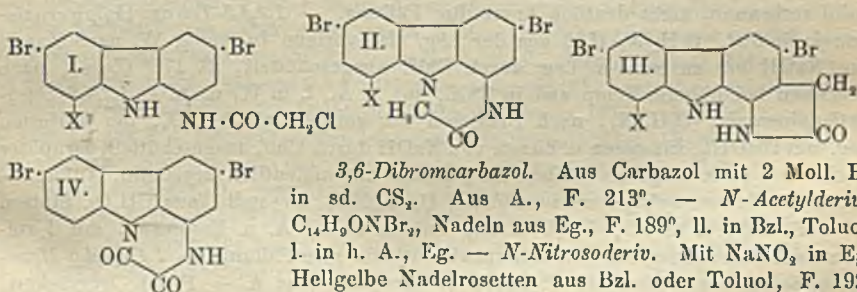
James Moir, *Farbe und Molekulargeometrie*. IV. Erklärung der Farben von Cyaninfarbstoffen. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 968; C. 1925. II. 521.)

Vf. erweitert seine Theorie, daß die Farbstufe hauptsächlich von dem Abstand zweier positiver Zentren abhängig ist, auch auf die *Cyanine*, *i-Cyanine*, *Azocyanine* u. *Carbocyanine*. Die Moleküle enthalten außerhalb der positiven Zentren ausgedehnte inaktive Teile, welche die Lage der Absorptionsstreifen von $\frac{1}{2}$ —10% nach oben hin verschieben. Die Lage der Cyaninbanden läßt sich durch Multiplikation derjenigen der *i-Cyanine* mit 1,065 errechnen, durch denselben Faktor auch diejenige der *i-Cyanine* aus den Banden der *ps-i-Cyanine*. Die Banden der *ps-i-Cyanine* sind praktisch mit denjenigen der durch Säuren aktivierten Di-2-chinolylmethane (vgl. SCHEIBE u. ROSSNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 786; C. 1921. I. 903) identisch. Die Banden der Dichinolylmethane werden aus denjenigen der Dipyridylmethane durch Multiplikation mit dem Quadrat von 1,105 erhalten. Der oben erwähnte Faktor 1,065 läßt sich auch auf die Carbocyaninreihen anwenden. Ferner wurden im Laufe der Unterss. hergestellt: 1,1'-*Dimethyl-di-2-pyridyloxymethan-anhydrid* (*Dimethylprotocyanin*) (I), gelbe Lsgg. von $\lambda\lambda = 428$ u. 405 u. *Dimethylmesocyanin* (II), rotgelbe Lsgg. von $\lambda\lambda = 495, 465$ u. 430. Vf.



diskutiert ferner die Anordnung der Atome im Mol. der genannten Farbstoffe auf Grund seiner Farbentheorie (l. c.). (Journ. Chem. Soc. London 127. 2338—43. 1925. Staatslab. Johannesburg.) TAUBE.

Hans Lindemann und Franz Mühlhaus, *Abkömmlinge des 1-Aminocarbazols*. (Vgl. LINDEMANN u. WESSEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1221; C. 1925. II. 1043.) Während es bisher nicht gelang, von N-Derivv. des Carbazols aus Ringschlüsse über der 1,9-Stellung durchzuführen (vgl. dazu SEKA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1527; C. 1924. II. 2034), erreichten Vf. dieses Ziel von 1-Derivv. aus. Bei Besetzung der Stellungen 3 u. 6 tritt ein weiterer Substituent nach 1. So liefern das 3,6-Dibrom- u. 3,6,8-Tribromcarbazol bei der Nitrierung die 1-Nitroderivv., denn diese entstehen auch durch Bromieren des von LINDEMANN u. WERTHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1316; C. 1924. II. 2034) dargestellten 1-Nitrocarbazols. Die entsprechenden 1-Aminoderivv. zeigen keine Neigung zu o-Kondensationen, sie reagieren nicht mit o-Chinonen, geben mit HNO₃ keine Triazole u. ihre *Acetylderivv.* keine Benzimidazole. Aber aus den *Chloracetylderivv.* (I.) läßt sich HCl unter Ringschluß abspalten. Von den beiden a priori möglichen Formeln II. u. III. ließ sich III. ausschalten, denn die dibromierte Verb. konnte zu einer *Dioxoverb.* oxydiert werden, deren Formel IV. aus der glatten Wiederaufspaltung durch konz. KOH zum 1-Amino-3,6-dibromcarbazol folgt, während das dem Oxindulderiv. III. entsprechende Isatinderiv. eine Carbazolcarbonsäure hätte liefern müssen.



3,6-Dibromcarbazol. Aus Carbazol mit 2 Moll. Br in sd. CS₂. Aus A., F. 213°. — *N-Acetylderivv.*, C₁₄H₉ONBr₂, Nadeln aus Eg., F. 189°, ll. in Bzl., Toluol, l. in h. A., Eg. — *N-Nitrosoderivv.* Mit NaNO₂ in Eg. Hellgelbe Nadelrosetten aus Bzl. oder Toluol, F. 192° (Zers.) nach Braunfärbung bei 180°, wl. in A., Ä., Eg.

Das NO wird schon von sd. wss. Aceton abgespalten. — *N-Methylderivv.*, C₁₅H₉NBr₂.

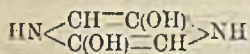
Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 50\%$ ig. KOH in sd. A. Nadeln aus A. oder Eg., F. 158—160°. Gibt, mit Dibromcarbazol verschm., tiefblaue Färbung. — *1-Nitro-3,6-dibromcarbazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Aus Dibromcarbazol u. HNO_3 (D. 1,4) in sd. Eg. Blättchen, F. 260°, l. in h. Anilin, Nitrobenzol, Tetrachloräthan, wl. in CS_2 , Bzn., Bzl. Lsg. in alkoh. Lauge tiefblaurot, mit W. hydrolyt. Spaltung. — *N-Methylderiv.*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 221°. Keine Rotfärbung mit alkoh. Lauge. — *1-Amino-3,6-dibromcarbazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$. Aus der Nitroverb. mit konz. wss. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{Lsg.}$ in sd. A. oder mit SnCl_2 in sd. Eg., dann mit konz. HCl füllen, Nd. mit Na_2S entzinnen. Aus Chlf. oder Bzl., F. 192°, ll. in A., Nitrobenzol, Anilin, l. in h. Bzl., Toluol, Chlf., wl. in Bzn. Salze mit Säuren wl. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2$, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 273° (Schwärzung), wl. in A., Bzl., Xylol, zl. in Amylalkohol, Eg., ll. in h. Anilin, Nitrobenzol, beim Reiben elektr. — *Acetylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$, dem vorigen ähnlich. — *Chloracetylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_2\text{ClBr}_2$ (I., X = H). Mit Chloracetylchlorid in sd. Bzl. Nadeln, F. 265—267°, dem vorigen ähnlich. — *3,6-Dibromcarbazol-1,9-[3'-oxopiperazin]*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2$ (II., X = H). Aus I. mit 50%ig. KOH in sd. A., mit W. verd., in HCl gießen. Nadelchen aus Nitrobenzol, F. 333° nach Dunkelfärbung oberhalb 300°, wl. außer in Nitrobenzol, Anilin. — *3,6-Dibromcarbazol-1,9-[2',3'-dioxopiperazin]*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (IV.). Aus II. mit NaNO_2 in sd. Eg. Nadeln aus Nitrobenzol, F. 435°, wl. außer in sd. Nitrobenzol, Anilin. — *3,6,8-Tribromcarbazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{NBr}_3$. Wie oben mit stark 3 Moll. Br. Nadeln aus A., F. 184°, l. in sd. A., Eg., Bzl., CS_2 . Gibt mit Br in h. Eg. das bekannte *1,3,6,8-Tetrabromcarbazol* (F. 220°). — *1-Nitro-3,6,8-tribromcarbazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. Wie oben. Gelbe Nadeln, F. 264°, sonst der Dibromverb. ähnlich. — *1-Amino-3,6,8-tribromcarbazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}_3$. Mit einer Eg.-Lsg. von $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ -Gas in sd. Eg., Hydrochlorid (Nadeln) mit NH_4OH zerlegen. Krystalle aus Bzl., F. 239°, ll. in A., Nitrobenzol, wl. in Bzl., Eg. — *Acetylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Br}_3$, Nadeln aus Eg., F. 305°, wl. in A., Bzl., Xylol, l. in Eg., Nitrobenzol. — *Chloracetylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ON}_2\text{ClBr}_3$ (I., X = Br), Nadeln, F. 285°. wl. außer in sd. Nitrobenzol. — *3,6,8-Tribromcarbazol-1,9-[3'-oxopiperazin]*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_3$ (II., X = Br). Aus I. mit festem KOH in A. (Wasserbad). Nadeln aus Nitrobenzol, F. 375°, wl. in h. Anilin, Nitrobenzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2371—77. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Emil Aberhalden und Richard Haas, *Darstellung methylierter Piperazine*. Als Ausgangsmaterial diente *2,5-Dimethylpiperazin*, aus dem weinsäuren Salze (*Lycetol* der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co.) hergestellt, u. als nicht spaltbare Transform erwiesen, F. 218°. Durch Kochen mit CH_3J in CH_4O lieferte es *1,2,4,5-Tetramethylpiperazindijodhydrat*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{HJ}$, Nadeln (aus CH_4O), bei 200° allmählich gebräunt, F. 257° (Zers.), sl. in W., l. in CH_4O u. A., unl. in Chlf., Ä. u. Essigester, gibt mit J braunrote Anlagerungsverb., mit Kaliumwismutjodid rotbraune, nicht deutlich krystallin. Fällung. — *1,2,4,5-Tetramethylpiperazinmonojodhydrat*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$, aus der Lsg. des vorigen in wenig W. nach Zusatz von NaOH bis zu ca. 4-n. Lsg. durch Chlf. ausgeschüttelt, F. 178° (Zers.), nach Trocknen bei höherer Temp. swl. in Chlf., unl. in A., l. in W. u. A. — *1,2,4,5-Tetramethylpiperazin*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$, nach Umsetzen des vorigen mit Ag_2SO_4 , der filtrierten Lsg. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Einengen u. Zusatz von NaOH durch Chlf. ausgeschüttelt, sirupöser Rückstand, nach längerem Stehen im Vakuum mit undeutlich krystallin. Anflug. — *1,1,2,4,4,5-Hexamethylpiperazinumdijodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{J}_2$, Krystalle (aus CH_4O), Sintern 243°, F. 250°, l. in W., CH_4O u. A., unl. in Chlf., Ä. u. Essigester, mit J rotbraunes Anlagerungsprod., mit Kaliumwismutjodid rote Fällung. — *1,1,2,4,4,5-Hexamethylpiperaziniumhydroxyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, Krystalle (aus A. + PAe.), hygroskop., F. 224°, ll. in W., l. in CH_4O , A., Chlf., wl. in Ä., unl. in Essigester. — *1,1,2,4,4,5-Hexamethylpiperazinumdichlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2$, aus 2,5-Dimethylpiperazin in alkal.

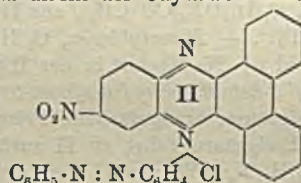
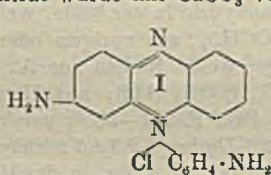
Lsg. mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, Fällung aus HCl-saurer Lsg. mit HgCl_2 -Lsg. als $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{Cl}_2 \cdot 4\text{HgCl}_2$ (F. 250° [Zers.], Behandlung mit H_2S ; krystallin. (aus A.), hygroskop., Zers. 300°, swl. in A. (Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 94—99. 1925. Halle a. S., Univ.) Sp.

Emil Abderhalden und Ernst Schwab, *Studien über desmotrope Formen der Diketopiperazine*. Bei Erhitzen von 2,5-Diketopiperazin (Glycinanhydrid) mit Glycerin,



zweckmäßig in Ggw. einer Aminosäure (l-Tyrosin) wurde u. a. ein Prod. erhalten von der Zus. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ des Ausgangsmaterials, Blättchen (aus verd. A.), Zers. 282°, von ungesätt. Charakter (kanariengelbe Färbung mit Tetrannitromethan, momentane Entfärbung von KMnO_4 in der Kälte), vermutlich von nebenst. Konst. Diazomethan lieferte den Dimethyläther, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadelrosetten, F. unter 100°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 100—02. 1925. Halle a. S., Univ.) SPIEGEL.

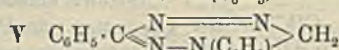
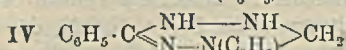
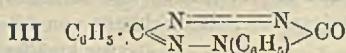
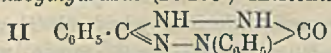
A. Beretta, *Überführung des 2,4-Dinitro-4'-benzolazodiphenylamins in Phenazinderivate*. 2,4,4'-Triaminodiphenylamin, aus 2,4-Dinitro-4'-benzolazodiphenylamin durch Red. mit Sn u. HCl (Temp. unter 70°), Entzinnen mit Zn u. Abfiltrieren vom Sn; das Filtrat wurde mit CaCO_3 versetzt u. direkt der Oxydation durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,



unterworfen, Aussalzen des gebildeten *Aminophenosafrafrans* (I) mit NaCl, rotbraune, krystallin. M. aus W., F. über 360°; färbt mit Tannin gebeizte u. mit Brechweinstein fixierte Baumwolle ähnlich wie das gewöhnliche Phenosafranin; die alkoh. Lsg. fluoresciert orangegelb; gibt mit konz. H_2SO_4 grüne Lsg., die beim Verdünnen violett bis rot wird. — Nitrobenzolazoflavindulin, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$ (II), aus 2-Amino-4-nitro-4'-benzolazodiphenylamin in alkoh. Lsg. (+ HCl) u. Phenanthrenchinon in Eg.-Lsg. (bei 100°), orangerothes, mikrokrystallin. Pulver aus Methylalkohol oder A., F. 146—148°, gibt mit konz. H_2SO_4 rote Lsg., die beim Verdünnen orangegelb wird. (Gazz. chim. ital. 55. 711—13. 1925. Pavia, Univ.) ZANDER.

G. Ponzio und G. Perolio, *Untersuchungen über die Dioxime*. XXVII. (XXVI. vgl. S. 64.) Während das *Phenylchlorglyoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{Cl}$ (I), mit NH_3 u. Anilin unter Austritt eines Mol. HCl zu dem entsprechenden Amino- bzw. Anilinophenylglyoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NHR}$ (R = H bzw. C_6H_5) zusammentritt (vgl. PONZIO u. AVOGADRO, Gazz. chim. ital. 53. 33. 309; C. 1923. III. 1485. 1487), entsteht mit *Phenylhydrazin* unter Austritt je eines Mol. W. u. HCl das 2,6-Diphenyl-3-keto-2,3,4,5-tetrahydro-symm.-tetrazin (II). Im gleichen Sinne verläuft die Kondensation, wenn I durch *p-Tolylchlorglyoxim*, u. Phenylhydrazin durch *p-Bromphenylhydrazin*, aber nicht durch N-Methyl-N-phenylhydrazin ersetzt wird. Die Dehydrierung von II ergibt 2,6-Diphenyl-3-keto-2,3-dihydrotetrazin (III), welches bei energ. Red. in 2,6-Diphenyl-2,3,4,5-tetrahydrotetrazin (IV) übergeht. Aus letzterem entsteht durch Oxydation 2,6-Diphenyl-2,3-dihydrotetrazin (V). — Zur Erklärung der B. von II aus I u. Phenylhydrazin bestehen verschiedene Möglichkeiten; wenn man von der intermediären B. des Phenylhydrazinophenylglyoxims, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, absieht, kann I durch doppelte Beckmannsche Umlagerung zunächst in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCl}$ übergegangen sein; letzteres kondensiert sich dann mit Phenylhydrazin unter Austritt von je einem Mol. W. u. HCl zu II. Gegen diese Annahme spricht die geringe Ausbeute (30% der Theorie) an II; außerdem entsteht II auch aus dem Diacetylderiv. von I, sowie aus dem Oxyd des Oxims des Benzoylcydids, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CNO}$ (Mitteilung hierüber folgt) durch

Behandlung mit Phenylhydrazin. — Ebenso wie I reagiert auch *Chlor-i-nitroso-acetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot Cl$, welches sich mit Anilin normal zu $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ kondensiert, anormal mit Phenylhydrazin, wobei *N-Phenyl-N'-benzoylhydrazin* (F. 170°) entsteht.



Versuchsteil. *2,6-Diphenyl-3-keto-2,3,4,5-tetrahydro-symm.-tetrazin*, $C_{14}H_{12}ON_4$ (II), aus Phenylchlorglyoxim (I) u. etwas mehr als 2 Moll. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. (Rotbraunfärbung), Auswaschen des Nd. mit W. (Entfernung von Phenylhydrazinhydrochlorid), weiße Blättchen aus A. oder Bzl., F. 174—175°; wird durch Kochen mit 20%ig. NaOH nicht verändert, dagegen erfolgt beim Erhitzen mit verd. HCl Zers. zu Benzonnitril, Phenylhydrazin u. einer nicht weiter untersuchten Verb. Ebenso entsteht II aus dem Diacetylderiv. von I u. Phenylhydrazin. — *Hydrochlorid*, aus II in äth. Lsg. u. gasförmigem HCl, leicht durch W. hydrolysierbar. — *Monoacetylderiv.*, $C_{14}H_{11}ON_4(CO \cdot CH_3)$, aus II u. Acetanhydrid in der Kälte, weiße Prismen aus A., F. 161°. — *Diacetylderiv.*, $C_{14}H_{10}ON_4(COCH_3)_2$, aus vorigem oder aus II u. Acetanhydrid (+ Na-Acetat) in der Hitze, lange, weiße Nadeln aus A., F. 174°. — *2,6-Diphenyl-3-keto-2,3-dihydro-symm.-tetrazin*, $C_{11}H_{10}ON_4$ (III), aus II u. CrO_3 in 50%ig. Essigsäure, orangefarbene Prismen aus Bzl., F. 264—265°; vorsichtige Red. mit Zn u. Essigsäure führt zu II zurück. — *2,6-Diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-symm.-tetrazin*, $C_{14}H_{14}N_4$ (IV), aus II durch energ. Red. mit Zn u. Eg. in der Hitze, strohfarbene Blättchen aus PAe., F. 86°. — *Hydrochlorid*, leicht durch W. hydrolysierbar. — *2,6-Diphenyl-2,3-dihydro-symm. tetrazin*, $C_{14}H_{12}N_4$ (V), aus IV u. CrO_3 in Eg. (+ wenig W.) in der Hitze, gelborange Prismen aus Bzl., F. 238—239°. — *6-Phenyl-2-p-bromphenyl-3-keto-2,3,4,5-tetrahydro-symm.-tetrazin*, $C_{11}H_{11}ON_4Br$, aus I u. p-Bromphenylhydrazin, lange weiße (oder schwach gelbliche) Nadeln aus A., F. 189—190°. — *Diacetylderiv.*, $C_{11}H_9ON_4Br(CO \cdot CH_3)_2$, strohfarbene Blättchen aus A., F. 169 bis 170°. — *p-Tolylchlorglyoxim*, $C_6H_5O_2N_2Cl$, aus p-Tolylglyoxim in Chlf.-Lsg. durch Einleiten von trockenem Cl bis zur Sättigung, farblose Prismen aus A., F. 201° (Zers.) nach vorhergehender Gelbfärbung. — *Ni-Salz*, $(C_6H_5O_2N_2Cl)_2Ni$, mit Ni-Acetat in wss. Lsg., orangefarbene Kristalle, zers. sich bei 180°, ohne zu schm. — *Diacetylverb.*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NO \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:NO \cdot CO \cdot CH_3)Cl$, farblose Nadeln aus A., F. 95°. — *2-Phenyl-6-p-tolyl-3-keto-2,3,4,5-tetrahydro-symm.-tetrazin*, $C_{15}H_{14}ON_4$, a) aus p-Tolylchlorglyoxim u. etwas mehr als 2 Moll. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg., Auswaschen des Nd. mit W. (Entfernung von Phenylhydrazinhydrochlorid), b) aus dem Diacetylderiv. des p-Tolylchlorglyoxims u. Phenylhydrazin in äth. Lsg., farblose Nadeln aus A., F. 190—191°, verändert sich nicht beim Erhitzen mit 20%ig. NaOH, dagegen erfolgt mit verd. HCl in der Hitze Zers. zu p-Tolunitril, Phenylhydrazin u. einer nicht näher untersuchten Substanz. — *Diacetylverb.*, $C_{15}H_{12}ON_4(CO \cdot CH_3)_2$, weiße Prismen aus A., F. 170°. — *2-Phenyl-6-p-tolyl-3-keto-2,3-dihydro-symm.-tetrazin*, $C_{15}H_{12}ON_4$, aus der entsprechenden Tetrahydroverb. u. CrO_3 in der Hitze, gelborange Blättchen aus Bzl., F. 265°. — *2-Phenyl-6-p-tolyl-2,3,4,5-tetrahydro-symm.-tetrazin*, $C_{15}H_{16}N_4$, aus dem Ketotetrahydroderiv. durch Red. mit Zn u. sd. Eg., Eingießen in W., gelbliche, prismat. Nadeln aus PAe., F. 104°; die Salze (Hydrochlorid u. Acetat) sind durch W. leicht hydrolysierbar. — *2-Phenyl-6-p-tolyl-2,3-dihydro-symm.-tetrazin*, $C_{15}H_{14}N_4$, aus vorigem in Eg. u. CrO_3 in wenig W. in der Hitze, orangefarbene Nadeln aus Bzl., F. 259°. (Gazz. chim. ital. 55. 688—98. 1925.)

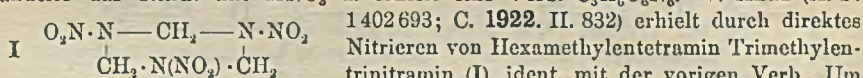
ZANDER.

G. Ponzio, *Untersuchungen über die Dioxime*. XXVIII. (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Die kürzlich erschienene Arbeit von MEISENHEIMER, LANGE u. LAMPARTER

(LIEBIGS ANN. 444. 94; C. 1925. II. 1435) veranlaßt Vf. zu einigen Mitteilungen über das Peroxyd des β -Phenylglyoxims. Wenn genannte Autoren auch in einem Falle (beim p-Methoxybenzildioxim) 4 Formen isoliert haben, so ist dieses nach Ansicht des Vf. noch kein Beweis für die allgemeine Gültigkeit der Theorie von HANTZSCH u. WERNER, nach welcher die Dioxime $R \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot R'$ in 4 Formen auftreten müssen. Auf Grund seiner früheren Verss., die sich nicht nach den genannten Theorien erklären lassen, hält Vf. seine Ansicht über die Struktur der Dioxime (Strukturverschiedenheit der beiden Oximinogruppen in einer Dioximreihe, bezeichnet durch das Präfix α) aufrecht. Ebenso bestreitet Vf. die Allgemeingültigkeit der Annahme der Fuxoxankonst. für die Peroxyde der Dioxime, da z. B. das Peroxyd des α -Phenylglyoxims mit dem Oxyd des Oxims des Benzoylcyamids, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:N) \cdot O$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C:N:O$, ident. ist. In einer folgenden Mitteilung wird gezeigt werden, daß alle Peroxyde der α -Formen der Glyoxime $R \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot H$ Nihiloxyde sind. — Aus der β -Form des Phenylglyoxims (F. 180°) hat Vf. durch Oxydation mit HNO_3 ein Peroxyd $C_6H_5 \cdot (C_2N_2O_2) \cdot H$ erhalten, das in seinen Eigenschaften von dem aus der α -Form (F. 168°) erhaltenen gänzlich verschieden ist. Das Peroxyd der β -Form verändert sich weder durch sd. W. noch durch konz. HCl bei 120°, erst bei 160° erfolgt Zers. zu Benzoesäure u. NH_3 ; durch Red. mit Zn geht es in das β -Phenylglyoxim über, aus dem es entstanden ist; es ist nicht acetylierbar u. addiert weder NH_3 noch Anilin. Diese bedeutenden Unterschiede zwischen den beiden Formen des Peroxyds lassen sich nicht durch Stereoisomerie erklären; die beste Erklärung gibt die Annahme der Strukturverschiedenheit, wonach das Peroxyd der α -Form das Oxyd des Oxims des Benzoylcyamids ist.

Versuchssteil. β -Phenylglyoximperoxyd, $C_6H_5O_2N_2$, aus 5 g β -Phenylglyoxim (F. 180°) durch Eintragen in 50 ccm 4 n. HNO_3 , 24 Stdn. stehen lassen, Wasserdampfdest., wobei das Peroxyd übergeht, weiße Plättchen, F. 108°, Ausbeute 2 bis 2,5 g; gibt mit HNO_3 in der Hitze p-Nitrobenzoesäure, mit konz. HCl bei 160° Benzoesäure u. NH_3 , mit Zn u. Essigsäure β -Phenylglyoxim (F. 180°); wird durch N_2O_4 in äth. Lsg. nicht verändert. (Gazz. chim. ital. 55. 698—705. 1925. Turin, Univ.) ZANDER.

George C. Hale, Die Nitrierung von Hexamethylentetramin. HENNING (D. R. P. 104280; C. 99. II. 950) konnte Hexamethylentetramin nicht direkt nitrieren; er behandelte das Nitrat mit HNO_3 u. erhielt eine Verb. $C_6H_{12}O_6N_8$. v. HERZ (A. P.



den Widerspruch in den Angaben aufzuklären, wurden beide Verff. nachgeprüft. — Hexamethylentetraminnitrat. Aus $C_6H_{12}N_4$ in W. mit HNO_3 bei 0°. Krystalle, F. 165°; ll. in W., die Lsg. gibt beim Stehen Formaldehyd ab; unl. in A., Ä., Chlf., Aceton, CCl_4 . Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. — Trimethyltrinitramin, $C_3H_6O_6N_6$. B. beim Eintragen von Hexamethylentetraminnitrat in 90—95%ig. HNO_3 unter schwachem Rühren. Krystalle aus Aceton, F. 202° (korr.), unl. in W., A., ll. in Eg., Aceton. Explodiert bei 290°. — Nitrierung von Hexamethylentetramin. Mit 100%ig. HNO_3 wurde nach den Angaben von HERZ (l. c.) eine sehr geringe Ausbeute erhalten; bei einem zweiten Vers. traten nach kurzer Zeit rote Dämpfe auf, wenige Sekunden danach wurde der ganze Ansatz aus dem Gefäß geschleudert. Dagegen ließ sich die Nitrierung durchführen entweder mit 92%ig. HNO_3 bei weniger als 30°, Abkühlen auf 0° u. Ausgießen in W. nach 20 Minuten, oder noch besser durch Eintragen in 100%ig. HNO_3 bei -20°. — Bei den Verss. mit 92%ig. HNO_3 wurden Formaldehyd, Ammoniak, Stickstoff (entstanden durch

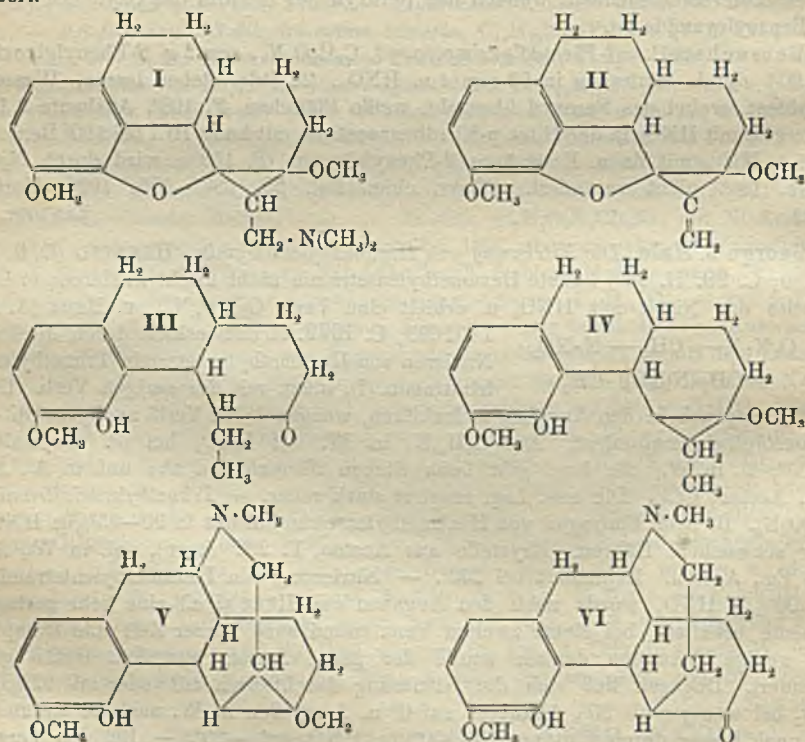
Einw. von HNO_3 auf NH_3) u. Spuren CO_2 als weitere Reaktionsprodd. nachgewiesen. — Es verlaufen nebeneinander die Rkk.:

1. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_6 + 3\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_3$,
2. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$,
3. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$,

in verschiedenem Umfang je nach Versuchsbedingungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2754—63. 1925. Dover [New Jersey], Picatinny Arsenal.) OSTERTAG.

A. Tschitschibabin und A. Kirssanow, *Aminierung des Nicotins mit Natrium- und Kaliumamid*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 56. 157—66. 1925. — C. 1924. II. 982.) BIKERMAN.

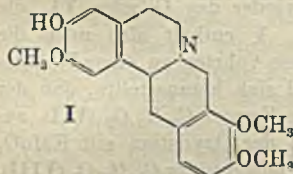
Heinrich Wieland und Munio Kotake, *Zur Konstitution des Thebains*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 444. 69; C. 1925. II. 1441.) Wie bereits früher beschrieben, liefert die durch Hofmannschen Abbau des *Dihydro-des-N-methylidihydrothebains* (I) erhaltene N-freie Verb. II bei der katalyt. Hydrierung mit Pd-Schwarz das Ketophenol III. Der dabei als Zwischenprod. vermutete Dimethyläther IV konnte nunmehr dadurch gefaßt werden, daß zur Entfernung von Säurespuren NaHCO_3 bei der Hydrierung zugesetzt wurde. Durch kurzes Erwärmen von IV mit HCl geht es in III über. Der durch Methylierung von III gewonnene Dimethyläther ist mit V isomer u. liefert nur ein *Monobenzalderiv.*, d. h. der CO-Gruppe ist nur eine CH_2 -Gruppe benachbart. — Auch bei der Hydrierung von *Thebain* unter den gleichen Bedingungen bleibt der Cyclopropanring unverändert. Es resultiert das Phenol V, das bei kurzem Erwärmen mit 2-n. HCl 80% *Dihydrothebainon* (VI) liefert.



Versuche. IV, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3$, aus A. flache Prismen vom F. 168—169°. Gibt mit

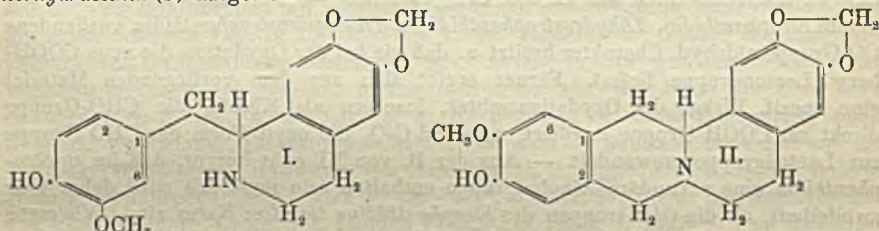
FeCl_3 die charakterist. Grünsfärbung. — *Methyläther des Ketophenols III*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$, aus III mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ in wss.-alkoh. KOH. Aus Ä., dann aus A. Nadelchen vom F. 111–112°. Reagiert nicht mit FeCl_3 . — *Benzalderiv.*, $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_3$, große Prismen, aus A., F. 128–130°. — V, aus Thebain durch katalyt. Hydrierung von Thebain in A. in Ggw. von NaHCO_3 , dickfl. Öl. Gibt kein kristallisiertes Jodmethylat u. zeigt die grüne FeCl_3 -Rk. — Bei der Hydrierung von II in Abwesenheit von NaHCO_3 entsteht neben dem Ketophenol vom F. 148–150° (III) ein dickfl. Sirup vom Kp. 180–185° u. von der gleichen Zus. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3$, das die grüne FeCl_3 -Rk. gibt. Wahrscheinlich liegt ein Stereomeres von III vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2009–12. 1925. Freiburg i. B., Univ.) OHLE.

Ernst Späth und Erich Mosettig, *Über Corydalis-Alkaloide. V. Mitt. Die Konstitution des Corypalmins.* (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1274; C. 1925. II. 1165.) 0,093 g *Corypalmin* lieferten bei der Äthylierung mit Diazoäthan in statu nascendi 0,079 g *Äthyläthercorypalmin*, aus dem durch Oxydation mit KMnO_4 das bereits früher beschriebene *7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin* hervorging. Dem *Corypalmin* kommt demgemäß



die Konst. I zu. Es ist also als die Rechtsform des Tetrahydrojatrorrhizins aufzufassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2133–35. 1925. Wien, Univ.) OHLE.

Zenjiro Kitasato, *Über die Alkaloide von Nandina domestica. II. Die Synthese von rac.-ps-Nandinin.* (I. vgl. S. 409.) Nach Art der Berberinsynthese von PICTET u. GAMS versuchte Vf., ein Stellungsisomeres des *Nandinins* zu synthetisieren. Ausgehend von Vanillin (oder Eugenol) u. Piperonal wurde das *Vanillylnorhydrastinin* (I) dargestellt. Bei der Einw. von HCHO u. HCl auf I. bildet sich



der neue *i*-Chinolinring jedoch nicht mit dem C in 6, sondern mit dem in 2, da die neue Verb. (II) bei der Methylierung nicht Tetrahydroberberin, sondern das *ps*-Tetrahydroberberin von HAWORTH, PERKIN u. RANKIN (Journ. Chem. Soc. London 125. 1686; C. 1924. II. 2163) liefert. Die beiden Synthesen verlaufen demnach im gleichen Sinne. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 523. 7. 1925.) LINDENBAUM.

Walter A. Jacobs und Arnold M. Collins, *Strophanthin. VIII. Die Carbonylgruppe des Strophanthidins.* (VII. vgl. S. 405.) Bei der Oxydation von *Dianhydrostrophanthidin* (I) mit CrO_3 in Eg. entsteht als Hauptprod. das *Dilacton* $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (II), das weder ein Oxim noch ein Acylderiv. liefert. Beide Lactonringe lassen sich leicht öffnen, doch zeigt die resultierende *Dicarbonensäure* $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (III) geringe Neigung zur Lactonb. Das *Dilacton* II reduziert noch Tollens Reagens, enthält daher noch die ungesätt. Lactongruppe des Ausgangsmaterials. Das *Dilacton* II dürfte daher durch direkte Oxydation der oxyd. Form des *Dianhydrostrophanthidins* hervorgegangen sein. Als Nebenprod. wurde dabei auch eine *Lactonsäure* $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (IV) aufgefunden, die gleichfalls noch den ungesätt. Lactonring besitzt u. bei der Verseifung in III übergeht. Von KMnO_4 in Aceton wird I nur sehr langsam angegriffen u. zwar unter alleiniger B. von IV. — Das *Dilacton* II wird in essig-

saurer Lsg. mittels Pd leicht zu dem *Tetrahydroderiv.* $C_{23}H_{30}O_1$ (V) reduziert, das Tollens Reagens reduziert u. auf Grund seines Verh. gegen CH_3MgJ ein aktives H-Atom besitzen muß, obgleich es weder eine freie COOH- noch eine OH-Gruppe besitzt. Vff. nehmen daher an, daß es sich in der ungesätt. Lactongruppe:

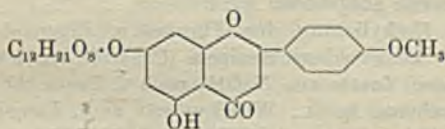
$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{*}{\text{CH}_2}\cdot\text{CO}$ befindet, denn die durch Hydrierung mit sehr aktivem Pd erhalt-

liche *Hexahydroverb.* (VI) verhält sich gegen diese beiden Reagenzien inert. — Wichtig ist das Verh. dieser Verb. gegen Alkalien. Während II von sd. 0,1-u. NaOH in 2 Stdn. quantitativ verseift wird, geht unter den gleichen Bedingungen bei V u. VI nur 1 Lactonring auf, u. zur völligen Hydrolyse ist 6-stdg. Kochen mit n-NaOH erforderlich. Ferner besteht ein Unterschied zwischen den Lactonsäuren aus V u. VI. Die aus VI regeneriert leicht wieder das *Dilacton* VI, die aus V läßt sich dagegen nicht wieder lactonisieren. V enthält also noch die Doppelbindung des *Strophanthidins*. — Diese Ergebnisse führten zu einer Wiederholung der Oxydation des *Strophanthidins* selbst, wobei sich herausstellte, daß der früher als $C_{23}H_{30}O_7$ gekennzeichneten *Lactonsäure* die Formel $C_{23}H_{32}O_7$ (VII) zukommt. Ganz analog liefert *Dihydrostrophanthidin* bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton, oder nach der Verseifung in wss. Lsg., eine *Lactonsäure* $C_{23}H_{32}O_7$ (VIII). Um die Beziehungen dieser Lactonsäuren zu den Oxydationsprodd. von I festzustellen, wurden VII u. VIII der Einw. von konz. HCl unterworfen. Merkwürdigerweise verloren sie dabei nur 1 Mol. W. u. es resultierten die beiden *Dilactone* $C_{23}H_{30}O_8$ (IX aus VII) u. $C_{23}H_{32}O_8$ (X aus VIII), in denen der gebildete Lactonring wie in V u. VI viel stabiler ist als der präformierte. Diese Verb. stehen in Beziehung zum ψ -*Strophanthidin*. Dieses wird zwar von $KMnO_4$ in Aceton nicht angegriffen, dagegen von CrO_3 in Eg. zu dem *Ketodilacton* $C_{23}H_{28}O_8$ (XI) oxydiert, das auch aus IX mit CrO_3 entsteht. — Vff. nehmen daher an, daß die im *Strophanthidin*, *Dihydrostrophanthidin* u. *Dianhydrostrophanthidin* vorhandene CO-Gruppe aldehyd. Charakter besitzt u. daß sie bei der Oxydation die neue COOH- bzw. Lactongruppe liefert. Ferner ergibt sich aus dem vorliegenden Material eine spezif. Wrkg. der Oxydationsmittel, insofern als $KMnO_4$ die CHO-Gruppe direkt zur COOH-Gruppe oxydiert, während CrO_3 die oxyd. Form der CHO-Gruppe zur Lactongruppe umwandelt. — Aus der B. von XI geht hervor, daß im ψ -*Strophanthidin* eine sekundäre Alkoholgruppe enthalten sein muß. Es wird daher sehr zweifelhaft, ob die OH-Gruppen des *Strophanthidins* tertiärer Natur sind. Vielmehr erscheint es möglich, daß das *Strophanthidin* eine zuckerartige Seitenkette enthält.

Versuche. *Lactonsäure* $C_{23}H_{32}O_7$ (VIII), aus *Dihydrostrophanthidin* durch Verseifung mit NaOH u. folgender Oxydation mit $KMnO_4$. Aus A. mit W. Kruste kleiner, dicker Plättchen mit 2 Moll. Krystallw., F. 132—133° (Aufschäumen). Ll. in A., Aceton, sonst wl. Mit konz. H_2SO_4 orangebraun \rightarrow tiefpurpurrot. $[\alpha]_D^{20} = +47^\circ$ (c = 1,015, CH_3OH). Zers. sich beim Ausstreifen des Krystallw. — *Dilacton* $C_{23}H_{32}O_8$ (X), aus VIII mittels konz. HCl, olivgrüne Lsg., beim Verd. mit W. gelber, amorpher Nd., dann allmählich Krystallisation vom X. Aus verd. A. Blättchen vom F. 232—234° mit 0,5 Mol. Krystallw., ll. in Aceton u. Chlf., in konz. H_2SO_4 purpurrot. Reduziert in verd. Pyridinlsg. nicht Tollens Reagens. Schmeckt merklich bitter. $[\alpha]_D^{20} = +84^\circ$ (c = 1,000, CH_3OH). — *Dilacton* $C_{23}H_{30}O_8$ (IX), aus der *Lactonsäure* $C_{23}H_{32}O_7$ (VII) aus *Strophanthidin* mit konz. HCl. Aus verd. A. Blättchen u. zugespitzte Platten vom F. 235—236° mit 1 Mol. Krystallw. L. in konz. H_2SO_4 orangebraun \rightarrow purpurrot, l. in Aceton, Chlf., A., reduziert in verd. Pyridinlsg. Tollens Reagens. $[\alpha]_D^{27} = +100^\circ$ (c = 1,005, CH_3OH). — *Ketodilacton* $C_{23}H_{28}O_8$ (XI), aus ψ -*Strophanthidin* mit CrO_3 in verd. H_2SO_4 . Aus viel A. oder Aceton rhomb. oder wetzsteinähnliche Prismen vom F. 285° (Schäumen). Mit konz.

H_2SO_4 bernsteinfarbige Lsg. $[\alpha]_D^{25} = +93^\circ$ ($c = 1,01$, Pyridin). — *Oximi*, $C_{23}H_{29}O_6N$, aus viel A. sandiger Bodensatz; u. Mkr. Rhomben u. kurze, dicke Prismen vom F. über 285° (Schäumen). — *Dilacton* $C_{23}H_{26}O_4$ (II), aus Dianhydrostrophanthidin. Abtrennung von IV mittels k. verd. NH_3 . Aus viel Aceton Nadeln u. 6-seitige Platten vom F. $253-254^\circ$. L. in konz. H_2SO_4 gelbbraun \rightarrow braunrot \rightarrow purpurrot. Reduziert in verd. Pyridinlg. Tollens Reagens. $[\alpha]_D^{25} = -178^\circ$ ($c = 1,000$, Chlf.). — *Lactonsäure* $C_{23}H_{28}O_5$ (IV). Aus Aceton rektanguläre Platten vom F. 268° (Schäumen). $[\alpha]_D^{25} = -100^\circ$ ($c = 1,025$, 95% ig. A.). Aus verd. Aceton 6-seitige Blättchen mit 1 Mol. W. vom F. $272-274^\circ$. — *Dicarbonsäure* $C_{23}H_{26}O_6$ (III), durch Verseifung von II oder IV. Aus 50% ig. Essigsäure Nadeln vom F. $249-251^\circ$ (Schäumen). — *Tetrahydrodilacton* $C_{23}H_{30}O_4$ (V), aus II mit H_2 u. Pd in Eg. in 24 Stdn. Aus A. Nadelchen vom F. $275-277^\circ$. L. in Chlf., Aceton, weniger in A. u. Bzl. Mit konz. H_2SO_4 gelb. $[\alpha]_D^{25} = +3,0^\circ$ ($c = 1,000$, Chlf.). Die daraus erhaltene *Lactonsäure* krystallisiert in Büscheln mkr. linsenähnlicher Blättchen vom F. $225-230^\circ$. Die entsprechende *Dicarbonsäure* scheidet sich aus A. mit W. in kugeligen MM. vom F. 215° aus. — *Hexahydrodilacton* $C_{23}H_{32}O_4$ (VI). Aus A. Nadeln vom F. $265-267^\circ$, ll. in Chlf., sonst wl. $[\alpha]_D^{25} = +14^\circ$ ($c = 1,015$, Chlf.). (Journ. Biol. Chem. 65. 491-505. 1925. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) OHE.

Shizuo Hattori, *Untersuchungen über das Acaciin, ein neues Flavonglucosid aus den Blättern von Robinia pseudacacia, L.* Schon vor einigen Jahren hat **Keita Shibata** gefunden, daß der h. wss. Auszug der Scheinakazienblätter bei Erkalten reichliche Mengen eines grünen gallertartigen Nd. abscheidet, worin er ein Flavonglucosid, bei Red. mit Mg u. HCl eine orange Färbung wie Apiin u. Apigenin liefernd, erkannte. Vf. konnte durch eine mühselige Behandlung daraus das neue Glucosid *Acaciin* krystallisiert gewinnen. Wesentlich ist dabei, daß kleine Mengen (nicht > 2 g Rohsubstanz) mit möglichst wenig sd. $85-90\%$ ig. A. extrahiert werden, die rasch filtrierte Lsg. in 10-15 Teile k. W. gegossen u., sobald die erste Andeutung von Gallertbildung bemerkbar, mit 30-50 cem Chlf. geschüttelt wird. Das Glucosid scheidet sich langsam in der oberen Schicht ab. Nach Trocknen wird es wieder in A. gel. u. die Lsg. in k. W. gegossen u. diese Behandlung noch 5-6-mal wiederholt. Einmal krystallisiert, läßt sich die Substanz dann gut aus sd. W. umkrystallisieren. Hydrolyse des Acaciins, $C_{28}H_{34}O_{13}$, mit verd. H_2SO_4 lieferte einen Flavonkörper $C_{16}H_{14}O_6$ vom F. $258-259^\circ$, des F. für ident. mit dem *Acacetin* von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 77. 423; C. 1900. I. 1027) u. dem *Apigenin-4-methyläther* VONGERICHTENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2904; C. 1900. II. 1111) hält u. in der Tat mit dieser Verb., dargestellt über den *Apiinmethyläther* (F. 186 \circ) identifizieren konnte, ebenso wie seinen Methyläther mit dem *Dimethyläther des Apigenins*, u. 2 Moll. *Rhamnose*. Nach der spektrograph. Unters. ist es sehr wahrscheinlich, daß der Zucker in Form eines Disaccharids an der p-Stellung zur CO-Gruppe im Benzopyronkern gebunden ist, Acaciin also die nebensteh. Konst. hat. Es liefert Heptacetyl- u. Heptabenzoylverb. Für



die angenehme Konst. spricht auch, daß Methylierung des Acaciins mit CH_3 u. Alkali nicht gelang.

Versuchsteil. *Acaciin*, $C_{28}H_{32}O_{13} \cdot 4H_2O$, Nadeln (aus h. W.), wasserfrei bei 135° , Sintern von 250° an, F. 260° (Zers.), swl. in indifferenten Lösungsm. außer W. u. A., sl. in k. Alkalilaugen, in NH_4 -Fl. u. Alkalicarbonatlgg. erst bei Erwärmen. Gibt mit $FeCl_3$ tief rotbraune Färbung, mit bas. Pb-Acetat hellgelben Nd., mit Bleizucker oder $Ba(OH)_2$ nicht. — *Acetylacaciin*, $C_{28}H_{28}O_{13}(C_2H_3O)_7$, mikro-

krystallin. (aus Chlf. durch PAc.), F. unscharf 135–140°. — *Benzoylacacilin*, $C_{28}H_{25}O_{13}(C_7H_5O)_2$, schwach gelbe prismat. Nadeln oder kurze Prismen oder Platten (aus Bzl.), F. 180–181°. — *Acacelin*, $C_{16}H_{12}O_8$, schwach gelbliche Nadeln (aus 90%ig. A.), F. 258–259°, unl. in W., ll. in w. A. u. CH_2O , zl. in w. Nitrobenzol, sl. in Aceton, wl. in Essigester u. Eg., kaum l. in Chlf., Bzl., PAc. u. Lg. Gibt die üblichen Rkk. von Flavonkörpern. — *Acetylacacelin*, $C_{18}H_{16}O_6(C_7H_5O)_2$, Nadeln (aus h. A.), F. 203°, ll. in Aceton, Essigester, Bzl., Eg., w. A. u. CH_2O , kaum l. in Ä., PAc., Lg. u. Chlf. — *Benzoylacacelin*, $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$, Nadeln (aus h. 90%ig. A.), F. 201°, ll. in Aceton, Essigester, Chlf., w. A. u. CH_2O , wl. in Ä., Lg., PAc., Bzl. — *Dibromacacelin*, $C_{16}H_{12}O_8Br_2$, gelbsichtige Nadeln (aus h. Eg.), F. 254–255°, ll. in A., CH_2O , Aceton u. Essigester, wl. in k. Eg. — *Acacelinmonomethyläther* = *Apigenindimethyläther*, $C_{17}H_{14}O_8$, gelbliche Nadeln (aus 90%ig. A.), F. 170–171°.

Spektrograph. Unterss. Das Absorptionsspektrum des *Acacelins* bietet dasselbe charakterist. Bild, das SHIBATA u. KIMOTSUKI (Acta Phytochimica 1. 92; C. 1923. III. 244) bei verschiedenen Flavonkörpern nachwiesen, 2 Absorptionsbänder, deren erstes (Zentrum bei Frequenz 3000) mit dem des Apigenins zusammenfällt, während das zweite bei Frequenz 3800 ein wenig hyper- u. zugleich bathochromischer ist. Die Absorption von *Acacilin* weicht von der des *Acacelins* kaum ab. Die des *Diacetylacacelins* zeigt dagegen nur ein Band mit Maximum bei 3150. Ganz dasselbe zeigte sich bei *4-Methoxyflavon*.

Anhang. *Synthese des 4-Methoxyflavons*. Die Synthese erfolgte nach der von LÖWENBEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1515; C. 1924. II. 2155) für Darst. des Flavons gegebenen Vorschrift. *4-Methoxyflavanon*, $C_{16}H_{14}O_3$, aus *4-Methoxy-2-oxylbenzalacetophenon* durch wss. NaOH, blättrige Nadeln (aus verd. A.), F. 91–92°. — *4-Methoxyflavon*, $C_{16}H_{14}O_3$, sehr feine Nadeln (aus 30%ig. A.), F. 153,5°, durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. (Acta Phytochimica 2. 99–112. 1 Tafel. 1925. Tokyo, Kaiserl. Univ.)

SPIEGEL.

Tomokichi Tasaki, *Über die Absorptionsspektren der Pflanzenfarbstoffe der Flavonreihe*. II. *Über den Einfluß der Methoxysubstitution auf die Absorptionsspektren der Flavone und Flavonole*. (I. vgl. SHIBATA u. KIMOTSUKI, Acta Phytochimica 1. 92; C. 1923. III. 244. Vgl. auch vorst. Ref.) Die Absorptionsspektren der im folgenden beschriebenen Methylderivv. wurden bestimmt. Aus den Ergebnissen folgt, daß bei den Flavonen Substituierung aller OH-Gruppen durch OCH_3 keinen merklichen Einfluß auf das Spektrum ausübt, bei den Flavonolen dagegen ein deutlicher Einfluß zutage tritt, indem das erste Absorptionsband wesentlich hypsochrom. wird, das zweite zwar seine Lage nicht ändert, aber etwas hypsochrom. beeinflusst wird; bei einigen Flavonolderivv. wird sogar das 1. oder das 2. Absorptionsband durch die vollständige Methylierung beinahe zum Verschwinden gebracht. Der Effekt beruht zweifellos auf der Methylierung des Pyron-OH, wodurch die bei den Flavonolen mögliche Tautomerie aufgehoben wird.

Versuchsteil. Die vollständige Methylierung der Flavone u. Flavonole wurde ausgeführt durch Verreiben mit etwas überschüssigem $(CH_3)_2SO_4$ u. ein wenig W. zu dünnem Brei, tropfenweisen Zusatz von NaOH, nach 2 Tagen Abfiltrieren des Methylierungsprod., Aufnehmen in Ä., Waschen mit verd. Lauge. Bei OH-reichen Substanzen wurde die Behandlung mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH 3mal wiederholt. — Methylierte Flavone: *Chrysintrimethyläther*, $C_{15}H_{10}O_2(OCH_3)_3$, Nadeln (aus A.), F. 115–117°. — *Apigenintrimethyläther*, Nadeln (aus A.), F. 154 bis 155°. — Methylierte Flavonole: *Galangintrimethyläther*, $C_{15}H_{12}O_2(OCH_3)_3$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 165–166°. — *Kämpferidtrimethyläther* (*Kämpferoltetramethyläther*), $C_{15}H_{10}O_2(OCH_3)_4$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 114–116°. — *Morinpentamethyläther*, farblose Nadeln (aus A.), F. 153–155°. — *Quercetinpentamethyläther*, farblose Nadeln (aus A.), F. 148°. — *Myricetinhexamethyläther*, fast farblose

Nadeln (aus A.), F. 153—154°. (Acta Phytochimica 2. 119—28. 1 Tafel. 1925. Tokyo, Kaiserl. Univ.) SPIEGEL.

Tomokichi Tasaki, Über die Absorptionsspektren der Pflanzenfarbstoffe der Flavonreihe. III. Die Absorptionsspektren einiger Flavon- und Flavonolglucoside. (II. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurden Toringin, Apiin, Acaciin, Robinin, Kämpferitrin, Rutin, Quercitrin u. Myricitrin. Bei Robinin, Kämpferitrin, Quercitrin u. Myricitrin ist die Lichtabsorption gegenüber der des entsprechenden Aglykons deutlich hypso- u. hypochrom., bei Toringin, Apiin, Acaciin u. Rutin zeigen sich kaum Abweichungen. Es wird danach als sehr wahrscheinlich angenommen, daß in der 1. Gruppe der Zuckerrest das OH in der opt. einflußreichsten α -Stellung besetzt, hier also Pyronglykoside vorliegen, in der 2. Gruppe dagegen eine gegen Lichtabsorption ziemlich gleichgültige Lage, nämlich 3-Stellung einnimmt, so daß richtige Phenolglykoside entstehen. (Acta Phytochimica 2. 129 bis 137. 1 Tafel. 1925. Tokyo, Kaiserl. Univ.) SPIEGEL.

Hans Fischer und Josef Hilger, Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine. XVII. Mitt. Neue Überführung von Uro- in Koproporphyrin und über einige Derivate dieser Porphyrine. (XVI. vgl. FISCHER u. LINDNER, Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 202; C. 1925. II. 1287). Bei 4-std. Erhitzen von gepulvertem, trockenem Uroporphyrin im N-Strom auf 180° werden 4 Carboxylgruppen abgespalten, unter Übergang in Koproporphyrin. Die CO₂-Entw. beginnt bei 130°. Das gebildete Koproporphyrin wird in Eg. gel., in Ä. übergeführt u. in den kristallisierten Koproporphyrinmethylester verwandelt. F. 248°, Ausbeute 60%. In den Mutterlaugen ließ sich kein Mesoporphyrin nachweisen. Dadurch erhält die Malonsäurestellung der 8 Carboxyle im Uroporphyrin u. die früher (FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 52; C. 1916. I. 297) angeführte Formel eine weitere Stütze. Zur Gewinnung von aschefreiem Uroporphyrin wurde mehrfach umkristallisierter Uroporphyrinmethylester durch 5-std. Stehen mit Eg. + HBr verseift, mit Eg. verd. u. im Vakuum zur Trockne gedampft. Der in Pyridin l. Teil wurde in sd. Eg. gegossen, wobei ein Uroporphyrin kristallisiert, dessen Zus. der Formel C₄H₃₃N₄O₁₆ entspricht. Erhitzt man das Uroporphyrin über freier Flamme in evakuierten Reagenröhren schnell auf höhere Temp., so sublimiert Äthioporphyrin. Für 8 Carboxylgruppen spricht auch die nach WILLSTÄTTER u. STOLL ermittelte NH₂-Zahl. Beim Versetzen einer h. Lsg. von Uroporphyrinmethylester in Eg. mit einer Lsg. von CdCO₃ in Eg. bildet sich ein komplexes Cd-Salz des Uroporphyrinmethylesters, das nach dem Verd. mit W. u. Zugehen von Chlf. isoliert u. aus Chlf. + CH₃OH kristallisiert wurde. Büschelförmige Nadeln, F. 314°. Spektrum in Chlf.: I 576,8; II 538,0; III sehr schwach bei 501; Endabsorption 438. Nach 12-std. Einw. von rauchender HNO₃ wurde ein Porphyrin erhalten, dessen Methylester bei 256° schmolz. Sein kristallisiertes Cu Salz schmilzt bei 286—287°. Dinitrokoproporphyrinmethylester, C₄₀H₄₁N₃O₁₂, entsteht bei Einw. von HNO₃ auf Koproporphyrinmethylester. Die nach 12-stdg. Stehen erhaltene Lsg. wird mit W. verd. u. sodaalkal. ausgeäthert, wobei nur wenig Substanz in Lsg. geht. Extrahiert man bei essigsaurer Rk., so färbt sich der Ä. rot u. hinterläßt derbe Prismen. Spektralbefund: I 629,7; II 583,9; III 575,4; IV 534,6; V 503,1. Der Ester vom F. 182° kristallisiert nach Behandlung mit CH₃OH + HCl. Spektralbefund in Chlf.: I 583; II 543,4; III 511,3; IV 455,2. — Cd-Salz des Koproporphyrinmethylesters, Nadeln aus Eg. Spektralbefund in Chlf.: I 571,1; II 533,5; Endabsorption 434,4. — Mn-Salz des Koproporphyrinmethylesters, C₄₀H₄₁N₃O₁₂Mn. Kleine Prismen aus Essigester. Nach Einw. von NH₄OH u. Ggw. von Soda, (CH₃CO)₂ u. H₂SO₄ auf Koproporphyrinester ließ sich unverändertes Koproporphyrin wiedergewinnen. Der niedrige F. 243—244° des daraus gewonnenen Esters deutet auf das Vorliegen eines Isomeren, bedingt durch die Verschiebung der Doppelbindung in den Methingruppen zwischen den

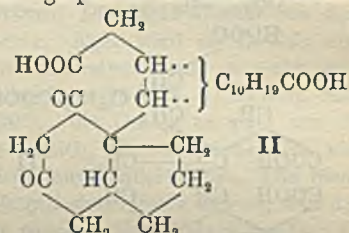
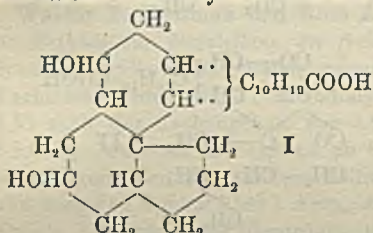
Pyrrolkernen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 65—70. 1925. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

William Küster, *Über das Kupferbilirubin*. 17. Mitt. über Gallenfarbstoffe. Nach Verss. von R. HAAS u. H. MAURER. (16. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 279; C. 1925. I. 1327.) In ammoniakal. Lsg. läßt sich das Bilirubin in ein, in 2 Modifikationen existierendes, komplexes Salz überführen. Durch die Komplexbindung erhöht sich die Beständigkeit des Bilirubins, es oxydiert sich in alkal. Lsg. nicht mehr, addiert kein Diazomethan u. ist beständig gegen Säuren. Mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ entsteht ein Estertrichlorhydrat. Aus alkoh. NH_3 fällt mit Ä. das NH_4 -Salz von *Cu-Bilirubin-NH₃*, von dem ein zweites Carboxyl mit Diazomethan verestert wird. In Pyridinlsg. entsteht mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ein *Benzoylderiv. des Cu-Bilirubins*, das je nach der verwendeten Modifikation des Bilirubins, mit 2 oder 4 Moll. festgebundenem Pyridin krystallisiert. In wss. alkal. Lsg. bildet das Cu-Bilirubin kein Benzoylderiv. Demnach scheint Pyridin das Entstehen der Enolform zu begünstigen. Bei der Red. des Cu-Bilirubins mit Na-Amalgam erfolgt Abspaltung des Cu u. Red. zu Mesobilirubin. Mit $\text{Zn} + \text{Eg.}$ wird das Cu ebenfalls losgelöst, wahrscheinlich unter Aufspaltung eines Pyrrolkerns, Abspaltung von NH_3 u. B. eines rotbraun gefärbten *Prod. C₃₃H₃₀O₇N₃*, l. in Eg., Pyridin u. A., wl. in Chlf., ll. in Soda u. NH_4 , unl. in NaHCO_3 , das sich zu einer Leukoverb. reduzieren läßt. Es scheint, daß unter analogen Bedingungen wie das Cu-Bilirubin auch ein komplexes *Fe-Bilirubin*, $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_4\text{Fe}$, erhalten werden kann. Rotbraunes Pulver, l. in Alkalien, Pyridin u. Eg., unl. in NaHCO_3 . *Cu-Bilirubin A*, $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu}$. B. beim Eingießen einer ammoniakal. Lsg. von CuSO_4 in eine wss. ammoniakal. Lsg. von Bilirubin. Das Salz fällt beim Ansäuern mit Essigsäure aus. Amorph, grün, unl. in NaHCO_3 u. den meisten organ. Lösungsm., l. in Sodalsg., -Eg., Pyridin u. Cyclohexanon, swl. in h. A. Feine gebogene Nadeln aus h. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$. L. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, blau in 25%ig. HCl, violett in $\text{CH}_3\text{OH} + 1\%$ HCl. λ 666,5 bis 635,9. — *Cu-Bilirubin B*. B. aus der amorphen A-Modifikation durch Erhitzen mit Pyridin, kugelförmige krystallisierte Aggregate. Fast unl. in Eg. u. Pyridin u. in 5%ig. Sodalsg. bei Zimmertemp. — *Dimethyl-Cu-Bilirubintrichlorhydrat*, $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu} \cdot 3\text{HCl}$. B. beim Kochen von Cu-Bilirubin A mit methylalkoh. HCl. Undeutliche Blättchen, dunkelviolet. In methylalkoh. Lsg. $\lambda = 666,1 - 638,3$. An der Luft wird HCl abgespalten unter Übergang in *Dimethylester des Cu-Bilirubins*, grüne Flocken, Krystalle aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$. Wl. in A., Aceton, Eg. u. Pyridin. — *NH₄-Salz des Cu-Bilirubin-NH₃*, $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu} \cdot \text{NH}_4\text{NH}_3$. Tiefgrün, l. in W., A. u. Pyridin, blauviolett in konz. H_2SO_4 . Methylester, $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{NH}_4)\text{NH}_3$, grün, ll. in Pyridin, wl. in A., Chlf., Essigester u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Die methylalkoh. Lsg. absorbiert bei $\lambda = 678,7 - 671,0$. Langsame Abspaltung von NH_3 unter Übergang in das *NH₄-Salz des Bilirubin-Cu*, $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu} \cdot \text{NH}_4$. L. in Pyridin u. Eg., unl. in W., A. u. anderen organ. Lösungsm. — *Methylester*, $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3$, l. in Pyridin, swl. in Chlf. u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$, wl. in A. Mit 10%ig. Essigsäure Übergang in den *Methylester des Cu-Bilirubins*, $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu} \cdot \text{CH}_3$. — *Benzoylbilirubin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{N}_4$, aus Pyridin mit 2 bzw. 4 Moll. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Grüne, würfelförmige Krystalle, unl. in allen organ. Solventien. (Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 30—43. 1925. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Gallensäuren*. 14. Mitt. (13. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 95; C. 1925. 11. 1054.) Aus verseifter Schafgalle ließen sich neben etwas Cholesterin u. Fettsäuren etwa 4% Cholsäure u. 0,4% *Desoxycholsäure* isolieren. Die Identifizierung der letzteren erfolgte als *Acetocholeinsäure* vom F. 143 bis 144°, welche durch wiederholtes Umfällen aus alkal. Lsg. mit HCl u. Umkrystallisieren aus A. in Desoxycholsäure vom F. 172° übergeführt wurde. In der

Galle selbst findet sich die Desoxycholsäure wahrscheinlich mit Fett vereinigt als Choleinsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 218—24. 1925.) GUGGENHEIM.

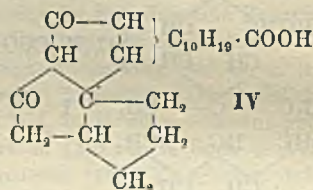
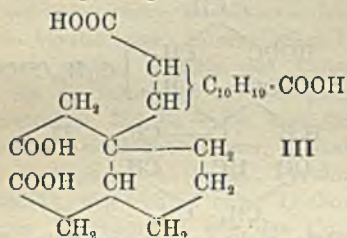
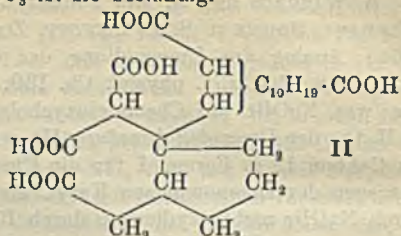
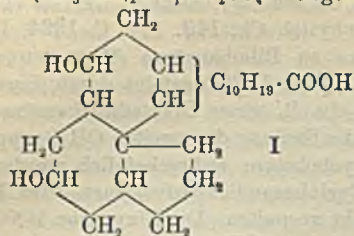
A. Windaus und A. van Schoor, *Über die Chenodesoxycholsäure*. II. (I. vgl. WINDAUS, BOHNE u. SCHWARZKOPF, Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 177; C. 1924. II. 2764.) Analog der Umwandlung der Cholsäure zu Biliobansäure (WIELAND u. FUKELMAN, Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 144; C. 1924. I. 204) erfolgt durch Einw. von wss. NaOBr auf Chenodesoxycholsäure (I) die B. einer Diketodicarbonsäure, $C_{24}H_{34}O_{11}$, der *Desoxybiliobansäure* (II), wodurch die Stellung der zweiten OH-Gruppe am C-Atom 13 u. Formel I für die Chenodesoxycholsäure wahrscheinlich werden. Entgegen der angenommenen Konst. einer 1,3-Cyclohexandioncarbonsäure wird II durch NaOBr nicht oxydiert u. durch Baryt nicht gespalten. Die Einw. von HNO_3



auf I bzw. Chenodehydrodesoxycholsäure führte nicht zu der erwarteten Tetracarbonsäure, sondern zu einer *Dinitroketotetracarbonsäure*, $C_{21}H_{31}O_8N_2$. — *Desoxybiliobansäure*, $C_{24}H_{34}O_8$ (II), B. bei Einw. von NaOBr auf eine 5%ig. wss. Lsg. von chenodesoxycholsäurem Na. Ausbeute 30%. Rosettenförmige Nadeln aus Essigester, rautenförmige, glitzernde Blättchen aus Essigsäure. F. 253°. Dimethylester, $C_{24}H_{40}O_8$, lange Nadeln aus CH_3OH oder PAc. F. 107°, im Hochvakuum unzers. destillierbar. — *Dinitroketotetracarbonsäure*, $C_{24}H_{34}N_2O_{11}$. Bei der Einw. von 30 ccm HNO_3 auf 3 g Chenodehydrodesoxycholsäure in 50 ccm Eg. bei 75°, Ausbeute 10%. Aus Eg. + W. farblose, sechseckige Krystalle vom F. 222°, ll. in Ä., Essigester, h. A. u. Eg. — Trimethylester, $C_{27}H_{40}N_2O_2$, Nadeln aus CH_3OH , F. 156°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 225—31. 1925.) GUGGENHEIM.

Heinrich Wieland und Richard Jacobi, *Untersuchungen über die Gallensäuren*. 23. Mitt. *Weiteres über die Zusammensetzung der Galle des Menschen und des Rindes. Zur Konstitution der Anthropodesoxycholsäure*. (22. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 142. 191; C. 1925. I. 2006.) *Lithocholsäure aus Menschengalle* findet sich in der alkoh. Mutterlauge des anthropodesoxycholsäuren Na im Gemisch mit Anthro- u. Desoxycholsäure. Aus der äth. Lsg. der Säuren wird fraktioniert, mit 5-n. NaOH ausgeschüttelt, die sich trübenden Fraktionen mit den wl. Na-Salzen vereinigt, angesäuert, ausgeäthert u. nochmals fraktioniert ausgeschüttelt. Die wl. Na-Salze wurden mit PAc. von beigemengten Fettsäuren befreit u. die Lithocholsäure als NH_4 -Salz abgeschieden. Ausbeute aus 20 l Leichengalle 0,6 g. *Anthropodesoxycholsäure aus Rindergalle*. Nach Entfernung der Hauptmenge der Cholsäure durch Stehenlassen mit der gleichen Menge A. werden die in der alkoh. Lsg. verbliebenen Rohsäuren in die Na-Salze übergeführt, zur Trockne gedampft, mit HCl in Freiheit gesetzt, in Ä. gel. u. nach Krystallisation von Choleinsäure aus der konz. äth. Lsg. mit 2-n. NaOH fraktioniert ausgeschüttelt. Die Abtrennung der Anthropodesoxycholsäure erfolgte mit Hilfe des wl. krystallisierten Ba-Salzes (vgl. WIELAND u. REVEREY, Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 186; C. 1924. II. 2765) (Einzelheiten vgl. Original). Der Gehalt der Rindergalle an Anthropodesoxycholsäure ist noch geringer als der Gehalt an Lithocholsäure. Hat man die Gallensäuren der Rindergallen aus der äth. Lsg. mit verd. NaOH ausgewaschen, so hinterbleiben im Ä. hauptsächlich Fettsäuren, indes die Ausschüttelungen noch neutral reagieren.

Überschreitet man diesen Punkt, so geht allmählich in geringer Menge eine schwache Säure in Lsg., deren wl. Na-Salz auskristallisiert. Sie gibt eine intensive Farbrk. mit $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Gegenüber CrO_3 ist sie beständig.



Beim Abbau des aus der Anthropo- bzw. der mit ihr ident. Chenodehydrodesoxycholsäure (WIELAND u. REVEREY, l. c.) dargestellten Monosemicarbans entsteht, neben nicht charakterisierten Rk.-Prodd., durch Reduktionswrkg. eines Semicarbazonrestes Lithocholsäure = 3 Oxycholsäure, wodurch die 3-Stellung der einen Oxygruppe in der Anthropodesoxycholsäure I feststeht. Oxydation der Anthropodesoxycholsäure bzw. ihres Dehydroprod. mit rauchender HNO_3 führt unter Öffnung zweier Ringe zu einer Pentacarbonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, der *Anthropocholoidansäure* II, welche beim Erhitzen über den F. unter Verlust von etwas mehr als 1 Mol. CO_2 in eine *Tetracarbonsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (III), übergeht, was auf eine Malonsäure hindeutet. Eine durch Dest. erhaltene *Brenzsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, besitzt wahrscheinlich die Formel IV. Eine der Ciliansäure analoge Ketocarbonsäure konnte als Zwischenprod. beim Abbau der Anthropodesoxycholsäure nicht nachgewiesen werden. — *Semicarbazon* der *Anthropodehydrodesoxycholsäure*. B. aus Anthropodehydrodesoxycholsäure mit Semicarbazid + Na-Acetat in alkoh. Lsg. nicht kristalline, traubenförmige Aggregate vom unscharfen F. 200°. Es liegt ein Gemenge von Mono- mit Disemicarbazon oder mit dem Semicarbazidsalz des sauren Monosemicarbans vor. Beim Erhitzen mit Na in alkoh. Lsg. erfolgt B. von lithocholsäurem Na. — *Anthropocholoidansäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (II). Feine zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Eg., F. 212–213°, wl. in Eg., zl. in A., swl. in W., Ba-Salz, in h. W. wl., in k. W. ll. — *Tetracarbonsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (III). Derbe sechsseitige Krystalle aus 40%ig. Essigsäure, F. 219–220°. — *Brenzanthropocholoidansäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (IV). Das über 300° im Hochvakuum erhaltene Destillationsprod. wird aus 40%ig. Essigsäure umkristallisiert. F. 142°, ll. in den meisten organ. Lösungsm. — *Anthropocholoidansäure* (?), $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. Die Mutterlauge von II wird zur Trockne verdampft mit Ä. aufgenommen u. mit verd. NaOH fraktioniert ausgewaschen. Die aus den Na-Salzen abgeschiedene Säure kristallisiert aus PAc. verfilzte Nadeln, F. 198–199° (Zers.), wl. in Ä., ll. in A., Eg. u. Essigester, zl. in h. W. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 232–53. 1925. Freiburg i. B., Univ.) GUGGENHEIM.

Max S. Dunn, *Die Entstehung von Kohlendioxyd, Ammoniak und Aminostickstoff aus Casein durch saure Hydrolyse*. Vf. mißt die Geschwindigkeit der Entw. von CO_2 aus Casein (mit 14,51% N) u. vergleicht sie mit den Geschwindigkeiten,

mit denen NH_3 u. Amino-N während der sauren Hydrolyse desselben Caseinpräparates entwickelt werden. Die Hydrolyse wurde mit H_2SO_4 in der Wärme vorgenommen; Dauer bis zu 30 Stdn. CO_2 wurde durch Einleiten in $Ba(OH)_2$ u. Titration bestimmt, NH_3 u. Amino-N nach VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 10. 15; C. 1911. II. 1269). Amino-N war nach 20 Stdn. konstant, am Anfang 0,80% der angewandten Caseinmenge, nach 5 Stdn. 5,48%, nach 20—30 Stdn. 10,10%. NH_3 stieg während der Hydrolyse von 5—30 Stdn. Dauer von 1,10 auf 1,52%; in derselben Zeit stieg CO_2 von 0,31 auf 0,81% der angewandten Caseinmenge. Die beiden letzteren haben nach 30 Stdn. noch nicht das Maximum erreicht. — Aus den Ergebnissen werden Rückschlüsse auf die Konst. des Caseins gemacht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2564—68. 1925. Los Angeles, Univ. of California.) ZANDER.

Walter F. Hoffman und Ross Aiken Gortner, *Die Elektrodialyse von Agar. Eine Methode zur Darstellung der freien Agarsäure.* Agar wird als Ca-Salz eines Polysaccharidschwefelsäureesters angesehen. Durch Dialyse kann es nicht asche-frei erhalten werden. Nach Elektrodialyse von Bacto-Agar (18 Stdn., 11,65 Amp.-Stdn., 220 V) sank der Aschengehalt von 4,66 auf 0,70%, der Gehalt an CaO von 0,99 auf 0,04%, während der Gehalt an S (1,01%) u. SiO_2 , das wahrscheinlich nicht chemisch gebunden ist, sondern kolloidal vorliegt, unverändert blieb. Die Stromstärke stieg von 0,2 auf über 1 Amp.; dieses Verh. gilt als weiterer Beweis, daß Agar in Ca^{++} u. die freie Säure dissoziierte u. daß mit zunehmender Dialyse des Ca^{++} sich das H-Ion stärker am Stromtransport beteiligte. Die von den stark gequollenen u. durchscheinenden Agarkörnern filtrierte, nicht viscöse Fl. enthielt 0,7% Trockensubstanz. Nach dem Einengen bei 60° hinterblieb ein kohlschwarzer, in W. ll. Rückstand, der auch in 4%ig. Lsg. nicht gelatierte. Die ursprüngliche 0,7%ig. Lsg. besitzt eine starke Schutzwrkg. für $AgCl$, $AgOH$ u. $BaSO_4$ -Sole. Hydrolyse findet bei der Elektrodialyse nicht statt; beim Erhitzen der elektrodialysierten Fl. tritt dagegen teilweise Autohydrolyse ein. Der pH einer elektrodialysierten 1%ig. Agarlg., mit etwa 0,78% freier Agarsäure, ist 2,475, einer 0,003 n. H_2SO_4 entsprechend. Die Agarsäure erwies sich bei der elektrometr. Titration als eine starke Säure, die fast völlig bis $pH = 4$ neutralisiert wird. Die untersuchten Na-, K-, Ca-, Mg-, Ba-, Sr- u. Li-Salze bilden nach dem Erhitzen steife Gallerten, ebenso die Verb. der freien Säure mit Anilin, Strychnin u. Cinchonidin. — Aus den Titrationswerten, dem Alkaloid- u. dem S-Gehalt wird für die Agarsäure ein Mol.-Gew. von 3000 berechnet. Vf. formulieren sie als einen Polysaccharidschwefelsäureester $R-O-SO_2-OH$ ($R =$ Polysaccharid). — Die Gelatinierung des Agars ist die eines Salzes, nicht die eines Polysaccharidkomplexes. (Journ. Biol. Chem. 65. 371—79. 1925. Univ. of Minnesota, St. Paul.) LOHMANN.

Wilfrid Francis und Richard Vernon Wheeler, *Eigenschaften und Konstitution von Kohlehuminstoffen. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kohle.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 112; C. 1925. II. 625). Durch vorsichtige Oxydation (H_2O_2 , Luft bei 150°) werden die in Alkalien unl. Huminstoffe in eine l. Form übergeführt u. lassen sich von den pflanzlichen Bestandteilen (Kutikeln, Sporen etc.) der Kohle trennen. Bei der Oxydation werden Carboxylgruppen gebildet, welche Salzbildung ermöglichen, so mit Ba, Fe, Ag u. Cu; aus dem letzteren berechnet sich ein Äquivalentwert von 170. Die Anwesenheit von Hydroxylen folgt aus der Acetylierung, Benzoylierung u. dem Verhalten gegen Grignardlg. Aus der Verseifung der Acetylderiv. läßt sich errechnen, daß auf eine Mol.-Einheit von 680 ein Hydroxyl kommt; eine solche Einheit würde 4 Carboxyle enthalten, was durch die quantitative OH_2 -Best. (Grignardlg.) bestätigt wird. Der N-Gehalt von 2,20—2,25% würde ein N-Atom in der Mol.-Einheit wahrscheinlich machen. Beim Erhitzen der Huminstoffe auf 160—170° entweichen geringe Gas-mengen u. zwar $CO_2/CO = 12:1$. Das Verhältnis steigt bis 300° u. fällt dann

scharf ab. H_2 u. gesättigte KW-stoffe entstehen erst über 450° , Spuren von Öl bei 550° . Die stärkere Einw. von H_2O_2 liefert aliph. zweibas. Säuren, wie Oxalsäure u. Bernsteinsäure. Besser verläuft die Oxydation mit verd. HNO_3 . Es entstehen hierbei Oxalsäure, Bernsteinsäure, Pikrinsäure u. Pyromellitsäure (Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure). Vf. schließen aus ihren Verss., daß in dem Hummol. benzoide Ringsysteme durch heterocycl. Ringe, wie Pyrrol oder Furan verbunden sind. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2236—45. 1925. Sheffield, Grubensicherheits-Lab.)

TAUBE.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

I. Ambard, *Über die Gesetze der monomolekularen Reaktionen (Fermentreaktionen, katalytischen Reaktionen)*. (Vgl. Ber. ges. Physiol. 29. 134; C. 1925. I. 1327.) Die Amylase des Speichels ist nur in Ggw. von Cl^- -Ionen wirksam; die Wirksamkeit steigt mit $[Cl^-]$ der Lsg. zu einem flachen Maximum an, dem ein langsamer Abfall folgt. Bei geringen $[Cl^-]$ ist die Wirksamkeit der $[Cl^-]$ proportional. Bei konstanter $[Cl^-]$ steigt die Wirksamkeit proportional der Konz. des Ferments, bei gleichzeitiger Veränderung der beiden Konz. proportional ihrem Prod. Man kann sich vorstellen, daß das Ferment erst mit dem Anion, das als „Amboceptor“ wirkt, die aktive Substanz bildet, deren Konz. nach dem Massenwirkungsgesetz der $[Cl^-]$ u. der Konz. des Ferments proportional ist. — Die Hydrolyse des Glykogens durch Amylase steigt bei geringeren Glykogenkonz. rascher, bei den großen langsamer, als diese Konz. Bestimmt man die von Glykogen adsorbierte Amylase menge (c_1), so findet man, daß sie mit steigender Glykogenmenge (c_2) zuerst rascher, dann viel langsamer wächst, als die c_2 ; es ergibt sich, daß die Hydrolysegeschwindigkeit dem Prod. $c_1 \cdot c_2$ proportional ist. Ist die c_2 sehr groß im Vergleich zur Amylasekonz., so wird die Hydrolysegeschwindigkeit fast unabhängig von c_2 . Vf. erklärt es durch die Annahme, daß unter diesen Umständen das Ferment dauernd in der Arbeit ist, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Dauer der Elementarrk. bedingt wird. — Da ähnliche empir. Regeln auch bei Hydrolyse des Zuckers durch Säuren obwalten, so setzt Vf. die Wrkg. von H^+ der des Fermentes gleich, wobei dem Anion in beiden Fällen dieselbe Rolle zukommt. (Journ. de Chim. physique 22. 402—12. 1925. Straßburg, Inst. de Médec. expér.)

BIKERMAN.

Carl Neuberg und Joachim Wagner, *Über die Spaltbarkeit von Ätherschwefelsäuren der verschiedenen Reihen durch Sulfatase und über den Mechanismus der Sulfatasewirkung*. VII. Mitt. über Sulfatase. (VI. vgl. ROSENFELD, Biochem. Ztschr. 157. 434; C. 1925. II. 1047.) Untersucht wurde die Spaltbarkeit verschiedener Ätherschwefelsäuren durch die Sulfatase aus „Takadiastase“. Gespalten wurden: die ätherschwefelsauren Salze von Phenol, p-Kresol, β -Naphthol, m-Chlorphenol (11 Tage, 79%), p-Chlorphenol (11 Tage, 71%), p-Bromphenol (11 Tage, 73%), o-, m- u. p-Nitrophenol (in 13 Tagen bezgl. 100, 92, 100%), Carvaerol (7 Tage, 7%), Vanillin (5 Tage, 40%), Hydrochinon (21 Tage, 31%), p-Oxybenzoesäure (10 Tage, 68%), Indoxyl (21 Tage, 68%), o-Oxychinolin (11 Tage, 86%). Bei den gut spaltbaren Salzen betrug die Spaltung nach 24 Stdn. etwa 20—30%. — Nicht gespalten wurden: die ätherschwefelsauren Salze von A. u. Amylalkohol, von Methylcyclohexanol, von d- u. l-Borneol, von Mandelsäure. Es scheint, daß ein OH von arom. Charakter mit H_2SO_4 verestert sein muß, damit das Äthersulfat durch Sulfatase angreifbar ist. — Die enzymat. Spaltung schreitet bedeutend weiter fort, wenn ein Spaltprod. aus der Lsg. entfernt wird. Man kann entweder durch $CaCO_3$ (oder auch $BaCO_3$) die entstehenden Sulfationen binden (wodurch gleichzeitig die unbedingt erforderliche Neutralisation des autokatalyt. wirkenden Bisulfates erfolgt), oder man kann durch Zugabe von viel Toluol ($\frac{3}{4}$ des Vol. der Fl.) das abgespaltene Phenol aus der Lsg.

entfernen. — Das Enzym ist nicht an feste Zellbestandteile gebunden. — Versuchsansatz: 0,2 g Phenolsalz, 20,0 ccm W., 0,2 g Toluol, 0,8 g CaCO₃, 1,5 g Fermentpräparat, 35—37°; 10 ccm der Lsg. wurden mit 15,0 ccm alkal. Chlorbariumlsg. (1 Teil BaCl₂-Lsg. + 2 Teile Barytwasser) versetzt u. auf 50 ccm aufgefüllt; nach Abfiltrieren wurden 35 ccm dieser Lsg. mit HCl stark angesäuert, das nicht verbrauchte Äthersulfat durch längeres Kochen hydrolysiert u. das gebildete BaSO₄ zur Wägung gebracht. — Eine Spaltung der Salze bei Abwesenheit von Ferment fand nicht statt. (Biochem. Ztschr. 161. 492—505. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

P. Rona und A. Lasnitzki, *Über die Wirkung der Urethane auf Serumlipase*. Die Giftwrkg. der Urethane auf Serumlipase (Meerschweinchen) (vgl. MEYERHOF, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 157. 251; C. 1914. I. 2008) wurde nach der früher beschriebenen Methodik untersucht (Biochem. Ztschr. 152. 504; C. 1925. I. 733). Als Substrat wurden Mono- u. Tributyrin verwendet. Die Hemmung der Fermentwrkg. durch Methyl-, Äthyl- u. n-Propylurethan ist im Bereiche kleiner Urethanzkonz. denselben proportional; bei höheren Konz. wird ihre Abhängigkeit von der Konz. durch eine Adsorptionsisotherme dargestellt. Vf. schliessen daher auf eine Adsorption an das Ferment; sie stellen sich vor, daß bei geringen Konz. die an die Fermentmicelle angelagerten Urethanmoll. in das Innere derselben eindringen, daß nach Überschreiten einer gewissen Sättigungsgrenze bei höheren Konz. das Urethan nur noch durch Adsorption fixiert wird. — Die Hemmungsgrößen der Urethane steigen nach dem Traubeschen Gesetz der homologen Reihen mit wachsender C-Zahl. Dabei nimmt der Hemmungswert bei dem Übergang von Methyl- zu Äthylurethan stärker zu als von letzterem zu n-Propylurethan. Die Traubesche Regel gilt dagegen nicht, wahrscheinlich, weil die Adsorption an der postulierten Grenzfläche Ferment/Zwischenfl. eine andere ist als an der Grenzfläche Wasser/Luft. — *i-Propylurethan* zeigt gegenüber n-Propylurethan ein abweichendes Verh.; der Hemmkoeffizient ist bei den niedrigen Konz. größer, bei höheren, im Gebiet der Adsorptionsisotherme, schwächer. — Die Giftwrkg. auf die Lipase tritt etwa 4 Min. nach dem Vermischen ein u. ist nach etwa 20 Min. maximal. — Bei abnehmender Fermentkonz. nimmt im allgemeinen die Hemmung kontinuierlich zu, d. h. die Oberfl. pro Fermenteinheit, die Zahl der Fermentmicellen wird bei Verd. vergrößert. — Für die Annahme einer Adsorption spricht auch, daß die Urethanwrkg. auf Serumlipase reversibel ist; durch Verd. des Serum-Urethangemisches wird ein Rückgang der Adsorption herbeigeführt. Zusatz von Gelatine, Mastix u. Invertase, die ihrerseits Urethan adsorbieren, beeinflußt die Hemmung der Lipasewrkg. jedoch nicht. (Biochem. Ztschr. 163. 197—225. 1925. Berlin, Patholog. Inst. u. Inst. f. Krebsforschung, Univ.) LOHMANN.

A. Kossel und F. Curtius, *Über Bakterienarginase*. (Vgl. HINO, Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 100; C. 1924. I. 2376). Die Best. der Spaltung erfolgte so, daß das nicht gespaltene Arginin aus der Reaktionslösung als Salz der Flaviansäure (1-Naphthol-2,4-dinitro-7-sulfonsäure, KOSSEL u. GROSS, Ztschr. f. physiol. Ch. 135. 167; C. 1924. II. 335) ausgefällt, bei 105° getrocknet, gewogen u. nach Verreiben mit 33 Vol.-%ig. H₂SO₄ u. Lösen auf dem Wasserbade (wobei nur Arginin in Lsg. geht), in der erhaltenen Lsg. das Arginin polarimetr. bestimmt wurde. — Bei Kulturen von *Pycocyanus* wurden große Unregelmäßigkeiten im Vorkommen von Arginase gefunden, worauf wohl ein Teil der Widersprüche in den Angaben über die Verbreitung der Arginase zurückgeführt werden kann. — Beim Züchten einer unwirksam gewordenen Kultur in Ggw. von Arginincarbonat bzw. d- oder l-Arginin wurde ein Verschwinden der 3 Verbb. beobachtet. Da die Spaltung von l-Arginin gewöhnlich nicht eintritt, scheint hier ein oxydativer Abbau vorzuliegen. Diese

Erscheinung mahnt zur Vorsicht in der Ausdeutung der Versuchsergebnisse. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 283—89. 1925. Heidelberg, Univ.) HESSE.

S. Edlbacher und H. Röhler, *Beiträge zur Kenntnis der Arginase*. II. Mitt. *Die quantitative Bestimmung der Arginase in tierischen Organen*. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 69; C. 1925. II. 1605.) Die Spaltung des Arginins wird nur in den Anfangsstadien verfolgt u. nur gerade soweit getrieben, daß sich der gebildete Harnstoff gut bestimmen läßt. Als Enzymmaterial diente Extrakt aus Kalbsleber (mit der dreifachen Menge Glycerin extrahiert). Das zentrifugierte Extrakt ist monatelang unverändert haltbar. Best.-Methode: 10 cem 1%ig. Lsg. von Arginincarbonat + 5 cem Puffer $p_H = 9,5$ (Glykokoll-NaOH-NaCl) werden 60 Min. bei 38° mit Arginaselsg. gespalten. Die Enzymwrkg. wird durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in siedendes W. (15 Min. lang) unterbrochen. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit 1,5 cem 0,1-n. H_2SO_4 u. gibt nach Zusatz von 2 cem konz. Phosphatpuffer $p_H = 7$ Ureasepulver (Sojaurease) zu, welche man zur Zerlegung des gebildeten Harnstoffs 60 Min. bei 38° wirken läßt. Den gebildeten NH_3 bestimmt man, indem man ihn aus der mit 1 cem konz. NaOH u. einigen Tropfen Octylalkohol versetzten Lsg. absaugt, in $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 aufhängt u. die unverbrauchte Säure mit $\frac{1}{50}$ -n. NaOH zurücktitriert. So wurden die mit 0,1—2,5 cem einer 10%ig. Lsg. des Glycerinextraktes erhaltenen Spaltungen bestimmt, wobei sich ein Verbrauch von 2,85—23,00 cem $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 , entsprechend 5,7—46,0% Abbau des angewandten Arginins ergab. Man erhält eine später flach werdende Kurve mit ziemlich steilem Anstieg. Als Arginaseeinheit A.-E. wird diejenige Menge Arginase bezeichnet, die unter obigen Bedingungen eine Menge Harnstoff bildet, die bei der Zerlegung mit Urease 0,34 mg NH_3 (entsprechend 1 cem $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4) liefert. Die genauesten Werte erhält man zwischen 4 u. 30 A.-E. Für die Arginaseeinheiten werden 1 Kurve u. 1 Tabelle gegeben.

Die Methode wurde auf eine große Anzahl von Tierklassen angewandt, wobei sich ergab, daß die Spaltungen stets der für Kalbsleber aufgestellten Kurve folgten. Eine Ausnahme ergab die Untere der Hühnernieren, für die Proportionalität zwischen Fermentmenge u. zerlegter Menge Arginin besteht. (Leber u. Hoden von Hahn spalten indessen entsprechend der Kurve für Kalbsleber). Es ergab sich daraus die Notwendigkeit, für Hühnerniere eine besondere mit dem Zeichen A.-N.-E. versehene Einheit aufzustellen, die unter den obigen Bedingungen ebenfalls auf B. von 0,34 mg NH_3 bezogen ist. — Es ist möglich, daß das abweichende Verh. der Extrakte aus Hühnerleber darauf zurückzuführen ist, daß in ihr ein Hemmungskörper fehlt, welcher in den anderen Extrakten den Ablauf der Rk. beeinflußt. — In einem Nachtrag wird berichtet, daß im Serum der Vögel eine die Arginase hemmende Substanz vorkommt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 264—72. 1925.) HESSE.

S. Edlbacher und H. Röhler, *Beiträge zur Kenntnis der Arginase*. III. Mitt. *Argininsatz und Sexualität*. (II. vgl. vorst. Ref.). Der schon in der I. Mitt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 69; C. 1925. II. 1605) beobachtete Zusammenhang zwischen Sexualfunktion u. Argininstoffwechsel wird weiter verfolgt. Beim quantitativen Vergleich des Gehaltes der einzelnen Organe an Arginase wird entsprechend den Vorschlägen von WILLSTÄTTER u. KUHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 509; C. 1923. I. 1330) der Arginasewert A.-W. benutzt; man versteht darunter die Anzahl Arginaseeinheiten (A.-E.) in 1 g Organgewicht. — Bei Hühnern konnte jetzt auch quantitativ gezeigt werden, daß die Männchen einen dem Weibchen gegenüber stark gesteigerten Argininsatz haben. Das gleiche konnte bei 5 untersuchten Säugetieren (Hund, Katze, Meerschweinchen, Ratte) festgestellt werden. Bei beiden Tierklassen erweisen sich auch die Ovarien fast stets als frei von Arginase, während Extrakte aus Hoden das Arginin gut spalten. — Mit wachsender Geschlechtsreife findet man einen erhöhten Argininsatz. Beim Vergleich von

Säugern u. Vögeln haben die Säuger 500 mal mehr Arginase; bei beiden Tierklassen ist aber das Verhältnis 100:60—70 für den A.-W. bei männlichen u. weiblichen Tieren vorhanden. — Es wird eine ausführliche Tabelle über den Gehalt der Organe der untersuchten Tiere an Arginase gegeben. (Vgl. HUNTER u. DAUPHINÉE, Proc. Royal Soc. London. Serie B. **97**. 209. 227; C. **1925**. I. 873. 851.) (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 273—82. 1925. Heidelberg, Univ.) HESSE.

Georg Barkan, *Eisenstudien*. I. Mitt. *Zur Frage der Einwirkung von Verdauungsfermenten auf das Hämoglobineisen*. Untersucht wird die Einw. von Verdauungssalzsäure, Pepsin u. Pankreatin auf Blutsgg.; eine etwaige Abspaltung von Fe soll durch Best. des Fe nach der Rhodanidmethode im sauren Ultrafiltrat nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß die genannten Fermente sowie die Verdauungssalzsäure aus dem Hämoglobin kein Fe abspalten können. — Bei den Verss. mit Verdauungssalzsäure wird eine geringe Menge Fe frei, das jedoch nachgewiesenermaßen nicht aus dem Blutfarbstoff stammt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 124—54. 1925. Frankfurt a/M., Univ.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

Alvin S. Wheeler und C. R. Harris, *Borneol im Rottannenterpentin*. Das Ausgangsmaterial stammte aus Papierfabriken in Erie (Pennsylvania). Die nach dem Abdest. des Cymols zurückbleibenden Anteile des Rottannen[sulfitlaugen-]terpentins wurden unter 3 mm Druck dest. Die bei 70—80° übergehende Fraktion erstarrte bei —10°. Aus 500 g Rückständen wurden 9 g erhalten. *Borneol*, C₁₀H₁₈O. Große hexagonale Tafeln aus verd. A. F. 206°. $[\alpha]_D^{20} = -13,64^\circ$ (5%_{ig} Lsg. in A.), —13,93° (in Essigester), —13,69° (in Bzl.). Aus der Drehung wird ein Gehalt von 36% 1-Borneol berechnet. Da die Drehung in den verschiedenen Lösungsmm. konstant bleibt, ist kein i-Borneol anwesend. — *Phenylurethan*. F. 140—141°, $[\alpha]_D^{20} = -12,1^\circ$. — HNO₃ (D. 1,45) oxydiert zu *Campher*, F. 176°, *Semicarbazou*, F. 242° (aus A.). — Der Gehalt an 1-Borneol ist höher als der in schwedischen Sulfitlaugenterpentin gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2836—38. 1925. Chapel Hill [North Carolina], Univ.) OSTERTAG.

J. Alfred Hall und C. P. Wilson, *Die flüchtigen Bestandteile von Valenciaorangersaft*. Zweck der vorliegenden Unterss. war die Unterscheidung des aus dem Orangensaft (von kaliforn. Valenciaorangen) gewonnenen Öles von dem in den Schalen enthaltenen, anders riechenden Öl. Die Dest. des aus den ganzen Früchten abgepreßten Saftes wurde bei 120 mm vorgenommen, wobei aus 135 l Saft 6 l Destillat erhalten wurden, das prakt. alle flüchtigen Bestandteile enthielt. Nach mehrstd. Stehen wurde das leichtere, beigemengte Schalenöl abgehoben, welches zum größten Teil aus Limonen bestand, Kp.₇₃₃ 175°. — Aus dem l. Öl wurden folgende Bestandteile isoliert: A., Aceton, Acetaldehyd, Citronellal (Semicarbazou, F. 82—82,5°), Ameisensäure, ein olefin. Alkohol C₁₀H₁₈O (dem Linalool ähnlich, doch nicht mit diesem ident., Kp.₂₀ 92—93°, D.₂₀²⁰ 0,8706, n_D²⁰ = 1,4650, $[\alpha]_D^{20} = +23,67^\circ$), ein Amylalkohol (wahrscheinlich i-Amylalkohol), Phenyläthylalkohol, sowie Ester der Ameisen-, Essig- u. Caprylsäure. Geraniol u. Terpeneol sind wahrscheinlich enthalten, wurden aber nicht positiv identifiziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2575—84. 1925. San Dimas, California Fruit Grow. Exchange.) ZANDER.

D. B. Dill und C. L. Alsberg, *Darstellung, Löslichkeit und spezifische Drehung des Weizengliadins*. Die Darst. des Gliadins (I) aus Weizenmehl schießt sich eng an die von OSBORNE u. HARRIS beschriebene an (Amer. Journ. Physiol. **17**. 223; C. **1907**. I. 484). Neu ist das Abscheiden von I als Schaum, der leicht mit W. gewaschen werden kann, durch starkes Schütteln in 0,1%_{ig} NaCl-Lsg. u. eine spätere Fällung mit LiCl statt NaCl in abs. alkoh. Lsg. Es wurden so lipid-, kohlenhydrat- u. aschefreie Prodd. erhalten. Gesamt-N 17,54%, Amino-N nach

VAN SLYKE 25,85% des Gesamt-N. Bei längerem Stehen mit 75–85% ig. A. wird I irreversibel verändert. Beim Abkühlen von I-Lsgg. in A.-W.-Gemischen tritt bei einer bestimmten Temp., der krit. Peptisationstemp., Trübung auf, die innerhalb weiter Grenzen nur von der Zus. des Lsgsm., nicht von der Konz. an I abhängig ist. Sie schwankt bei den Präparaten aus Mehlen verschiedener Herkunft. Das Minimum liegt für I aus einem Türk. Rotmehl in 68,5% ig. Methylalkohol bei 10°, in 63% ig. A. bei 2° u. in 51% ig. n.-Propylalkohol bei –6,5°. — 50% ig. I-Lsgg. konnten bei 50° in 50–60% ig. A. hergestellt werden. I wird ferner gelöst in w. Lsgg. von Na- u. NH₄-Thiocyanat, NaJ, Harnstoff, i-Propylalkohol, Chloralhydrat, Glycerin u. a. — In A.-W.-Gemischen war $[\alpha]_D^{20}$ in bezw. 70, 60, 50 ig. A. — 89,8°, — 91,0° u. — 90,3°. Diese bei 40° hergestellten Lsgg. zeigten gegenüber den bei 20° hergestellten Mutarotation. $[\alpha]_D^{20}$ in verschiedenen n.-Propylalkohol-W.-Gemischen übereinstimmend = – 98,2°, in 30% ig. Harnstofflsg. = – 116,5°. (Journ. Biol. Chem. 65. 279–304. 1925. Food Res. Inst. u. Dep. of Chem., Stanford Univ. [Cal.])

LOHMANN.

James Fitton Couch, *Lupinenuntersuchungen*. IV. *Isolierung von d-Lupanin aus Lupinus Kingii* (S. Watson). (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2507; C. 1925. I. 391.) Das aus der amerikan. Lupinenart Kingii isolierte Alkaloid wurde als das schon aus verschiedenen europäischen Lupinenarten isolierte *d-Lupanin*, C₁₅H₂₄ON₂, identifiziert. Die Ausbeute an Rohalkaloid betrug 0,83% (auf getrocknete Pflanzen berechnet). Für das Hydrochlorid werden die kristallograph. Daten angegeben. Daneben wurden zwei isomere Alkaloide C₁₅H₂₄ON₂ (für das eine kommt noch die Zus. C₁₅H₂₄O₂N₂ in Frage) isoliert, die jedoch nicht näher beschrieben sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2584–87. 1925. Washington [D. C.], U. S. Depart. of Agriculture.)

ZANDER.

Frederick Henry McDowall, *Bestandteile von Myoporum laetum*, Forst („Ngaio“). I. Der „Ngaio“-Baum (Neu Seeland) enthält in den wss. Auszügen der Blätter 0,2% des Frischgewichtes an Mannit, in den Beeren neben Ameisensäure, sowie im Holze 0,25% Mannit. Das äth. Öl der Pflanze enthält 86% eines Sesquiterpens, C₁₅H₂₂O₂, für welches der Vf. den Namen Ngaion vorschlägt. Das Keton, welches ein Semicarbazon u. *p*-Nitrophenylhydraton liefert, enthält nur eine Carbonylgruppe, keine Methoxy- oder Methylendioxygruppe, liefert mit Na in A. reduziert einen sekundären Alkohol, das Ngaiol, als Monoacetat u. Monomethyläther charakterisiert. Das Ketonmol. enthält keine Hydroxyle, wahrscheinlich zwei einzelne Oxydringe u. zwei Äthylenbindungen. Da die letzteren von Na in A. nicht angegriffen werden, bleibt für das Ngaion die Struktur eines offenen Diolefinketons. Ferner ist in dem äth. Öle noch ein KW-stoff C₃₂H₆₆ oder C₃₄H₇₀ vorhanden.

Versuche. Blätter, Beeren u. Holz von Myoporum laetum liefern mit W. extrahiert Mannit, vom F. 164–165°, $[\alpha]_D = +20,7^\circ$ (in Boraxlsg.) Acetylderiv., F. 120°. Aus dem äth. Öl der Pflanze kristallisiert beim Abkühlen ein KW-stoff, C₃₂H₆₆ oder C₃₄H₇₀, ll. in Bzl., Ä. u. Chlf., wl. in h., unl. in k. A.; Br u. KMnO₄ wirken nicht ein. Das übrig bleibende Öl ist rothbraun gefärbt u. zeigt $d_{20}^{20} = 1,0203$, $[\alpha]_D = -26,54^\circ$, $n_D^{20} = 1,4823$, VZ. 17,9. Bei der Dest. des Öles destilliert als Hauptfraktion das Ngaion, C₁₅H₂₂O₂, über, Kp.₂₇ 182–183°, $d_{20}^{20} = 1,0276$, $[\alpha]_D = -26,20^\circ$, $n_D^{20} = 1,4804$. — *p*-Nitrophenylhydraton, C₂₁H₂₇O₄N₃, aus A., F. 103°, Thiosemicarbazon, C₁₆H₂₄O₂N₂S, Ag-Salz, Oxim, C₁₇H₂₇O₂N, Kp.₂₇ 201°, $n_D^{23} = 1,5008$. Semicarbazon, C₁₆H₂₅O₂N₂, aus A. mit W. gefällt, F. 120–122° (Zers.) Ngaion reduziert langsam AgNO₃ u. Fehlingsche Lsg. Mit Na in A. reduziert, liefert das Keton Ngaiol, C₁₅H₂₂O₂, Kp.₂₉ 191–192°, $d_{20}^{20} = 1,0163$, $[\alpha]_D = -25,00^\circ$, $n_D^{20} = 1,4784$. Das saure Phthalat, *p*-Nitrobenzoat, Phenyl u. α -Naphthylurethan kristallisieren nicht. Methylxanthat, C₁₇H₂₀O₂S₂, Acetat, C₁₅H₂₃O₂COCH₃, Kp.₂₉ 190–192°, $n_D^{20} =$

1,4720, *Monomethyläther*, $C_{16}H_{23}O_2OCH_3$, Kp_{760} 178—179°, $n_D^{20} = 1,4701$. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2200—07. 1925. London, RALPH FORSTER Lab.) TAUBE.

E₉. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. S. Sanderson, *Wirkung des Gefrierens und Auftauens auf den Bakteriophagen*. Zwei Bakteriophagenstämme, aktiv gegen *Staph. muscae* (a) u. gegen einen menschlichen Colistamm (b), von denen a durch 45 Min. langes Erhitzen auf 60° inaktiviert, b dabei nur teilweise zerstört wurde, wurden bis zu 15mal bei der Temp. von gefrierendem CO₂ zum Gefrieren gebracht, dann jedesmal wieder schnell aufgetaut. Beide zeigten keine Veränderung, a auch nicht, wenn der Prozeß in 10000 facher Bouillonverdünnung vorgenommen wurde. Bei zum Vergleich angestellten Verss. mit Colikultur waren nach dem 1., 10. u. 15. Gefrieren 16 bzw. 86 u. 94% der Keime abgetötet. (Science 62. 377. 1925. Princeton [N. J.], ROCKEFELLER Inst.) SPIEGEL.

Friedrich Hoder, *Mutationserscheinungen durch Bakteriophagenwirkung*. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 423—65. 1925. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Juda Hirsch Quastel und Margaret Dampier Wetham, *Durch ruhende Bakterien verursachte Dehydrogenisationen*. II. (I. vgl. Biochemical Journ. 19. 520; C. 1925. II. 1454.) Wenn der Red.-Koeffizient des *B. coli* (mit Methylenblau als Acceptor) für Bernsteinsäure = 100 gesetzt wird, ist er für Ameisensäure ~700, Alanin 1,0, Glutaminsäure 25, Glycerin < 0,8, Glucose 5000, Lävulose 5000, Galactose 200, Mannit 5000, Xylose 20, Arabinose < 0,8, Maltose 50. Die reduktionshemmende Wrkg. von Methyl- < Äthyl- < Propylalkohol in Ggw. der Zucker ist allgemein gering. (Biochemical Journ. 19. 645—51. 1925.) LOHMANN.

Juda Hirsch Quastel und Walter Reginald Wooldridge, *Durch ruhende Bakterien verursachte Dehydrogenisationen*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Das Aktivationsvermögen einiger Bakterien wird untersucht. Es ist bei *B. prodigiosus* gegenüber Fumaraten, Malaten u. Asparaginatn als H₂-Acceptoren > bei *B. coli* u. > bei *B. proteus*. Das Verh. gegenüber Nitraten u. Chloraten ist einander gleich. Das Aktivationsvermögen von *B. faecalis alkaligenes* (ausschließlich mit Methylenblau als Acceptor) ist im allgemeinen gering. Der Organismus selbst vermag dagegen sehr schnell Methylenblau zu reduzieren. (Biochemical Journ. 19. 652—59. 1925.) LOHMANN.

Juda Hirsch Quastel und Marjory Stephenson, *Weitere Beobachtungen über das anaerobe Wachstum der Bakterien*. (Vgl. vorst. Ref.) Das anärobe Wachstum der untersuchten Bakterien *B. coli*, *B. prodigiosus*, *B. proteus* u. *B. faecalis alkaligenes* auf synthet. Nährböden erfolgt nur in Ggw. eines Bestandteiles, der für die Organismen in erheblicherem Maße als H₂ Acceptor dienen kann. So wächst *B. alkaligenes* nicht mit Nitraten u. Fumaraten, *B. proteus* nicht mit Fumaraten, die es nur sehr schwach aktiviert, dagegen mit Nitraten; *B. coli* u. *prodigiosus* wachsen anärob auf Nitraten, Fumaraten, Malaten u. Asparaginatn. Als H₂-Donatoren dienen Glycerin bzw. Lactate. — Die Salze organ. Säuren (Lactate, Succinate u. Tartrate) wirken mit steigender Konz. hemmend auf das Wachstum. Erythrit hat keine Wrkg. (Biochemical Journ. 19. 660—66. 1925. Cambridge, Biochemical Lab.) LOHMANN.

Kurt Schern, *Über Trypanosomen*. I. Mitt. *Das Phänomen der Trypanosomenwiederbelebung und das Vorhandensein vergärbare Substanzen in den Lebern und deren Extrakten, welche „wiederbelebend“ wirken*. Vf. hat früher (Arbb. Kais. Gesundheits.-Amt. 38. Heft 3 [1911]) gefunden, daß soeben unbeweglich gewordene Trypanosomen durch Blutserum oder Leberbrei, nicht durch Extrakte anderer Organe wieder beweglich wurden. Die hierbei wirksamen Stoffe lassen sich nach

einer damals angegebenen Extraktionsmethode konzentrieren u. behalten in den gewonnenen Extrakten ihre Wirksamkeit jahrelang. Es ergab sich nun, daß sie während einer Trypanosomeninfektion allmählich mit dem Fortschreiten des Krankheitsprozesses abnehmen, bei As-Behandlung der infizierten Tiere mit fortschreitender Heilung wieder auftreten. Andererseits ergaben sich Anzeichen dafür, daß bei Trypanosomiasis eine Störung im Leberhaushalte nach Kohlenhydratbelastung hin vorliegt. Die wirksamen Extrakte aus Lebern von n. Tieren enthalten Substanzen, die von Hefen stark vergoren werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 96. 356—60. 1925.) SPIEGEL.

Kurt Schern, *Über Trypanosomen*. II. Mitt. *Sind in den Extrakten, welche aus den Lebern der an einer akuten Trypanosomiasis verendeten Tiere hergestellt sind, noch durch Hefe vergärbare Substanzen vorhanden?* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. an verschiedenen Tieren, die an verschiedenen Trypanosomiasen verendet waren, ließen in den aus deren Lebern bereiteten Extrakten die Ggw. der durch Hefe vergärbaren Stoffe nicht erkennen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 96. 360—62. 1925.)

SPIEGEL.

Kurt Schern, *Über Trypanosomen*. III. Mitt. *In welcher Weise wirken die vermittle Hefe vergorenen Extrakte der Lebern normaler Tiere in bezug auf das von mir beschriebene Trypanosomenphänomen?* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Leberextrakte aus n. Tieren verloren durch Gärung die Wiederbelebungsfähigkeit gegenüber Trypanosomen fast völlig. — Es ist aus den bisherigen Verss. zu schließen, daß jene Fähigkeit hauptsächlich auf Wrkg. des Leberzuckers beruht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 96. 362—65. 1925. Montevideo, Tierärztl. Hochsch.) Sr.

A. Wolff, *Über das Wachstum von Azotobacter chroococcum auf verschiedenem Substrat*. Ein aus Erde gewonnener Stamm wuchs auf gewöhnlicher Gelatine bei 22°, auf gewöhnlichem Agar bei 25—30° u. auf Traubenzuckeragar nicht, selbst auf dem Beijerinckschen Nährboden nur wenig, bei Ersatz des Mannits darin durch Traubenzucker noch schlechter, besser dagegen bei Zusatz geringer Mengen Fe (bis 0,01% FeSO₄). Gutes Wachstum wurde erreicht mit Nährfl. aus 1000 g Leitungswasser, 20 g Mannit, 0,2 g KH₂PO₄ [oder Mg₃(PO₄)₂], 0,1 g FeSO₄·7H₂O, 0,2 g NaCl, 0,2 g K₂SO₄ u. 2 g CaCO₃, besonders, wenn sterilisierte Gipsblöckchen damit imprägniert wurden; hier wird die B. von Einzelkolonien ermöglicht. Auch auf Bodenextrakt üblicher Herst. wurde befriedigendes Wachstum erreicht, wenn zusammengedrückte Stückchen Fließpapier hineingegeben wurden, was auch bei der vorher angegebenen Nährflg. erforderlich ist, wenn sie ohne Gipsblock benutzt wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 65. 433—34. 1925. Agrikulturchem. Vers.-Stat. der Landwirtschaftskammer f. Schleswig-Holstein.) SPIEGEL.

A. K. Balls, *Die Präzipitinprobe bei der Identifizierung von Hefen*. Verschiedene Hefearten wurden 9 Monate mit monatlicher Überimpfung auf einem Rohrzucker- melasse-Phosphatagar gezüchtet. Die von Kaninchen nach Impfung mit Emulsionen lebender Kulturen gewonnenen Sera wurden bei verschiedenen Verdünnungen mit Autolysaten zusammengebracht, die durch Autolyse von je 10 g Kultur (als Trockengewicht berechnet) unter Toluol mit 5 ccm Phosphatpufferlsg. von p_H = 7,0, 1% Salze enthaltend, erhalten waren, u. nach 14—24 std. Stehen in der Kälte beobachtet. Es zeigt sich ein beträchtlicher Grad von Spezifität, der das Verf. zur Differenzierung auch nahe verwandter Unterarten geeignet erscheinen läßt, während sich andererseits verwandtschaftliche Beziehungen zu erkennen geben, die in der üblichen botan. Klassifizierung nicht zutage treten. (Journ. Immunology 10. 797—802. 1925. Univ. of Pennsylvania.)

SPIEGEL.

S. Kostytschew, *Über Alkoholgärung*. **S. Kostytschew** und **L. Frey**, XI. Mitt. *Über die bei der Hefegärung in Gegenwart von Calciumcarbonat entstehenden Säuren*. Bei der schnellen Vergärung von Zucker durch große Hefemengen in Ggw. von

CaCO₃ (1200 g Rohrzucker, 800 g reine Preßhefe, 400 g CaCO₃, 12 l sterilisiertes Leitungswasser, 4 Tage Gärzeit) wurde bei Abwesenheit N-haltiger Nährstoffe stets *Bernsteinsäure*, *Essigsäure* u. *Äpfelsäure*, dagegen nie *Ameisensäure* u. *Milchsäure* gefunden. Vf. halten es bei der großen Menge Hefe u. der stürm. Gärung für ausgeschlossen, daß die *Essigsäure* u. die *Ameisensäure* durch Bakterienwrkg. gebildet ist. Vf. diskutieren die Möglichkeit, daß die *Äpfelsäure* aus *Oxyglutaminsäure*, *Asparaginsäure* u. *Bernsteinsäure* hervorgehen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 276—85. Leningrad. Univ.) HESSE.

Hans v. Euler und Ragnar Nilsson, *Zur Kenntnis der den biologischen Kohlehydratstoffwechsel vermittelnden Hexose*. Bei Verwendung von Glucose als Gärsubstanz ist es vermutlich weder die α - noch die β -Form, welche der Veresterung u. Vergärung unterliegt, sondern ein labileres Isomeres die *Bioglucose* (EULER u. MYRBÄCK (Svensk Kem. Tidskr. 36. 295; C. 1925. I. 698), welches sich durch eine große Rk.-Fähigkeit von der α - β -Glucose unterscheidet. Auch die Synthese des Glykogens im Muskel u. in der Hefe erfolgt vermutlich durch Vermittlung des Zymophosphats bzw. einer Zusammenwrkg. von Phosphatase u. Isomerase. Verf. verglichen die Gärfähigkeit der Hexoseform, welche unmittelbar aus *Glykogen* durch Malzamyase (Sf 15) entsteht, mit der Gärfähigkeit gewöhnlicher *Glucose*, welche der Einwrkg. der gleichen Menge Hefe ausgesetzt wurde. Die Gärung wurde durch volumetr. CO₂-Best. verfolgt. Im Glykogenvers. wurden in 30 Min. 12,0 ccm CO₂ aus einer maximalen Glucosemenge von 69,4 mg entwickelt. Im Glucosevers. liefern dagegen in der gleichen Zeit 100 mg Glucose 10,6 ccm CO₂. Die größere Gärungsgeschwindigkeit im Glykogenvers. kann also nicht auf eine ungünstigere Glucosekonz. zurückgeführt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 211—217. 1925. Stockholm, Hochschule.) GUGGENHEIM.

C. Wehmer, *Bildung von Citronensäure aus Glykonsäure durch Pilze*. Wenn der Abbau des Zuckers durch Fadenpilze über Citronensäure u. Oxalsäure verläuft (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1659; C. 1924. II. 2669), bleibt die Stelle der von FALCK u. KAPUR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 920; C. 1924. II. 316) nachgewiesenen d-Glykonsäure noch offen, doch ist anzunehmen, daß sie Vorstufe der Citronensäure ist. Es konnte mit verschiedenen Pilzen die B. von Citronensäure aus Glykonsäure bei Verwendung ihres Ca-Salzes tatsächlich nachgewiesen werden. Vf. berichtet hier über Verss. mit der früher (l. c.) als „Pilz 8“ bezeichneten Rasse von *Aspergillus niger*. Obwohl diese Rasse aus Zucker in der Regel nur oder ganz überwiegend Citronensäure bildet, wurden bei dem Vers. mit Glykonat schon kleinere Mengen Oxalat daneben erhalten. Bei Verwendung des ausgesprochenen Oxalsäurebildners *Asperg. niger cinnamomeus* (Pilz 2) ließ sich meist nur dieses nachweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2616—19. 1925. Hannover, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

R. Schreyer, *Über die Citronensäurebildung aus Glykonsäure durch Aspergillus*. (Vgl. WEHMER, vorst. Ref.) Mit einem hellfarbigen *Aspergillus fumaricus* gelang die Darst. von Citronensäure nicht aus 10% ig., wohl aber aus 15% ig. Lsgg. von Ca-Glykonat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2647. 1925. Hannover, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

E_g. Tierphysiologie.

Christen Lundsgaard und Svend Aage Holbøll, *Studien über den Kohlenhydratstoffwechsel. II. Untersuchung der Mutarotation der β -Glucose unter verschiedenen Bedingungen*. (Journ. Biol. Chem. 65. 305—22. 1925. — C. 1925. I. 2020.) OHLE.

Christen Lundsgaard und Svend Aage Holbøll, *Studien über den Kohlenhydratstoffwechsel. III. Untersuchungen über die Natur der Glucose im Blut normaler Individuen*. (Journ. Biol. Chem. 65. 323—42. 1925. — C. 1925. I. 2385.) OHLE.

Christen Lundsgaard und Svend Aage Holbøll, *Studien über den Kohlenhydratstoffwechsel. IV. Untersuchungen über die Natur der Glucose in Blut von Patienten mit Diabetes mellitus und von Patienten mit benigner Glucosurie.* (Journ. Biol. Chem. 65. 343—62. 1925. — C. 1925. I. 2385.) OHLE.

Christen Lundsgaard und Svend Aage Holbøll, *Studien über den Kohlenhydratstoffwechsel. V. Untersuchungen über die Form der Glucose in verschiedenen Körperflüssigkeiten.* (Journ. Biol. Chem. 65. 363—69. 1925. — C. 1925. I. 2385.) OHLE.

H. Zondek und H. Ucko, *Die Zweiphasenwirkung der Hormone. Zugleich ein Beitrag zur Frage der antagonistischen Inkretwirkungen.* Intravenöse Injektion von Insulin — $\frac{1}{7}$ Einheit pro kg = bewirkte beim Kaninchen stets eine Senkung des Blutzuckerspiegels mit nachfolgender geringer Steigerung. Erfolgt die Injektion gleichzeitig mit 0,075—0,10 g CaCl₂ oder MgCl₂, so tritt die blutzuckersteigernde Komponente der Insulinwrkg. in den Vordergrund. Die Insulinwrkg. wird daher als 2-phasige Rk. aufgefaßt, deren 1. Phase als Blutzuckersteigerung, deren 2. als Blutzuckersenkung zum Ausdruck gelangt. Auch der Rk.-Mechanismus der anderen Hormone zeigt einen ähnlichen 2-phasigen Ablauf. Beim Adrenalin vermag das Ca⁺⁺ die steigende, das K⁺ die fallende Phase der Rk. zu verstärken (KYLIN, Klin. Wochenschr. 4. 501; C. 1925. II. 1291). Die Tatsache, daß der Einfluß des Hormons, je nach den Milieuverhältnissen sich in zwei entgegengesetzten Effekten äußert, erklärt die Reversibilität der Hormonrk. Man hat es in der Hand, Inkrete, die als Antagonisten betrachtet wurden zu Synergisten zu gestalten, indem man das Zellmilieu am Erfolgsorgan entsprechend verändert, ein Vorgang der auch physiologischerweise stattfindet u. die Wrkg. der Hormone den jeweiligen Bedürfnissen anpaßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 111—123. 1925. Berlin, I. med. Univ.-Klinik der Charité.) GUGGENHEIM.

Robert E. Mark, *Hyperthyroidisationsversuche an Hunden. II. Mitt. Wirkung von Schilddrüsenpräparaten auf den wachsenden Organismus.* (I. Mitt. vgl. S. 709.) Junge Hunde bis zu etwa 16 Wochen reagierten nicht auf größere Mengen peroral zugeführter Schilddrüsenpräparate, wie ja auch Kinder viel mehr Schilddrüse reaktionslos vertragen als Erwachsene. Auch die Kreatinausscheidung wird nicht beeinflusst. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 693—704. 1925. Wien, Univ.) WFF.

Adolf Sindler, *Über den Chlorspiegel des Blutes. Experimentalbeitrag zur Frage der Abhängigkeit der Kochsalzkonzentration des Blutes von der Magensaftsekretion.* Während der Magensaftsekretion senkt sich der NaCl-Spiegel des Blutes. Zufuhr von nicht zu großen Mengen (6 g) NaCl beeinflusst den Cl-Gehalt des Blutes unmerklich; im Hunger rasche Senkung der NaCl-Konz. im Blut. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 47. 156—66. 1925. Düsseldorf, Biochem. Inst. d. Akad.) OPP.

Harry E. Dubin, H. B. Corbitt und Louis Freedman, *Beziehungen zwischen chemischer Struktur und physiologischer Wirkung. Die Wirkung von l-Adrenalin (synthetisches Epinephrin) und verschiedener Derivate auf den Blutzucker normaler Kaninchen.* Die Fähigkeit Hyperglykämie hervorzurufen nimmt in folgender Reihe ab. l-Adrenalin, d,l-Adrenalin, d,l-Methyläther des Adrenalins, d-Adrenalin, Epinin ([β -Methylamino-äthyl]-4-brenzcatechin), d,l-Äthyläther des Adrenalins, [Methylamino-aceto]-4-brenzcatechin, C₉H₁₁O₃N, Adrenalinanhydrid, C₁₈H₂₁O₃N₂, Tyramin u. Brenzcatechin. Auf die Bedeutung des sekundären Alkohols in der Molekülkonfiguration wird hingewiesen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 233—43. 1925. New York, Bioch. Dep. of the H. A. METZ Labor.) OPPENHEIMER.

Hugo Schlesinger und Wilhelm Reich, *Novirudin, ein neues Präparat zur Verhinderung der Blutgerinnung.* Novirudin (Chem. Fabrik „Norgine“, Dr. VICTOR STEIN, Aussig) verhindert zuverlässig die Blutgerinnung u. ruft bei Injektionen keine Störung der wichtigen Funktionen hervor. Es gehört der Melaninsäuregruppe an. (Chem.-Ztg. 49. 961. 1925. Wien.) JUNG.

Reed Rockwood, *Physikalisch-chemische Probleme der Hämolyse*. IV. *Die Beziehung der Acidität von Phosphatpuffern zur biologischen Hämolyse*. Sehr zahlreiche Bestst. der $[H^+]$ im umgebenden Medium wurden mittels colorimetr. Methoden in verschiedenen Phasen der biolog. Hämolyse ausgeführt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Die Zellen haben starkes Vermögen die Acidität selbst in Ggw. isoton. Phosphatlgg. zu ändern, so daß p_{H^+} in der Endmischung oft sehr verschieden von dem der benutzten Pufferlgg. ist. Bei mit CO_2 gesätt. Lsgg. ist diese Änderung weit weniger deutlich. — 2. Der effektive Bereich von p_{H^+} für biolog. Hämolyse erstreckt sich zwischen 6,0 u. 8,3. — 3. Unters. des Blutkörperchens mittels des Ultramikroskops in verschiedenen Puffern zeigt keine merkliche morpholog. Veränderungen, außer in extrem sauren Lsgg. — 4. Auf den Amboceptor wirkt Säure ähnlich wie auf die Hämolyse im ganzen. Dabei wird ein Teil des Amboceptors zerstört, nicht nur inaktiviert, denn durch Veränderung der Acidität kann die hämolyt. Kraft nicht völlig wieder hergestellt werden. — 5. Ähnlich ist die Wrkg. von Säure auf das Komplement allein. — 6. Verss. über die Vereinigung des Komplements mit der sensibilisierten Zelle scheinen anzuzeigen, daß in extrem saurem oder alkal. Medium das Komplement in der Zelle oder der überstehenden Fl. nicht in einer durch Neutralisieren reaktivierbaren Form zugegen ist. — 7. Das Komplement kann durch HCl im Bereich $p_{H^+} = 5,8-6,4$ gespalten werden. Der Zusatz von Alkali bei den üblichen Methoden macht es sehr alkal., hält es aber innerhalb des Bereiches optimaler Hämolyse. Auch bei Anwendung von weniger Alkali kann das Komplement gespalten werden. Filtration des gespaltenen Komplements steigert die Endalkalinität, da auf dem Filter saure Mischung zurückgehalten wird. — 8. Durch Wiedervereinigung hergestelltes Gemisch von Mittel- u. Endstück ist deutlich alkalischer, als wenn das Gemisch vor Zentrifugieren u. Waschen des Globulins neutralisiert wurde. Die im Waschwasser verloren gegangene Säure begründet die Änderung nicht, offenbar wird vielmehr etwas Säure durch den Nd. gebunden. — 9. Die Ergebnisse der Komplementspaltung durch CO_2 wechseln, anscheinend mehr abhängig von der Schwere der Eiweißtrübung als von der aktuellen Acidität. — 10. Durch Dialyse gelang die Spaltung nur einmal; die Acidität der Lsgg. wurde durch die Dialyse nicht wesentlich verändert. — 11. Mit sauren Phosphatlgg. in Ggw. von überschüssigem Amboceptor waren die Ergebnisse nicht sehr gut. — Besondere Unters. betreffen noch die Angaben von MASON u. SANFORD, KOLMER, COULTER u. BRONFENBRENNER u. NOGUCHI. (Journ. Immunology 10. 741-75. 1925. Rochester [Minnesota], MAYO Found.) SPIEGEL.

Hugo Bauer und Eduard Strauss, *Über die Bindung komplexer Wismutsalze im Serum*. Tribismutyltartrat (GIEMSA u. WEISE, Klin. Wechschr. 2. 1258. 1923), Mannoewismut (MASCHMANN, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges 263. 99; C. 1925. II. 159) u. Wismutglycerin werden zu Pferdeserum gesetzt u. festgestellt, an welcher Eiweißfraktion des Serums Euglobulin, Pseudoglobulin oder Albumin die Bi-Verb. sich angelagert hat. Die Dialyse diente zur Abscheidung des Euglobulins, Verdünnen mit W. u. Einleiten von CO_2 , sowie Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ zur Abscheidung der anderen Globuline, Ansäuern des Filtrates der mit $(NH_4)_2SO_4$ erzielten Globulinfällung zur Abscheidung der Albuminfraktion. Man kann auch, durch $\frac{1}{3}$ Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ die Euglobuline u. durch $\frac{1}{2}$ Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ das Pseudoglobulin abscheiden. Aus den Verss. geht hervor, daß in W. l. komplexe Bi-Salze, zu einem Teil als Salze gel. bleiben, zum anderen Teil in Verb. mit der Euglobulinfraktion auftreten. Auch bei Anwendung eines größeren Überschusses der Bi-Verb. erfolgt keine Bindung an Pseudoglobuline oder Albumine. Die Verteilung der komplexen Wismutverb. zwischen dem Alkali u. dem Euglobulin wird durch ein Gleichgewicht bestimmt, das sich bei alkal. Rk. (wie sie auch bei Halbsättigung mit Ammonsulfat auftritt) nach der Seite der Alkalisalze, bei

saurer Rk. (wie sie bei Entfernung des Alkalis durch Kohlensäure oder Dialyse oder durch großen Überschuß der angewandten Bismutylsäure entsteht) nach der Seite der Euglobulinverb. verschiebt. Wahrscheinlich findet sich auch nach der üblichen therapeut. Anwendung der Bi-Präparate das im Blute kreisende Bi an der Euglobulinfraction, in welcher Bindung es an den Erfolgsort gelangt. Nach Injektion des Bi-Salzes dialysiert aus dem Depot außerdem noch Bi, das nicht an Euglobulin gebunden u. rasch ausgeschieden wird; wahrscheinlich beruht auf der Anwesenheit dieses diffundierbaren Bi die tox. Wrkg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 19—29. 1925. GEORG-SPEYER-Haus, Chem. Abt.) GUGGENHEIM.

Kl. Gollwitzer-Meier, *Die Puffereigenschaft der Serumeiweißkörper*. Die Serumpufferung ist an die Ggw. der Eiweißkörper gebunden u. nur zu einem ganz geringen Teil an die Phosphate u. andere ultrafiltrierbare Serumbestandteile. Es wird gezeigt, daß die Puffergröße des eiweißfreien Ultrafiltrats des Blutserums nur noch einen Bruchteil derjenigen des normalen beträgt, während die Puffergröße des Ultrafiltrationsrückstandes mit erhöhtem Eiweißgehalte die Puffergröße des gewöhnlichen Serums übertrifft. — Die Ultrafiltration wurde mit kleinen Serum-mengen ausgeführt u. erstreckte sich nur auf einige Stdn. Die Best. der CO₂-Bindungskurve wurde am gleichen Tage bei 38° vorgenommen. Die mit zunehmender [H⁺] erfolgte Mehrbindung von Na an CO₂ ist äquivalent einer von den Puffern abgespaltenen Alkalimenge. — Es wird also von den Serumeiweißkörpern innerhalb des physiol. Reaktionsbereiches eine merkbare Alkalimenge zur Serumpufferung abgegeben. Die Serumeiweißkörper müssen an Alkali gebunden sein. (Biochem. Ztschr. 163. 470—75. 1925. Greifswald, Univ.) FREITAG.

Franz Heimann, *Über den Einfluß der Serumart auf die Antikörperbildung durch arteigene alkoholische Organextrakte*. Wie SACHS, KLOPSTOCK u. WEIL (Dtsch. med. Wchschr. 51. Nr. 15 u. 25 [1925]) gezeigt haben, kann man durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Gemischen von alkoh. Kaninchenorganextrakten u. Schweineserum das Blut so verändern, daß das Serum bei den Methoden des serolog. Luesnachweises sich wie luet. Menschenserum verhält. Vf. selbst hat in einer früheren Mitteilung (vgl. S. 153) nachgewiesen, daß sich Pferdeserum im Gemisch mit alkoh. heterogenet. Organextrakten u. Lecithin weit schlechter zur Erzeugung der entsprechenden Lipoidantikörper beim Kaninchen eignet als Schweineserum. Dasselbe gilt nach den hier mitgeteilten Vers. auch für die Vorbehandlung mit Gemischen von arteigenen Organextrakten u. artfremdem Serum bzgl. Erzeugung der Wa.Rk. Doch kann unter geeigneten Bedingungen oder bei geeigneter Individualität des Versuchstieres auch Pferdeserum zu der gleichen Blutveränderung führen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 523—30. 1925. Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforsch.) SPIEGEL.

William H. Park und **Rose Goldschmidt Spiegel**, *Komplexität des Scharlachfiebtoxins und -antitoxins*. (Vorläufige Mitteilung.) Für komplexe Natur des Scharlachtoxins sprechen Beobachtungen, nach denen ein individuelles Scharlachrekonvaleszentenserum das Toxin eines bestimmten Scharlachstreptococcus bei gewissen empfänglichen Personen neutralisiert, bei anderen nicht (vgl. KIRKBRIDE u. WHEELER, Proc. of the soc. of exp. biol. and med. 22. 85 [1924]). Dem entsprechen die Befunde der Vff., daß ein bestimmtes Rekonvaleszentenserum oder antitox. Pferdeserum bei gewissen Personen erst in größeren Mengen wirksam ist als bei anderen. (Journ. Immunology 10. 829—33. 1925. New York City, Dep. of Health.) SPIEGEL.

J. Furth, *Antigener Charakter erhitzten Eiweißes*. Erhitzen von Blutserum oder krystallin. Eieralbumin auf 100° schafft eine neue antigene Spezifität. Auch schon bei Erhitzen von Serum auf 70° wird das Eiweiß teilweise in das neue Antigen verwandelt. Antisera, durch Injektion des auf 100° erhitzten Antigens

gewonnen, fallen dieses stark, unerhitztes nur schwach. Antikochserum von Kaninchen oder Meerschweinchen, hergestellt mit dem auf 70—100° erhitzten Serum einer Art, fällt auch erhitzte Sera von anderen Arten. Mit den eigenen erhitzten Seren direkt behandelte Tiere produzieren keine Antikörper. Antisera der mit heterologen Kochantigenen präparierten Kaninchen u. Meerschweinchen geben zuweilen Fällung mit dem erhitzten Serum der betreffenden Art. Der Nd. aus Kochantigen u. seinem Kochpräzipitin fixiert Komplement, heterolog. Kochantigen in Ggw. von Kochpräzipitin nicht. Zwischen der Schärfe der Arthusschen Rk. mit Kochantigen u. dem Kochpräzipitingehalt des Serums besteht naher Parallelismus. Bei gegen Kochantigen sensibilisierten Meerschweinchen führt 5 Min. auf 100° erhitztes Serum anaphylakt. Shock u. Erregung der Uteruskontraktion herbei. (Journ. Immunology 10. 777—89. 1925. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SP.

Henriette Marcusson-Begun, *Untersuchungen über das Hämagglutinin der Kartoffelknolle*. Im Saft noch nicht ausgekeimter Kartoffeln findet sich regelmäßig ein Agglutinin für Säugetiererythrocyten, das Blutkörperchen der Ratte noch in 50000facher Verdünnung agglutiniert, solche von Pferd u. Rind nur bis 1:20 bzw. 1:50, während diejenigen von Kaninchen, Mensch, Meerschweinchen, Schwein, Maus u. Hammel bzgl. Empfindlichkeit eine Zwischenstellung einnehmen. Das Agglutinin verträgt 1-std. Erhitzen auf 60°, wird bei stärkerem Erwärmen geschwächt, bei 100° vernichtet. Im Eiskasten ist es wenigstens 2 Monate fast unvermindert haltbar, durch Phenol oder A. wird es weder geschwächt noch gefällt. Durch die empfindlichen Blutkörperchen wird es adsorbiert, läßt sich durch Erwärmen wieder von ihnen trennen. Die bindenden Substanzen der Blutkörperchen sind mindestens teilweise kochbeständig. Bei Unters. von Blutkörperchen verschiedener Menschen zeigten sich mäßige quantitative, keine qualitativen Unterschiede. Menschliches Serum in hoher Konz., frisch wie auch inaktiviert, hemmt die Agglutination, in welcher Wrkg. erhebliche individuelle Verschiedenheiten verschiedener Seren bestehen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 45. 49—73. 1925. Berlin, Krankenh. am Friedrichshain.) SPIEGEL.

W. Deutsch, *Über die Harnbildung in der Froschniere. V. Die osmotische Arbeitsleistung der isolierten Froschniere*. (IV. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 208. 146; C. 1925. II. 949.) Der Harn folgt in seiner Konz. den Konzentrationsänderungen der hyperton. wie hypoton. Durchströmungsflüssigkeit. In beiden Fällen leistet die Niere aber noch Verdünnungsarbeit. Die Nieren sind gegen hyperton. Durchströmung empfindlicher als gegen hypoton. Eine Durchströmungs-Is., in der die Hälfte des Chlorids durch Sulfat ersetzt ist, ergibt ein Ansteigen des osmot. Wertes. Rhodanid ($\frac{1}{10}$ an Stelle von Chlorid) passiert die Nieren fast unverändert, während Chlorid so wie bei gewöhnlicher Durchströmung verd. wird. Entsprechend steigt die osmot. Konz. des Harns in der Rhodanidperiode. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 208. 177—83. 1925. Kiel, Physiol. Inst.) WOLFF.

H. Reimer, *Zur Frage der Behandlung der postoperativen Harnverhaltung mit Kalium*. K ist kein allgemein sicheres Mittel zur Behebung der postoperativen Harnverhaltung, da der Blasenverschluß auf ganz verschiedene Weise zustande kommen kann. Wo der Blasenverschluß durch Erschlaffung des Deitrorum mit Kontraktion des Sphinkter zustande gekommen ist, führt das K meist prompt zur Entleerung der überfüllten Blase. (Münch. med. Wchschr. 72. 1876—77. 1925. Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenhaus.) HÜCKEL.

Lawrence S. Kubie und Gertrude M. Shults, *Untersuchungen über das Verhältnis der chemischen Substanzen in Blut und Cerebrospinalflüssigkeit*. Die Prüfungen teils am kranken Menschen, teils unter Schaffung besonderer Bedingungen am Hunde erstrecken sich auf den Blutzucker, NaCl u. Rest-N. Ein gewisser

Parallelismus zwischen Blut u. Liquor läßt sich erkennen. (Journ. Exp. Med. **42**, 565—91. 1925. Baltimore, JOHNS HOPKINS Med. School.) OPPENHEIMER.

Behrend Behrens und Hans Naujoks, *Der Säuregrad des Scheidensekrets*. pH-Werte des Scheidensekrets schwanken zwischen 3,86—6,04 u. sind vom Reinheitsgrad abhängig. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**, 178—82. 1925. Königsberg, Pharm. Inst. u. Frauenkl.) OPPENHEIMER.

H. J. Brechmann, *Untersuchungen über den respiratorischen Quotienten nach Alkoholaufnahme bei Leistung von Arbeit*. Aus den Ruhe- u. Arbeitsverss. (Heben von Gewichten über eine Rolle) ergibt sich, daß durch Verbrennung von A. Kohlenhydrate eingespart werden. Der respirator. Quotient, der nach Aufnahme von 100 g Fruchtzucker in den Ruheverss. etwa 1 war, in den Arbeitsverss. sich dagegen bis auf 1,23 erhöhte, sank nach Aufnahme von 30 g A. sehr erheblich, um dann, wenn der A. nicht mehr in derselben Weise an der Verbrennung teilnahm, wieder anzusteigen. Diese Erhöhung des respirator. Quotienten durch Fructose hielt länger an, wenn A. aufgenommen war. (Ztschr. f. Biologie **83**, 325—48. 1925. Münster, Physiol. Inst., Univ.) LOHMANN.

Otto Warburg, *Bemerkung zu einer Arbeit von M. Dixon und S. Thurlow, sowie zu einer Arbeit von G. Ahlgren*. Die nach DIXON u. THURLOW (vgl. S. 414) durch HCN nicht hemmbare Oxydation von Hypoxanthin zu Harnsäure in Ggw. von Leberbrei spielt in der Atmung der Leber keine Rolle, kann also nicht als „Respirationssystem“ angesehen werden. — Verss. von AHLGREN (Zur Kenntnis der Gewebsoxydation, Lund, 1925) über die Gewebsoxydation von Methylenblau können ebenfalls nicht mit den Arbeiten des Vf. über Zellatmung verglichen werden, da nichts dafür spricht, daß Methylenblau u. mol. O₂ sich als Oxydationsmittel in der Zelle gleich verhalten. (Biochem. Ztschr. **163**, 252. 1925.) LOHMANN.

J. D. Pilcher und Torald Sollmann, *Mangel oder Überschufzufuhr von Vitamin B. Seine quantitativen Beziehungen zu den Gewichtsveränderungen und zur Vitaminspeicherung bei jungen Tauben*. Die einem Gew.-Verlust bei reiner Reishahrung entgegenarbeitenden Kräfte bei Hefezufuhr stehen in einem einfachen Verhältnis zur Hefemenge, die täglich eingeführt wird. (Die Kurve ist parabol.) Die Gewichtsverlustkurve verläuft vollkommen gleichsinnig, ob nun der reinen Reisdät eine Periode mit ausreichenden, teilweise ausreichenden oder vollkommen ungenügenden Vitaminmengen vorausgegangen ist. Bei überschüssiger Vitamineinnahme in den Vortagen gelingt, es den Beginn des Gewichtssturzes auf die Reishahrung hin bis zu einer Woche hinauszuschieben. Aber die Speicherung, die in dieser Erscheinung zum Ausdruck kommt, ist begrenzt. Weder durch noch stärkere Vitamineinnahme, noch durch Verlängerung der Zeiten des Überschusses läßt sich die Speicherung steigern. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26**, 203—13. 1925. Cleveland, Western Reserve Univ. Dep. of ped., Lakeside Hosp. a. Dep. of Pharm.) OPPENHEIMER.

Hans v. Euler und Karl Myrbäck, *Phosphat- und Calciumgehalt im Blut von Meerschweinchen und Ratten bei wechselnder Zufuhr von C- und A-Vitamin*. Der Ca-Gehalt des n. Rattenblutes erwies sich ziemlich konstant zu rund 11 mg pro 100 ccm Serum u. 0,069 mg pro g Blut. Der P-Gehalt beträgt pro g Blut 0,58 mg, pro ccm Serum 0,10 mg, das anorganische PO₄ in 1 g Blut 0,24 mg, in 1 ccm Serum 0,21 mg, in Blutkörperchen aus 1 g Blut 0,105 mg. Man findet also etwa 80% des gesamten Phosphates in den Blutkörperchen, dagegen enthalten die Blutkörperchen nur etwa 40% des anorganischen PO₄ des Gesamtblutes. Bei Meerschweinchen beträgt dieser Anteil nur etwa 12%. Der Einfluß von Vitaminmangel bezw. Zufuhr bei gleichbleibendem Ca u. PO₄-Gehalt der Nahrung ließ vorerst keinen deutlichen Einfluß erkennen. Starke Überfütterung mit Tran bewirkt bei n. C-Vitaminzufuhr keine Steigerung des anorganischen PO₄ im Blut, bei gleichzeitigem

C-Vitaminmangel scheint der PO_4 -Spiegel im Serum und in den Blutkörperchen etwas zu sinken. Bei Tieren, die unter Arachisölzuzugabe einen vermehrten Zuwachs aufwiesen, war der PO_4 -Gehalt des Blutes nicht merklich erhöht, in einem Fall sogar deutlich erniedrigt. Beim normalen, mit Kleie, Gemüse u. Marmite ernährten Meerschweinchen enthielten 100 g Blut 117 mg total PO_4 , 100 cem Serum 31 mg PO_4 , Blutkörperchen von 100 g Blut 91 mg PO_4 , davon anorganisches PO_4 28 mg bzw. 29 u. 3,6 mg. Die roten Blutkörperchen des Meerschweinchens enthalten also viel weniger anorganisches P als die der Ratte. Bei C-frei ernährten skorbutkranken Tieren erwies sich sowohl der Gesamt- PO_4 wie auch der anorganische PO_4 -Gehalt des Blutes stark erniedrigt, am stärksten bei gleichzeitigem Mangel von Faktor A u. 1 D, wo auch den histologischen Bildern u. der Post-mortem-Unters. zufolge die stärksten Skorbutsymptome vorliegen. Der PO_4 -Gehalt der Versuchstiere läßt sich daher möglicherweise als quantitatives Kriterium bei C-Vitaminuntersuchungen an Meerschweinchen verwenden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 180—96. 1925. Stockholm, Hochschule.) GUGGENHEIM.

Franz Groebfels und Franz Sperfeld, *Studien über das Vitaminproblem*. 4. Mitt. *Der Einfluß der Avitaminose auf die Magenverdauung weißer Mäuse*. (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 14; C. 1924. II. 1703.) Ernährt man weiße Mäuse vitaminfrei, so ist die B. des Pepsins bzw. seiner Vorstufe nicht gehemmt, da sich noch nach 10 Tagen vitaminfreier Ernährung viel Pepsinorstufe in der Magenschleimbaut nachweisen läßt. Hingegen ist eine Hemmung der Pepsinsekretion vorhanden, da sich die Magenschleimbaut im Verdauungsvers. wie im Hunger verhält, d. h. mit Pepsinorstufe aufgeladen ist. Beim Hungern im Anschluß an vitaminfreie Ernährung scheint die B. der Pepsinorstufe gestört zu sein, während dies beim Hungern nach vorausgehender normaler Nahrung nicht der Fall ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 290—93. 1925. Hamburg, Univ.) GUGGENHEIM.

N. Messerle, *Der Cholesteringehalt der Gewebe von blausäurevergifteten, von beriberikranken und von gesunden Tauben*. Cholesterinbest. nach EMBDEN (G. EMBDEN u. H. LAWACZEK, Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 199; C. 1923. I. 1287) ergaben in Übereinstimmung mit früheren Autoren in Niere, Leber, Gehirn u. Brustmuskel bei beriberikranken Tauben erheblich höhere Werte als bei n. Die Zunahme ist am geringsten in der Niere, am stärksten im Brustmuskel. Die Steigerung ist nicht nur eine relative, d. h. durch Organschwind in/olge des Avitaminoseregimes vorgetauscht, sondern eine absolute bei Berechnung auf das Gesamtorgan. Die Organe von mit HCN behandelten Tauben zeigen ebenfalls eine absol. u. relative Zunahme des Cholesteringehaltes, die jedoch etwas weniger stark ist als bei den Beriberitauen. Der gesteigerte Cholesteringehalt scheint daher eine Folge der Atmungsinsuffizienz zu sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 103—110. 1925. Zürich, Univ.) GÜ.

Harry Goldblatt und Allan R. Moritz, *Experimentelle Rachitis bei Kaninchen*. Es gelang, bei Kaninchen Rachitis zu erzeugen mit einer Nahrung, die einen sehr hohen Ca-Reichtum hatte, nur des antirachit. Faktors entbehrte. *Lebertran* beseitigte in bekannter Weise die patholog. Erscheinungen. (Journ. Exp. Med. 42. 499—505; 1925. Cleveland, Western Res. Univ. Dep. of Path. School of Med.) OPP.

Carl F. Cori und Gerty T. Cori, *Der Kohlenwasserstoff-Stoffwechsel in Tumoren*. II. *Veränderungen im Zucker- und Milchsäuregehalt und im CO_2 -Bindungsvermögen des Blutes nach dem Durchgang durch einen Tumor*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 64. 11; C. 1925. II. 1464.) Der geringe Milchsäuregehalt der Tumoren, 0,034%, erklärt sich trotz der starken Glykolyse dadurch, daß die gebildete Milchsäure beständig in die Blutbahn abgegeben wird. Zur Unters. wurde Hühnern an einem Flügel Roussches Hühnersarcom implantiert, nach 3 Wochen, wenn die Tumoren etwa hühnereigroß waren, Blut aus beiden Flügelvenen entnommen u. die Proben ver-

gleichend auf Zucker, Milchsäure u. das CO_2 -Bindungsvermögen untersucht. Kontrollen an gesunden Hühnern ergaben völlige Übereinstimmung. Das durch den Tumor gegangene Blut enthielt 23 mg Zucker pro 100 ccm weniger u. 16,2 mg Milchsäure mehr als das Blut des gesunden Flügels. Demzufolge band das Plasma aus dem Blut, das den Tumor passiert hatte, nach dem Sättigen mit Alveolarluft 3,7 Vol.-% weniger CO_2 , während der Gehalt des Blutes selbst an CO_2 nur 0,7 Vol.-% geringer war. 3,5 ccm CO_2 entsprechen 14,0 mg Milchsäure. — Dieselben Befunde wurden an einem menschlichen (Unterarm-)Tumor erhalten. Sie stimmen völlig mit den Unterss. WARBURGS überein. (Journ. Biol. Chem. 65. 397—405. 1925. Buffalo.)

LOHMANN.

O. Moog und K. Eimer, *Über den Einfluß hypertotonischer Kochsalz-Chlorcalcium- und Rohrzuckerlösungen auf die unmerkliche Hautwasserabgabe*. Die unmerkliche Hautwasserabgabe wird bei intravenöser Injektion von 10—20 ccm einer 10% ig. NaCl-Lsg. durch Deshydratation der Gewebe herabgesetzt, bei Injektion von 10 ccm einer 10% ig. CaCl_2 -Lsg. durch Entquellung gesteigert. Rohrzuckerlsgg. veranlaßten am 2. oder 3. Tage eine Einschränkung der insensiblen Wasserabgabe. (Münch. med. Wchschr. 72. 1912—14. 1925. Marburg, Medizin. Klinik.)

HÜCKEL.

Ushio Tanaka, *Über die physikochemischen Bedingungen der Erregungsleitung im Nerven*. II. Mitt. *Der Einfluß der Ionenkonzentration und des osmotischen Druckes*. (I. vgl. ROSENBERG u. SUGIMOTO, Biochem. Ztschr. 156. 262; C. 1925. II. 67). Am isolierten Nerven von Rana temporaria zeigte sich in Lsgg. von verschiedener Ionenkonz. u. verschiedenem osmot. Druck gegenüber isoton. Ringerlsg. eine mehr oder weniger große u. rasche Senkung der Leitungsgeschwindigkeit. Eine Zunahme wurde gelegentlich in einer Lsg. von normalem osmot. Druck u. halber Ionenkonz. beobachtet. Es scheint, daß nur der Ionenkonz. eine maßgebende Bedeutung für die Größe der Leitungsgeschwindigkeit zukommt, weniger dem osmot. Druck. Die Verss. sprechen gegen die Annahme BRÖMSERS (Ztschr. f. Biologie 72. 37; C. 1921. I. 262), daß die Erregungsleitung im Nerven durch die Fortpflanzung einer Konzentrationswelle erfolge. (Ztschr. f. Biologie 83. 399—414. 1925. Berlin, Physiol. Inst., Tierärztl. Hochschule.)

LOHMANN.

B. B. Renshaw, *Über die Grundlage der physiologischen Wirksamkeit gewisser Oniumverbindungen*. I. Einführende Mitteilung. Es wurde eine Anzahl von Verbb. der Zus. R_1M^+ u. R_2M-R-A^+ hergestellt, worin R Alkyl u. Arylalkyl bedeutet, A ein Substituent, wie $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, verschiedene Ester usw., M ein Element der N- oder O-Gruppe ist. Solche Verbb. wurden bzgl. Stabilität, elektr. Wrkgg. sowie derjenigen auf die Oberflächenspannung, Adsorption usw., in gewissen Fällen auch auf ihre X-Strahlenspektra u. spezielle Konfiguration untersucht, während Reid Hunt die verschiedenen Reiz- u. Lähmungswrkgg. auf den Nervenimpuls prüfte. Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß diese Vorgänge weit weniger einfach sind, als eine Anzahl von zur Erklärung der Arzneimittelwrkgg. aufgestellten Theorien andeuten. Die Wrkgg. dieser Verbb. scheint weder auf ihrer chem. Zers., auf der Stärke als Basen noch auf den Verteilungskoeffizienten zu beruhen, u. die Beweglichkeit ihrer Ionen scheint mindestens nicht von primärer Bedeutung zu sein. Ein physiol. wirksam zu sein, müssen sie in der Körperfl. als Kationen auftreten. Es scheint nötig, die vermutlichen Strukturunterschiede des Nervenmechanismus, auf den die Stoffe einwirken, u. die Umgebung an der Einwirkungsstelle in Rechnung zu ziehen. Es wird auch auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß der erste bestimmende Faktor der Wrkgg. bei diesen Stoffen etwa von Art einer selektiven Adsorption in Abhängigkeit von der besonderen Konfiguration der an dem Bau des Ions beteiligten Gruppen ist. (Science 62. 384—89. 1925. New York Univ.)

SPIEGEL.

J. Magat, *Beiträge zur ansatzfördernden Therapie*. I. Mitt. *Experimentelles über Hefpin*. Verss. mit einer Emulsion von *Lecithin* u. *Glycerin* in bestimmtem (nicht angegebenen) Mengenverhältnis, der CaCl_2 , KCl , NaCl u. NaHCO_3 zugesetzt ist, an isolierten Organen u. am ganzen Tier. Die Mischung wird „Hefpin“ genannt u. fördert bei intramuskulärer u. intravenöser Injektion die physiko-chem. Prozesse der Zelle. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 211—21. 1925. Berlin, II. Med. Klin.)

OPPENHEIMER.

Anthony Kozlowski, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Gallensäuren und ungesättigten, in Gestalt von Seifen in der Galle vorhandenen Fettsäuren*. Die ungesätt. Fettsäuren, die in toto aus der Galle als Na-Salze isoliert wurden, unter denen sich solche mit ein, zwei u. mehreren Doppelbindungen befinden, sind in der n. Ochsengalle in einer Verdünnung von 1 : 600 vorhanden. Diese Salze — auch das von der M. getrennte ölsäure Na — sind nahezu 100mal stärker in der antisept. Wrkg. als die eigentlichen Gallensäuren, von denen *Glykochol*, *Taurochol*-, *Chol*-, *Cholein*- u. *Desoxycholsäure* dargestellt u. geprüft wurden. (Journ. Exp. Med. **42**. 453—63. 1925. Albany, Dep. of Health, New York State.)

OPPENHEIMER.

E. V. Lynn und F. V. Lofgren, *Lokalanästhetica der Aminoalkylbenzoate*. *Dimethylaminomethyl*-, *Dimethylaminoäthyl*- u. *Diäthylaminoäthylbenzoesäureester* wurden an der Kaninchenhornhaut geprüft. Sie sind sämtlich anästhet. wirksam, aber nur mäßig, der zweite dabei reizend. Die C_2H_5 -Gruppe ist wirksamer als CH_3 . — *Diäthylaminomethylalkohol*, durch Einw. von CH_3O auf $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, ölige Fl., D.^o 8529, von charakterist. durchdringendem Geruch, l. in W. — *Diäthylaminomethylbenzoesäureester*, aus dem vorigen nach SCHOTTEN-BAUMANN, Kp.₈₈ 195—200°, l. in A., Ä. u. Olivenöl, unl. in W. Krystallin. Salze konnten nicht erhalten werden. — *β-Chloräthylbenzoesäureester*, aus Äthylenchlorhydrin u. Benzoylchlorid, Kp. 254 bis 255°. — *Dimethylaminoäthylbenzoesäureesterchlorhydrat*, aus dem vorigen u. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ im verschlossenen Rohr bei Zimmertemp., Tafeln, F. 147°, l. in W. — *Diäthylaminoäthylbenzoesäureesterchlorhydrat*, analog hergestellt, Tafeln, F. 224°, l. in W. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 970—72. 1925. Seattle (Wash.), Univ. of Washington.)

SPIEGEL.

Pius Müller, *Zur Behandlung von Schlafstörungen mit Phanodorm*. Gutes u. unschädliches Schlafmittel. (Münch. med. Wchschr. **72**. 1463—64. 1925. München, II. Medizin. Klinik.)

HÜCKEL.

Rüdiger Tscherning, *Luminaltherapie in kleinsten Dosen (0,015)*. Gute Erfolge bei Behandlung der psychischen Symptome von Coronar- u. Cerebralsklerosen mit 0,015 g Luminal, die 3—5mal tgl. verabfolgt werden. Ebenfalls günstige Beeinflussung zwangsneurot. Zustände durch diese Therapie. (Münch. med. Wchschr. **72**. 1464—65. 1925. Berlin, Augusta-Hospital.)

HÜCKEL.

O. Winterstein, *Über das Anaesthetikum Tutocain*. Empfehlung des Tutocains in 0,2% ig. Lsg. für Infiltrations- u. kleine Leitungsanästhesien, in 1% ig. Lsg. für größere Leitungsanästhesien u. Plexusanästhesie. (Schweiz. med. Wchschr. 1925. 4 Seiten. Sep. Winterthur, Kantonsspital.)

HÜCKEL.

O. Wuth, *Über Coramin (Pyridin-β-carbonsäure-diäthylamid) ein neues Analeptikum; insbesondere seine Anwendung in der psychiatrischen Praxis*. Coramin wird empfohlen bei gewissen symptomatischen Psychosen, bei Statuszuständen, bei Malaria- u. Rekurrenztherapie der Paralyse, bei Vergiftungen mit Narcoticis u. Collapszuständen im Verlaufe von Psychosen. (Münch. med. Wchschr. **72**. 1915—16. 1925. München, Psychiatr. Klinik.)

HÜCKEL.

Hermann Vieth und Erwin Leube, *Über die diuretische Wirkung einiger Derivate des Theobromins*. Von den an Kaninchen untersuchten Theobrominderiv.

wirkt nur die in 1-Stellung eingeführte Acetylgruppe diuresesteigernd. Das ebenfalls sehr wirksame *Nitrotheobromin* zeigt als Nebenerscheinung Nierenreizung. Der diuret. Effekt der Körper der Xanthinreihe wird durch Kombination mit Salicylaten, entweder in Form von Doppelsalzen oder in einfachen Mischungen, vielfach gesteigert. Eine Mischung von bas. Ca-Salicylat + CaCl_2 u. ebenso eine solche von Theophyllin-bas. Ca-Salicylat vergrößerten die Harnmenge bis auf das 4- bzw. 3,5-fache. In dem „Calcium-Diuretin“, das sich vom Diuretin durch seine Herzwirkg. unterscheidet, wurde diese Verstärkung der Diuresewirkg. durch Ca-Salicylat therapeut. verwertet. — Verb.: *Acetyltheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; Nadeln; F. 165°; in k. W. 1:200 l.; ll. in h. W. — *Benzoyltheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; Nadeln; F. 206°; fast unl. in k. W.; wl. in h. W. — *Benzyltheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; feinkryst. Tafeln; F. 139—141°; in k. W. 1:200 l. — *Cinnamoyltheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; Prismen, F. 200°, wl. in k. W., durch Kochen mit W. Spaltung. — *Carbomethoxytheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$; Prismen, F. 168°, ll. in h. W. — *Carbäthoxytheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$; Nadeln oder Prismen, F. 138°, in k. W. 1:5 l., ll. in h. W. — *Carbopropoxytheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7$; Nadeln, F. 106—107°, zwl. in k. u. h. W. — *Carbo-i-butoxytheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$; feinkryst. Nadeln, F. 133°, wl. in h. W. — *Carbo-i-amyloxytheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_5\text{H}_{11}$; Nadeln, F. 129°, wl. in h. W. — *Benzoyltheophyllin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; feinkryst. Nadeln; F. 205°, in k. W. 1:50 l. (Zers.). — *Carbomethoxytheophyllin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$; mikrokryst. Prismen, F. 255—260°, in k. W. 1:100 l. — *Carbäthoxytheophyllin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$; feinkryst. Nadeln; F. 135—140°; in k. W. 1:35 l. (Biochem. Ztschr. 163. 13—26. 1925. Ludwigs-hafen a. Rh., KNOLL A.-G.)

LOHMANN.

Hermann Lewinsky, *Zur Behandlungsfrage der Vulvovaginitis gonorrhoeica infantum. Die Verwendung des p-Oxyphenyläthylamins in der Gonorrhoeotherapie.* Zur Dauerbehandlung der Vulvovaginitis infantum werden 10% Protargolstäbchen mit Zusatz von 1% p-Oxyphenyläthylamin empfohlen. (Dermatol. Wehschr. 81. 12 Seiten. 1925. Sep. Neukölln, Städt. Krankenhaus.)

HÜCKEL.

Eugen Sattler, *Über Rivanol-Behandlung.* In 50 Fällen von Furunkel, Karbunkel, Mastitis, Hydradenitis, Lymphom, abscedierten Lymphomen u. Erkrankungen der Sehnenscheiden hatte Rivanol nur einmal Erfolg. Die Kranken sträubten sich gegen das Mittel. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 45. 81—85. 1925. Budapest, St. Stefan-Spital.)

SPIEGEL.

Engelen, *Die Jodwirkung auf den Blutdruck.* Jodtropon läßt mit auffallend geringen Mengen J durchgreifende Wirkg. hinsichtlich der Blutdrucksenkung erzielen. (Münch. med. Wehschr. 72. 1869—70. 1925. Düsseldorf, Marienhospital.)

HÜCKEL.

Fritz Blumenthal, *Behandlung der Hypertonie mit Nitroscleran.* Nitroscleran hat einen günstigen Einfluß auf die subjektiven Beschwerden von Kranken mit essentieller Hypertonie, ohne daß ein ausgesprochener Einfluß auf die Senkung des Blutdruckes deutlich festgestellt werden kann. (Münch. med. Wehschr. 72. 1917. 1925. Berlin, III. Medizin. Klinik.)

HÜCKEL.

K. J. Franklin, *Die Pharmakologie des isolierten Venenstreifens.* Method. Angaben über die Präparation eines Mesenterialvenenstreifens, der Registrierung seiner n. rhythm. Bewegungen. Analyse der Adrenalin-Venenwirkg. Außer Adrenalin wirken kontrahierend: A., Ba, Ca, K, größere Mengen von Chloralhydrat, Digitalin, Ergotamin, Ergotoxin, Ä. (in konst. Wirkg.) Nicotin, Pituitrin, Strophanthin. Erweiternd wirken: Adrenalin nach Ergotoxin, in manchen Fällen Ä., Nitrite, CO_2 u. Urethan. Wirkungslos sind: Atropin, Acetylcholin, Pilocarpin, Apokodein, Coffein, Theobromin, Diuretin, Cocain, Mg, Chinin u. Strychnin. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 215—25. 1925. Oxford, Pharm. Labor.)

OPPENHEIMER.

K. J. Franklin, *Die Wirkung von Urethan auf die glatten Muskeln. Urethan* wirkt tonusvermindernd auf die Mesenterialvene, Bronchien, Pulmonalarterien, Uterus, Milz u. Dünndarm des Kaninchens. Keine Wrkg. auf Aorta oder Gallenblase. Die tonisierende Wrkg. von *Adrenalin*, *Pilocarpin* u. a. durch Urethan wird vermindert. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 227—32. 1925. Oxford, Pharmac. Lab.) OPP.

Charles L. Wible, *Die Wirkung von Strophanthin auf die Pulsfrequenz der Dorsalgefäße von Lumbricus terrestris*. Auf das Urstadium eines Herzens, wie es die rhythm. sich kontrahierenden Rückengefäße des Regenwurms darstellen, wirkt *Strophanthin* zuerst beschleunigend, dann verlangsamt u. schließlich zum Stillstand zwingend. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 199—201. 1925. Physiol. Lab. RUTGERS Univ.) OPPENHEIMER.

Rudolf Decker, *Weitere günstige Erfahrungen mit der Cholevalbehandlung der Cholecystitis (Cholelithiasis und der Cholangitis)*. (Münch. med. Wchschr. 72. 1884 bis 1885. 1925. München. DECKERS Sanatorium.) HÜCKEL.

E. Schwab, *Cylopropin in der Behandlung der Schwangerschaftsperitonitis*. Bei den Graviditätsperitoniden zeigte sich Cylopropin jedem andern Medikament an Wirksamkeit überlegen. (Münch. med. Wchschr. 72. 1880—82. 1925. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenhaus.) HÜCKEL.

K. Yura, *Klinische Erfahrungen mit Juvenin in unserer Klinik*. Empfehlung des Juvenins zur Behandlung verschiedener Störungen des Sexualempfindens. (1 Sep. 1925. Okyama, Gyn. Univ.-Klinik.) HÜCKEL.

Zwetan Thomoff, *Die trypanozide und bakterizide Wirkung von Ss 207*. Das zur Acridinreihe gehörige Präparat Ss 207 (CASSELLA, Frankfurt) wurde hinsichtlich seiner bakteriziden u. trypanoziden Wrkg. geprüft. Die bakterizide Wrkg. in einer Konz. 1:300 in vitro gegenüber Coli- u. Paratyphusbazillen war negativ. Rotlaufbakterien wurden in 15 Minuten, Staphylokokken in 5 Minuten abgetötet. Eine günstige Wrkg. auf die Rotlaufinfektion weißer Mäuse konnte weder prophylaktisch, simultan noch postinfektionell erzielt werden. Dourinetrypanosomen werden in vitro in 1¼ Stunden abgetötet. Eine heilsame Wrkg. konnte bei mit verschiedenen Trypanosomenarten infizierten Mäusen nicht beobachtet werden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 33. 731—33. 1925. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) HÜCKEL.

Schnitter und **F. Paris**, *Untersuchungen über Blutkörperchengeschwindigkeit bei chronischer Bleivergiftung*. Bei „gesunden“ und kranken Bleiträgern findet sich im allgemeinen eine leichte Beschleunigung der Blutkörperchengeschwindigkeit. (Münch. med. Wchschr. 72. 1876. 1925. Offenbach a. M., Stadtkrankenhaus.) HÜCKEL.

C. M. Hasselmann, *Der Einfluß des gewerblichen Arbeitens mit Blausäure und Zyklon auf das Blutbild*. (Klin. Wchschr. 4. 2154—55. 1925. — C. 1926. I. 151.) HÜ.

Nikolaus Abelles, *Zur Kenntnis der Toxizität der Hexosediphosphorsäure*. Die letale Dosis von Na-Hexosediphosphat, eine reine Phosphatvergiftung, entspricht etwa 0,15 g P₂O₅ pro 100 g Ratte, die von Na₂HPO₄ 0,10 g P₂O₅. Entgiftungsvers. durch Injektion von Lävulose u. Dextrose, sowie von CaCl₂ u. Afein (CaCl₂-Harnstoff) bei mit Na₂HPO₄ vergifteten Tieren waren negativ. (Biochem. Ztschr. 163. 226—29. 1925. Wiener Physiolog. Univ. Inst.) LOHMANN.

Chas. C. Haskell, *Kaffein als Gegengift gegen Chloralhydrat*. Die tödliche Dosis von Chloralhydrat für Hunde bei intraperitonealer Beibringung ist schwer zu bestimmen, liegt ungefähr bei 0,5—0,7 g für 1 kg Gewicht. Bei Katzen ist die Best. genauer, sehr nahe bei 0,23 g pro kg ergebend. Irgendein günstiger Einfluß des Kaffeins bei Chloralhydratvergiftung ließ sich nicht feststellen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 964—68. 1925.) SPIEGEL.

G. Analyse. Laboratorium.

G. Chapas, *Graphische Reduktion von Gasvolumina auf normale Bedingungen in der chemischen Analyse*. Es wird die Gleichung $V_0 = V \cdot \frac{b}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}$ derart umgeformt, daß es gelingt, in einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit Abszisse b u. Ordinate t direkt die Volumina V_0 abzulesen. (Chimie et Industrie 14. 530 bis 531. 1925. Lyon, Univ.) ENSZLIN.

L. Feuillet und **G. Chapas**, *Rechenschema zur Reduktion von Gasvolumina auf normale Bedingungen in der chemischen Analyse*. Während die im vorst. Ref. angegebene Methode nur einen Faktor ergibt, mit dem das gefundene Volum multipliziert werden muß, haben Vf. hier eine Anordnung getroffen, welche beliebige Volumina von beliebigen Temp. u. Drucken direkt auf 0° u. 760 mm Hg zurückzuführen gestattet. (Chimie et Industrie 14. 531—32. 1925.) ENSZLIN.

—, *Normus-Tabellenschieber für anorganische Säuren und Laugen*. In den Fenstern einer Hülse sind bei Einstellung der verschiebbaren Zunge auf eine Zahl ° Baumé u. D. die Werte für %-Gehalt sowie Gehalt in g pro l H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , $Ca(OH)_2$, $NaOH$, KOH u. NH_4OH ablesbar, jeweils nur die gesuchten Werte, um Irrungen zu verhüten. [Bezugsquelle: Ingenieurbüro E. WILLI, Stuttgart, Königstr. 35.] (Chem.-Ztg. 49. 997. 1925.) JUNG.

L. Pincussen und **B. Arinstein**, *Über die Anwendung von Zentrifugengefäßen aus Porzellan für die chemische Analyse*. Um die Ndd. glühen u. wägen zu können, empfehlen Vf. Zentrifugieröhrchen aus Porzellan mit wulstig verdicktem Rand zum Aufhängen an einer Drahtschlinge (Bezugsquelle: M. J. GOLDBERG & SÖHNE, Berlin-Charlottenburg 2) u. teilt als Beispiele die Best. von S u. Al mit. Die Resultate liegen etwas höher als bei dem Filtrierverf. (Chem.-Ztg. 49. 980—81. 1925. Berlin.) JUNG.

C. Blacher, *Die Dezimaltropfflasche als technischer Titrierapparat*. Vf. erörtert die Gesetze der Tropfenbildung u. beschreibt die danach ausgebildete „Dezimaltropfflasche“ für techn. Analysen u. ihre Anwendung zur Prüfung von Kesselspeisewasser (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 26. 288; C. 1913. II. 114). Der App. ist durch Fr. HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 49. 959—61. 1925. Riga, Univ.) JUNG.

M. Speter, *Schmelzpunktbestimmungsapparat für mehrere gleichzeitige Bestimmungen*. Der App. (Hersteller: GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Thür.) besteht aus einem Zylinder für die Heizfl. mit überfallender Kappe, in das ein Rohr mit bauchiger Erweiterung u. durchlöcherter Boden gesenkt wird. Das Rohr nimmt das Thermometer u. die durch seitliche Löcher eingeführten Schmelzpunktsröhrchen auf. (Chem.-Ztg. 49. 981. 1925. Wehlen.) JUNG.

Friedrich Holtz, *Die Ultravagge*. Der Hersteller der von HOLTZ u. KUHLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 266; C. 1925. I. 1420) konstruierten Mikrowage ist PAUL BUNGE, Hamburg 23, Ottostr. 13. (Chem.-Ztg. 49. 916—17. 1925. Erlangen, Univ.) JUNG.

Humphrey John Denham, *Der Bau einfacher Mikrowagen*. Eine Quarzfädenwage ist beschrieben, die mit 1 Milligramm belastet werden kann u. eine Empfindlichkeit von 0,005 Milligramm zeigt. Abbildungen. (Journ. Textile Inst. 15. T 10 bis T 13. 1925.) SÜVERN.

P. S., *Eine zweckmäßige Filtriervorrichtung zum Absaugen kleiner Niederschlagsmengen*. Der App. nach BOETIUS (Lieferant EPHRAIM GREINER, Stützerbach, Thür.) besteht aus einer Filterplatte, die mit kon. Schliff dem Saugrohr aufsitzt; das Filter wird auf ihr durch ein trichterförmig erweitertes Trichterrohr festgehalten. Trichter-

u. Saugrohr werden durch Gummischlauch zusammengehalten. (Glas u. Apparat 6. 179.) JUNG.

J. L. Francis, *Eine Laboratoriumsluftpumpe*. Eine kleine tragbare Luftpumpe, die als Motor an jede Leitung angeschlossen werden kann, wird beschrieben. Das Gewicht beträgt nur rund 3,6 kg. Die Pumpe wird von REAVELL & Co., Ltd., of Ranelagh Works, Ipswich, hergestellt. (Metal Ind. [London] 27. 406—7. 1925.) WILKE.

W. Molthan, *Beiträge zur Theorie der Diffusionsluftpumpen*. (Physikal. Ztschr. 26. 712—17. 1925. Karlsruhe.) ENSZLIN.

H. Gerber, *Ein neuer Laboratoriums-Rührapparat*. Vgl. sieht in dem von MÜLLER (vgl. S. 173) beschriebenen Rührer keine Verbesserung des von EMIL FISCHER (Anleitung zur Darst. organ. Präparate 1905) angegebenen. — MÜLLER erwidert auf die Einwände. (Chem.-Ztg. 49. 1005. 1925.) JUNG.

Arno Müller, *Neue Destillationskolben*. Bei den Kolben (Lieferant A. PRIMAVESI, Magdeburg N) wird durch einen Tropfenfänger an der Abzweigstelle des Dest.-Rohrs das Überziehen von Fl. verhindert. Beim Claisenkolben sind 2 Tropfenfänger u. Füllung des Ansatzes mit Glasperlen zur besseren Dephlegmation vorgesehen. (Chem.-Ztg. 49. 691. Magdeburg.) JUNG.

—, *Viscosimeter*. Zur Best. der Viscosität von Ölen wird ein Viscosimeter mit elektr. Heizung u. Rührung nach SAYBOLT verwandt. Die Einstellung der Temp. erfolgt automat. durch Auslösung eines Kontakts. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 885—86. 1925.) ENSZLIN.

Ernst Brüche, *Das Flächenmanometer, ein verbessertes Quarzfadenmanometer*. Das Flächenmanometer beruht auf einer Verbesserung des von HABER u. KERSCHBAUM konstruierten Fadenmanometers. Es hat gegen dieses die Vorteile, daß die Ablesedauer bis auf $\frac{1}{5}$ herabgedrückt wird, die Erregung durch magnet. Anstoß erfolgt, bei der starken Verlangsamung des Schwingens eine Beobachtung am Projektionschirme möglich ist u. daß zwischen der langsamen Schwingung keine Resonanz mit dem Luftpumpenstößen eintritt. (Physikal. Ztschr. 26. 717—19. 1925. Danzig.) ENSZLIN.

Wilhelm Biltz, *Warnung vor dem üblichen Verfahren zur Herstellung von Kühlbädern aus brennbaren Verbindungen mit Hilfe von flüssiger Luft*. Eine Explosion von CS₂-Schnee gibt Veranlassung, vor der Mischung brennbarer Stoffe mit fl. Luft zu warnen; es ist ratsam, die fl. Luft von dem zu kühlenden Stoff durch eine Scheidewand getrennt zu halten. (Chem.-Ztg. 49. 1001. 1925. Hannover, Techn. Hochsch.) JUNG.

F. A. Henglein, *Erfahrungen bei der Herstellung von Kühlbädern aus organischen Stoffen mit flüssiger Luft*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei über 100 aus organ. Stoffen mit fl. Luft hergestellten Kühlbädern kamen nur 2 Explosionen vor und zwar bei CS₂. Die Ursache ist die B. einer festen Kruste, die die gasförmige Luft nicht entweichen läßt. — Antwort von Biltz: Die empfohlene Vorsichtsmaßregel zur Vermeidung einer Kruste wurde gebraucht. Die Auslösung der Explosion muß eine andere Ursache gehabt haben. (Chem.-Ztg. 49. 1037. 1925. Danzig.) JUNG.

Kurt Herzberg, *Ein Mörser zur sterilen Zerkleinerung*. Auf Porzellanreißschale befindet sich ein vernickelter Metallaufsatz mit Gummimanschette, durch die ein Glaspistill hindurchgeht u. die an diesem u. am Aufsatz durch je einen Gummiring festgehalten wird. Im Mantel des Aufsatzes befinden sich 2 gegenüberliegende Öffnungen, eine für Lichteinfall, mit Bajonettverschluß, Glasscheibe u. Gummidichtung, die andere zum Einblicken, zu Einführen u. Entnahme von Material (Schraubverschluß mit Glasscheibe u. Gummidichtung). Anwendung zum Zerkleinern von Organen u. Bakterienmaterial, aber auch bei Arzneimittelbereitung für Substanzen, die gesundheitsschädlichen Staub geben. Lieferant: P. ALTMANN, Berlin NW 6, VIII. 1.

Luisenstr. 47. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 96. 382—84. Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

W. Pollock, *Ein Verbundthermostat zum Gebrauch für Studenten*. Der Thermostat besteht aus einem Kasten aus galvanisiertem Eisen, der durch Querstreifen in 8 gleiche Teile geteilt ist. An den ersten sind oben 2 Messingrohre eingelötet, durch die das W. einbez. ausfließt. Das W. im letzten Teil wird mit einem Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt, durch die Zirkulation sinkt seine Temp. mit der Entfernung der einzelnen Teile von dem erhitzten Teil, bis es im ersten Teil Zimmertemp. hat. Die Temp. bleibt in den einzelnen Teil gut konstant. Der Thermostat ist besonders für biol. Arbeiten geeignet. (Nature 116. 642—43. 1925. MC GILL Univ.) Jo.

H. Hellmann und **H. Zahn**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante gutleitender Elektrolytlösungen*. Bei Lsgg., deren Leitvermögen $\sigma > 10^{-3}$ ist, versagt die Messung durch Kompensation. Dagegen mit einer modifizierten Drudeschen Methode, die auf der Parallelschaltung eines geeigneten Kondensators beruht, waren Messungen noch bis zu $\sigma = 10^{-4}$ möglich. Vff. benutzten nun die Drudesche Methode, indem sie die Dämpfung, welche bei der Drudeschen Methode störend wirkte, an Stelle der Resonanzeinstellung zur Messung der DE. anwandten. Das System wird durch hochfrequente Schwingungen, die nach der Methode von BACKHAUSEN u. KURZ hervorgebracht wurden, erregt. Die Genauigkeit der Methode ist noch nicht sehr groß, da das Minimum sehr flach ist. Am besten eigneten sich Lsgg. mit $\sigma = \text{ca. } 10^{-2}$. (Physikal. Ztschr. 26. 680—82. 1925. Kiel.) HAASE.

Christos P. Sideris, *Eine einfache und wirksame Wasserstoffelektrode*. Die beschriebene Wasserstoffelektrode zeichnet sich dadurch aus, daß sie nur kurze Zeit bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustands braucht. Sie ist durchaus den gebräuchlichen H_2 -Elektroden ähnlich u. unterscheidet sich von diesen nur durch die Form ihrer Pt-Elektrode. Diese besteht aus einem als Kegelmantel gewickelten 2,2 mm Pt-Draht von 15—25 cm Länge, zwischen dessen Windungen ein Abstand von 1—1,5 mm offen bleibt (zum Durchlassen der H_2 -Blasen). Der Kegelmantel steht mit der offenen Grundfläche nach unten, ihm gegenüber befindet sich in einer Entfernung von wenigen mm ein gebogenes verjüngtes Gaszuleitungsrohr. Das Flüssigkeitsvol., in dem die Elektrode sich befindet, beträgt 5—10 ccm. (Science 62. 331—32. 1925. Univ. Honolulu, Hawaii.) HANTKE.

G. Ettisch, *Eine Mikrochlohydronelektrode*. Beschreibung einer Elektrodenanordnung für kleinste Fl.-Mengen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 302—06. 1925.) TRÉNEL.

H. Heine, *Mikroskop-Aufsatz-Kamera zur vereinfachten Herstellung von mikrophotographischen Aufnahmen*. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 307—12. 1925. Wetzlar.) ENSZLIN.

H. Herbst, *Über binokulare Mikroskope*. Beschreibung der Verwendung der Binokularmikroskope. Vf. schlägt vor, die Okulare nicht parallel, sondern konvergent anzuordnen um einer Schädigung der Augen vorzubeugen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 270—79. 1925. Jena.) ENSZLIN.

H. Herbst, *Über die Beleuchtung mikroskopischer Objekte und über einen Mangel des Abbeschen Beleuchtungsapparates*. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 290—301. 1925.) ENSZLIN.

F. Hauser, *Hilfsmittel für die Mikroskopie im auffallenden Licht bei biologischen Untersuchungen*. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 280—89. 1925. Rathenow.) ENSZL.

F. K. Studnička, *Über die Verwendung des Abbeschen Zeichenapparates in Verbindung mit dem Mikroskope zum Zeichnen makroskopischer Gegenstände*. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 324—28. 1925. Brünn, Univ.) ENSZLIN.

W. J. Schmidt, *CBMP von E. Leitz, Wetzlar, ein Polarisationsmikroskop für Biologen.* (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 313—21. 1925. Bonn.) ENSZLIN.

A. Fietz, *Formalin als Fixierungsmittel in der botanischen Mikrotechnik.* II. (I. vgl. Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 39. 193; C. 1923. IV. 813.) Formalin eignet sich zum lokalisierten Fixieren von Milchsäften, Gerbstoffen u. Anthocyanen in Geweben. Gegenüber der $K_2Cr_2O_7$ -Methode bei Gerbstoffen hat es den Vorteil, daß Rkk. mit Fe-Salzen möglich sind u. die Methode einfacher ist. Von den Anthocyanen lassen sich nur solche mit Gerbstoffcharakter fixieren (Tamo-Anthocyane). Die Präparate lassen sich außer in Glycerin auch in Kanadabalsam aufbewahren. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 257—64. 1925. Brünn.) ENSZLIN.

B. Kardasewitsch, *Eine Methode zur Beseitigung der Formalinsedimente (Paraffin) aus mikroskopischen Präparaten.* Die Formalinsedimente in älteren Präparaten lassen sich leicht mit 1—5% ig. Lsgg. von NH_4OH in 97% ig. A. entfernen, welcher mit $HCOH$ unter B. von Hexamethylentetramin reagiert. Letzteres löst sich in W. u. kann durch Auswaschen entfernt werden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 322 bis 324. 1925. Odessa.) ENSZLIN.

R. Berthold, *Methode und Apparate der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen.* Populärer Überblick. (Umschau 29. 912—14. 1925.) BECKER.

Karl Herrmann, *Krystallorientierungsapparat für Röntgenogramme.* Vf. beschreibt einen Justierungsapp., mit dessen Hilfe man einen Krystall in einem Theodolitgoniometer so orientieren u. zentrieren kann, daß er ohne Änderung der Justierung in eine Röntgenkamera gebracht werden kann. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 218—22. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) BECKER-ROSE.

James B. Friauf, *Der Entwurf einer Welle für einen Röntgenspektrographen.* Bei Röntgenspektrographen ist es notwendig, die Welle mit konstanter Winkelgeschwindigkeit zu drehen. Vf. gibt die mathemat. Ableitung einer analyt. Methode, welche die Berechnung des Wellenprofils ermöglicht. (Journ. Opt. Soc. America 11. 289—96. 1925. Pittsburgh, CARNEGIE Inst.) BECKER.

W. Peddie, *Ein Colour-Vision-Spektrometer.* Das durch einen Spalt eintretende weiße Licht passiert, ehe es auf das Prisma fällt, 2 Paare von Halblinsen, die so angebracht sind, daß nach dem Austritt aus dem Prisma drei sich teilweise überdeckende Spektren vorhanden sind, deren Strahlen dann wieder vereinigt werden derart, daß durch Mischen von 3 Grundfarben eine jede gewünschte Farbe erhalten werden kann, in welcher dann der die Austrittsöffnung bildende Schlitz erscheint. Eine nähere Beschreibung des App. ist ohne die Abbildungen nicht möglich. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 302—07. 1925.) BÖTTGER.

M. Katherine Frehafer und Chester L. Snow, *Tabellen und Kurven zur Erleichterung der Berechnung der spektralen Energieverteilung nach der Planckschen Formel.* Vf. erleichtern die Berechnung der Energieverteilung eines „schwarzen Körpers“ bei einer bestimmten Temp. nach der Planckschen Strahlungsformel: $E_\lambda = C_1 \lambda^{-5} / (e^{C_2/\lambda T} - 1)$ unter Zuhilfenahme des Wienschen Gesetzes $\lambda_{\max} \cdot T = \text{const.}$ durch Zusammenstellung von Tabellen u. Kurven, aus denen die Energieverteilung bei jeder beliebigen Temp. zwischen 1000 u. 28000° K. für jede beliebige Wellenlänge des sichtbaren Teiles des Spektrums abzulesen ist. (Department of Commerce, Miscellaneous Publ. of the Bureau of Standards No. 56. 1925. Sep.) JO.

E. Cattelain, *Anwendung von Hydrazinsulfat in der Jodometrie.* Als Titersubstanz in der Jodometrie schlägt Vf. Hydrazinsulfat wegen seiner Reinheit, Beständigkeit auch in wss. Lsgg. u. seiner vollkommenen Oxydierbarkeit durch J_2 vor. $NH_2 \cdot NH_2 + 2J_2 = 4HJ + N_2$. Eine Hydrazinsulfatlsg. wird mit 2 g Natriumacetat u. einem Überschuß von J_2 -Lsg. versetzt. Nach 5 Min. wird das unver-

brauchte J_2 mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 387—91. 1925.)

ENSZLIN.

P. Nyssens, *Eignet sich Phenolphthalein als Indicator bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammoniumphosphormolybdats. Phenolphthalein eignet sich weder zur Titration von NH_3 noch zur Titration von Phosphorsäure. Die Fehler betragen bei Ggw. von NH_3 1,4%, bei Ggw. von P_2O_5 1,7% u. sind beide gleichsinnig. Bei der Titration von phosphormolybdänsaurem NH_3 ergeben sich dagegen sehr geringe Fehler nur 1,3‰, wenn 24 Moll. MoO_3 vorhanden sind. Diese liegen unterhalb der Fehlergrenze bei der Titration.* (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 232—36. 1925. Staatl. analyt. Lab. Gand.)

LASCH.

Domingo Giribaldo, *Ein neuer Ausdruck für die aktuelle Reaktion der Lösungen.* (Biochem. Ztschr. 163. 8—12. 1925. — C. 1925. II. 2007.)

LOHMANN.

O. Wagner, *Über die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Halogen und Schwefel.* Vf. zeigt an der Best. von Cl in Benzaldehyd und von S in Texasöl, daß sich durch Verb. der Makro- u. Mikroanalyse eine rasche Best. mit weitgehender Genauigkeit ermöglicht. Man zersetzt 150—200 mg Substanz in der Cariusbombe, führt das $AgCl$ nach Lsg. mit NH_4OH durch einen Mikrotrichter über Watte in ein Reagenzglas über, füllt vorsichtig h. mit HNO_3 , setzt zur abgekühlten Lsg. 2—3 Tropfen Ae. u. hebert in ein Filtrierröhrchen nach PREGEL. — Bei der S-Best. bringt man das $BaSO_4$ in ein Quarzfilterröhrchen [vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 494; C. 1924. I. 73]. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1068. 1925. Hamburg.)

P. E. Verkade und J. Coops, *Einige Bemerkungen anlässlich einer Abhandlung der Herren Jaeger und von Steinwehr „Über die Festsetzung der Verbrennungswärmen von Normalsubstanzen: JAEGER u. VON STEINWEHR (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 59; C. 1925. I. 992) haben moniert, daß bei der „internationalen“ Festsetzung nur DICKINSONS Wert für die Verbrennungswärme von Benzoesäure berücksichtigt ist, während die Zahl von PTR-FISCHER-WREDE als unrichtig angesehen worden ist. Tatsächlich sind von der „Union internationale“ alle Werte diskutiert worden, doch mußte den Unterss. von DICKINSON ein größeres Gewicht beigelegt werden. Bei Naphthalin differiert der (umgerechnete) deutsche Wert von allen späteren (SWIETOSLAWSKI, DICKINSON) um reichlich 3 Promille. Das Verhältnis zwischen den Verbrennungswärmen von Benzoesäure u. Naphthalin ist bei WREDES Messungen rund 2 Promille höher als bei späteren Präzisionsmessungen. Man konnte also entweder aus allen vorhandenen Messungen durch Beilegung verschiedenen Gewichts einen wahrscheinlichsten Wert ableiten oder denjenigen von DICKINSON für den der Wahrheit am nächsten kommenden erklären. Das hat die Kommission in ihrer provisor. Entscheidung vorgezogen. Neue genaue absol. Bestst. sind sehr erwünscht. Auch nach den Beschlüssen der Union publizierte Daten haben die Daten von DICKINSON bestätigt, also die Unrichtigkeit der auf der Eichung durch die PTR basierenden Messungen von WREDE dargetan. Weder die Eichung war fehlerfrei, noch die Benzoesäure ganz rein, doch haben sich die Fehler z. T. kompensiert.* (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 123—28. Rotterdam, Handels-hochsch.)

W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

E. Schulek, *Über die Bestimmung der Hypojodite und Jodate, der Hypobromite und Bromate, der Jodate und Bromate nebeneinander.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 66. 165; C. 1925. II. 1702.) Zur Best. der Jodate u. Hypojodite nebeneinander versetzt man einen abgemessenen Teil der zu untersuchenden Fl. mit überschüssiger 5%ig. Phenollsg. u. sättigt mit CO_2 . Alsdann wird die Lsg. von KJ hinzugefügt, mit 10%ig. H_2SO_4 angesäuert u. das ausgeschiedene J mit $Na_2S_2O_3$ titriert, wobei 1 cem 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. 0,002915 g JO_3 -Ion entspricht. Dann wird in einem

gleichen Anteil der fraglichen Fl. der Gesamtgehalt an JO_3^- u. JO^- -Ion bestimmt. Die Differenz gibt dann die Menge des vorhandenen JO^- -Ions. Ganz entsprechend ist das Verf. zur Best. der *Bromate* neben den *Hypobromiten*; zur Entfernung des OH^- -Ions kann hier 5%ig. HCl benutzt werden. 1 cem 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. entspricht 0,002132 g BrO_3^- -Ion bzw. 0,004796 g BrO^- -Ion. — Um *Jodate* neben *Bromaten* zu bestimmen, löst man eine gewogene Menge des Salzgemenges in 50 cem W., versetzt mit der gesätt. Lsg. von SO_2 u. koacht etwa 10 Min. lang, wobei die *Jodate* u. *Bromate* zu *Jodiden* u. *Bromiden* reduziert werden u. das überschüssige SO_2 vertrieben wird. Die abgekühlte Fl. wird mit n.- NaOH neutralisiert, worauf J^- u. Br^- -Ion nach dem früher (l. c.) angegebenen Verf. nebeneinander bestimmt werden. In einer 2. Probe des Salzgemenges werden *Jodat* u. *Bromat* jodometr. gemeinsam bestimmt. Aus der Differenz beider Bestst. kann der Bromatgehalt berechnet werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 142—47. 1925. Budapest, Univ.)

BÖTTGER.

Friedrich L. Hahn und **Gustav Jaeger**, *Eine höchst empfindliche und durchaus spezifische Reaktion auf Nitrat*. (Vgl. Festschr. Physikal. Ver., Frankfurt a/M. 1924; C. 1925. II. 75.) Nitrate kann man nachweisen, indem man sie in wss. Lsg. durch metall. Pb bei Ggw. von Pb -Salzen reduziert u. das entstandene Nitrit mit Diazoreagens prüft. (Vgl. Chem.-Ztg. 46. 862 [1922].) Die Empfindlichkeit geht bis 0,05 mg/l, übertrifft also nur wenig die Diphenylaminrk., weil nicht alles NO_3^- zu NO_2^- reduziert wird u. zwar wird bei abnehmender Konz. an NO_3^- ein immer kleinerer Bruchteil zu NO_2^- reduziert. Die Rk. ist durchaus spezif. u. viel zuverlässiger als die Diphenylaminrk. NH_4 -Salze, freie Säuren u. manche Schwermetallsalze können die Rk. verhindern. Auf Grund dieser Rk. wird eine colorimetr. Methode zur quantitativen Best. von NO_3^- in Trinkwässern angegeben; ferner eine Vorschrift zur Darst. eines haltbaren Diazoreagens in Lsg. u. in fester Form. NO_3^- ist noch in einer Verd. $\frac{1}{107}$ u. einer Menge von 0,1 $\mu\text{-g}$ u. weniger nachweisbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2335—40. 1925.)

LASCH.

Friedrich L. Hahn, *Widersprüche und Irrtümer in der analytischen Chemie*. VI. **Gustav Jaeger**, *Die Eisen-(II)-sulfat-Probe auf Nitrat und Nitrit und die Diphenylaminreaktion*. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1854; C. 1925. I. 132.) Bei der bekannten Rk. auf NO_3^- mit Eisen-(II)-Sulfat muß die zu untersuchende Probe zuerst mit starker Fe -Lsg. gemischt u. dann mit konz. H_2SO_4 unterschichtet werden. Umgekehrte Reihenfolge des Zusatzes setzt die Empfindlichkeit stark herab, weil die W.-entziehende Kraft der H_2SO_4 geschwächt wird. Empfindlichkeit 0,1 mg KNO_3 /cem. — Bei Prüfung auf NO_3^- wird 1 Tropfen Eisen-(II)-sulfatlsg. mit der Probe vermischt (nicht überschichten). Empfindlichkeit 10 mg NaNO_2 /l. — Mit *Diphenylamin* kann man noch 0,1 $\mu\text{-g}$ KNO_3 in cem erkennen, doch ist die Probe sehr von der Beschaffenheit der konz. H_2SO_4 abhängig. Besonders reduzierende Stoffe setzen die Empfindlichkeit herab. Ein Körnchen Diphenylamin übergießt man mit ein paar Tropfen W. u. einigen cem konz. H_2SO_4 . Abkühlen. Die zu untersuchende Lsg. versetzt man mit dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 (bei Abwesenheit von Chloriden 1 Tropfen HCl) u. unterschichtet mit der Diphenylaminlsg. B. einer blauen Zone. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2340—43. 1925. Frankfurt a/M., Chem. Inst. d. Univ.)

LASCH.

Lad. Ekkert, *Noch eine Farbenreaktion der salpetrigen Säure und der Salpetersäure*. Mit *Resorcin*-Salzsäure läßt sich Nitrit von Nitrat unterscheiden. Nitrit färbt sich sofort, Nitrat nur allmählich, schneller beim Erwärmen, gelb, dann braunrot bis dunkel maulbeerrot. Mit NaOH tritt Umschlag in Grün ein. Aceton färbt sich mit der grünen Fl. violettrot, Äthylacetat ziegelrot, beim Verd. mit W. wird die Lsg. violett. Die Lsgg. zeigen feurigrote Fluorescenz. Bei anderen oxydierenden Mitteln wird die saure Fl. sofort grün oder rotbraun; mit Lauge tritt

Umschlag in Braun ein. Aceton und Äthylacetat bleiben ungefärbt. (Pharm. Zentralhalle **66**. 733—34. 1925. Budapest, Univ.) JUNG.

G. Heyne, *Über die Bestimmung kleiner Verunreinigungen in Argon und Stickstoff*. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1099—1101. 1925. — C. 1925. II. 2008.) JUNG.

Witalius Chlopin und **A. Lukašuk**, *Ein neuer einfacher Apparat zur quantitativen Bestimmung von Helium in natürlichen Gasgemischen und Mineralien*. (Vgl. MC LENNAN, Journ. Chem. Soc. London **117**. 923; C. 1920. IV. 673.) Vf. vereinfachten das Verf. zur Best. von He dadurch, daß sie die Menge des zur Analyse benötigten Gasgemisches von mehreren Litern bis auf die Menge von 100—200 ccm herabsetzten. — Der von ihnen konstruierte App. (vgl. Abbildung u. Beschreibung im Original) besteht im wesentlichen aus 2 Teilen: Der erste dient zum Nachweis von He u. ist der etwas modifizierte Demonstrationsapp. von ANTROPROW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2135; C. 1924. I. 389); der zweite Teil dient zur Best. des He-Gehalts u. besteht aus einem abgeänderten Vakuummeter von MC LEOD (Philos. Magazine [4] **48**. 110). — Die ganze Analyse nimmt $3\frac{1}{2}$ —4 Stdn. in Anspruch; der App. gestattet noch eine He-Best. in einem Gasgemisch, das nur 0,0005 Vol.-% He enthält, unter Verwendung von 200 ccm als Ausgangsmenge. — Derselbe App. kann auch zur He-Best. in Mineralien verwendet werden; er ermöglicht die He-Best. in einzelnen gut ausgebildeten Krystallen. (Vorl. Mitt. Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences de Russie **1924**. 121—124. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2392—96. 1925. St. Petersburg-Leningrad, Inst. f. Radium-Forschung d. Russ. Ak. d. Wiss.) BUSCH.

J. Meyerfeld, *Ammoniumoxalat, ein Reagens zur Unterscheidung von Kalium- und Natriumsalzen*. Beim Zusatz der konz. Lsg. eines Na-Salzes, am besten von NaCl, zu der bei Zimmertemp. gesätt. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ fällt das in W. wenig u. in der gesätt. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ noch weniger l. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ als weißes krystallin. Pulver, während auf Zusatz eines K-Salzes keine Fällung stattfindet, da $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ll. ist. (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 150—51. 1925.) BÖTTGER.

L. Fernandes, *Eine empfindliche Spezialreaktion des Cers*. Behandelt man die Lsg. eines Cersalzes mit Brenzcatechin u. dann mit NH_3 , so fällt in Ggw. größerer Mengen Cers ein violetter Nd. aus. Bei kleinen Mengen Cers färbt sich die Fl. intensiv violett, ohne daß ein Nd. entsteht. Um einer Oxydation des Brenzcatechins vorzubeugen, die wegen ihrer Färbung zu Irrtümern Anlaß geben könnte, empfiehlt Vf. Zusatz von etwas Na-Thiosulfat zu der zu untersuchenden Lsg. Sind in der zu untersuchenden Lsg. nur Metalle der seltenen Erden vorhanden, so wird die Rk. nicht gestört. Andere Elemente jedoch, die mit Brenzcatechin gefärbte Doppelsalze geben, müssen vorher entfernt werden. Mittels der Rk. kann das Cer noch in einer Verd. von 1:1000000 nachgewiesen werden. (Gazz. chim. ital. **55**. 616—18. 1925. Florenz.) GOTTFRIED.

Oscar Collenberg und **Karl Sandved**, *Die elektrometrische Bestimmung von Eisen mit Bromat*. Vf. arbeiten eine elektrometr. Fe-Best. mit Bromat aus. Das Ferrisalz wird in der Hitze mit SnCl_2 in geringem Überschuß red., mit so viel HCl versetzt, daß die Lösung auf 100 ccm 10—20 ccm HCl (D. = 1,19) enthält, u. dann bei einem Endvol. von ca. 100 ccm mit KBrO_3 titriert. Zwecks besserer Potentialeinstellung wird vor der Titration 5 ccm einer 6% CoCl_2 -Lsg. zugegeben. Der Bromatverbrauch zwischen den beiden Umschlagpunkten gibt die zur Oxydation des Ferrosalzes notwendige KBrO_3 -Menge. Das Umschlagpotential der Fe-Lsg. ist von den Versuchsbedingungen unabhängig u. beträgt (gegen die n-Kalomelektrode gemessen) 670 Millivolt, während dagegen dasjenige der Sn-Lsg. sich mit der HCl-Konz. verändert, u. bei einem HCl-Gehalt von 10, 15, 20, 25 ccm HCl auf 100 ccm, 180, 160, 145 bezw. 120 Millivolt beträgt. Diese Arbeitsweise eignet sich sehr gut für Titrierung nach der Methode des gegengeschalteten Umschlagpotentials. Auch

das Verf. mit bimetal. Elektrodensystem liefert gute Resultate. Die Abweichungen von den theoret. Werten betragen im allgemeinen nicht mehr als 0,25%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 191—202. 1925. Drontheim, Techn. Hochsch. Lund, Univ.) ULMANN.

—, *Analyse der Zinkerze. Standardierung.* Vorschrift der von der „L'Association belge de Standardisation“ angenommenen Standardmethode zur Zn-Best. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique **4**. 323—33. 1925.) JUNG.

Ludwig Moser und Wladimir Maxymowicz, *Zur Bestimmung des Nickels als Nickeldioxyd.* Die Angabe von VAUBEL (Ztschr. f. anal. Ch. **65**. 65 [1924] u. Chem.-Ztg. **46**. 978; C. **1923**. III. 295), daß Ni beim Abrauchen mit HNO_3 u. ungefähr $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen im Luftbad auf 280—330° in NiO , übergeht, ist unzutreffend. Diesbezügliche Verss. ergaben, daß in dem tiefschwarzen Trockenrückstand nur sehr geringe Mengen eines Oxyds enthalten sind, welches an O reicher ist als NiO . (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 140—42. 1925. Wien, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

Georg Spacu, *Eine neue Methode zur Trennung des Eisens von Quecksilber.* (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 147—50. 1925. — C. **1925**. II. 2283.) BÖTTGER.

Harold Simmons Booth und Nora E. Schreiber, *Die Bestimmung von Spuren von Quecksilber. I. Die Empfindlichkeit der qualitativen Quecksilbernachweise. Eine neue Methode zum Nachweis von Quecksilber mit einer Empfindlichkeit von 1 : 1 Milliarde.* Vf. prüfen die Empfindlichkeit der qualitativen Nachweise von Hg: der colorimetr. Nachweise mit H_2S , SnCl_2 , KJ, NH_4CNS , Ammoniumthioacetat, C_2H_2 , Phenylthiohydantoin säure, Diphenylcarbazid, Anilin, Gerbsäure, MAYERS Reagens für Alkaloide; der mkr. Nachweise mit KJ, Diphenylamin, Co-Rhodanid, Cupromercurijodid, Diphenylcarbazid u. der Gegenprobe von NESSLERS Reagens u. der Amalgamierungsprobe mit Cu. Die meisten dieser Proben versagten bei einer größeren Verdünnung als 5 mg Hg pro Liter. Die größte Empfindlichkeit erzielen Vf. mit einer von ihnen ausgearbeiteten elektrolyt. Probe. Als Kathode dient ein fein polierter, mit einer Spitze versehener am Mk. befestigter Cu-Draht, von dem nur die Spitze den zu untersuchenden Tropfen der Lsg. berührt, als Anode dient ein ebenfalls am Mk. befestigter Pt-Draht, der in den Tropfen taucht. Ein Strom von 1,3 bis 1,5 Milliamp. u. 1,5—2 V wird durch den Tropfen geschickt. Bei nicht zu großer Verdünnung ist schon nach 2—3 Min. die Amalgamierung des Cu u. Mk. sichtbar. Nach dieser Methode kann das Hg in einem Tropfen einer Hg-Salzlsg. nachgewiesen werden, die 0,5 mg Hg im Liter enthält. Die Empfindlichkeit kann um das 1000-fache vergrößert werden, indem 25—50 cem der zu untersuchenden Lsg. im Vakuum-exsikkator über H_2SO_4 zu einigen Tropfen eingengt werden. Der Rückstand wird mit einem Tropfen HNO_3 befeuchtet, sorgsam umgerührt, um das ganze Hg-Salz in dem Tropfen zu sammeln, u. Mk. gebracht u., wie oben beschrieben, geprüft. Nach dieser Methode wird eine Empfindlichkeit von 1 Teil in 1 Milliarde erreicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2625—29. 1925. Cleveland [Oh.] Western Reserve Univ.) JOSEPHY.

Willy Hartmann, *Die Bestimmung des Molybdäns als Molybdänsture nach vorausgegangener Fällung als Molybdäntrisulfid.* Vf. gibt genaue Vorschriften zur Analyse von Mo-Erzen unter Berücksichtigung eines Gehaltes derselben an Zn u. V, der häufig übersehen wird. Eine auszugsweise Wiedergabe der Einzelheiten des mitgeteilten Verf. ist nicht möglich. (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 152—55. 1925. Wiesbaden, FRESENIUS-Lab.) BÖTTGER.

Ernst Eckert, *Silber-, Gold- und Platinbestimmung in Anodenschlämmen.* Nach dieser Methode werden 10 g in HNO_3 gel., gekocht, nach dem Absitzen filtriert, das Filtrat mit HCl gefällt u. das AgCl bestimmt. Au u. Pb werden auf trockenem Wege durch Ansieden bestimmt. Die verbleibenden Ag-Körner nach Abstreifen des Bleikönigs werden in HNO_3 gelöst, wobei das gesamte Au u. das meiste Pt

zurückbleibt. Aus der Lsg. wird das Ag mit HCl gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, in eine Bleischale mit einigen Tropfen HCl u. W. gebracht, bei 200° getrocknet u. verschlackt. Die Bleikönige treibt man mit dem obigen Au u. Hauptplatingehalt u. dem dazugehörigen Quartationssilber ab. Diese Körner enthalten alles Au u. Pb. Sie werden in konz. H_2SO_4 gel., geglüht u. gewogen, nach den üblichen Methoden wiederholt mit Ag legiert u. in HNO_3 gel. bis zum konstanten Gewicht des Au. Es werden verschiedene Kontrollanalysen angegeben u. das Verf. für alle Anodenschlämme mit mindestens 1% Ag vorgesehen. (Metall u. Erz 22. 5 5 98. 1925. Berlin.) ENSZLIN.

A. Braly, *Apparat, der gestattet Beschläge zu kondensieren*. Vf. hat einen App. zusammengestellt, durch den geringe Beschläge bei der Lötöhranalyse gesammelt u. dadurch sichtbar gemacht werden können. (Bull. Soc. franç. Minéral. 48. 92 bis 94. 1925.) ENSZLIN.

A. Braly, *Neue Methode zur Auffindung von Zinn in den Mineralien mit Hilfe des Lötöhrs*. Vf. schlägt folgende Arbeitsweise vor: Aus den Sn-haltigen Mineralien wird zuerst durch Totbrennen der S, das As u. Sb in dem im vorst. Ref. beschriebenen Apparat in der Reduktionsflamme ausgetrieben u. bestimmt. Der Rückstand wird mit 3 Vol. Na_2CO_3 u. 1 Vol. Borax gemischt auf Kohle mit der starken Reduktionsflamme behandelt, wobei Zn, Pb u. Bi an den Beschlägen festgestellt werden. Es bildet sich bei Anwesenheit von genügend Pb ein trübes, warzenartiges Metallkorn. Bei Abwesenheit von Pb ist das Korn bei hohem Gehalt an Sn trübe, bei geringem glänzend. Es wird dann durch Zugabe von etwas Pb in das oben erwähnte warzenartige Pb-Sn Korn verwandelt. In diesem ist das Sn angereichert. Dasselbe wird in der Oxydationsflamme verschlackt, wobei sich, je nach der vorhandenen Menge Sn, aufgeblähtes Oxyd, eine feine Kruste oder ein Beschlag von SnO_2 bilden, welche nach den üblichen Methoden weiter untersucht werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 48. 94—98. 1925.) ENSZLIN.

C. Chilowsky und F. Perrin, *Über ein neues Unterscheidungsverfahren zwischen echten und gezüchteten Perlen*. Vff. beschreiben ein Verf., um zwischen echten u. gezüchteten (japan.) Perlen zu unterscheiden; es beruht auf der Tatsache, daß erstere eine konzent. Schalenstruktur, letztere eine aus parallelen, ebenen Krystallblättchen aufgebaute Struktur aufweisen. Der Verlauf eines scharf begrenzten, starken Lichtstrahls erfolgt längs der Einzelschichten, also bei echten Perlen auf der Oberfläche einer Kugelschale, bei künstlichen längs derjenigen eines ebenen Querschnitts der Perle. Die Prüfung erfolgt derart, daß in einen, die Perle durchbohrenden Längskanal ein kleiner, von zwei kleinen Spiegeln beiderseits begrenzter Körper eingeführt wird. Die Spiegel sind jeweils um 45° gegen die Längsachse der Bohrung gestellt u. einander abgewandt, sodaß sie gegenseitig um einen rechten Winkel gegeneinander versetzt sind. Beim Auftreffen eines Lichtstrahls auf einen der beiden Spiegel wird der andre Spiegel hell erleuchtet, falls der Probekörper im Zentrum einer echten Perle sich befindet; in einer künstlichen Perle bleibt der Gegenspiegel in jeder Stellung des Probekörpers gleichmäßig dunkel u. es ist nur die seitliche Ableitung u. der seitliche Austritt des Lichtstrahls längs einer der Schichtebenen bemerkbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 604—05. 1925.) FRBU.

Siegfried Bösch, *Goniometrie auf photographischem Wege*. Beschreibung eines Verf., welches gestattet photograph. Winkelmessungen an einem Krystall vorzunehmen u. zwar derart, daß zugleich mehrere Winkel gemessen werden können. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 77. 89—98. 1925. Leipzig.) ENSZLIN.

Adolf Bär, *Neue Anlegegoniometer zur Messung, Berechnung und Zeichnung der Krystalle*. Beschreibung des Linear-, Flächen-, Lot- u. Libellengoniometers mit zahlreichen Abbildungen. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 274—331. 1925. Innsbruck, Universität.) ENSZLIN.

Organische Substanzen.

B. M. Margosches und **Erwin Scheinost**, *Über ein bemerkenswertes Verhalten der Alkalisulfate bei der Kjeldahlisation der Nitraniline*. Im Versuchsteil mitbearbeitet von **Maurycy Frischer**. (Vgl. MARGOSCHES, SCHEINOST u. WOYNAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1850; C. 1925. II. 2217.) Bei der Kjeldahlisation der drei Nitraniline mit H_2SO_4 u. der üblichen Menge (10 g) K_2SO_4 ergab nur das *m*-Nitroanilin den theoret. N-Wert (vgl. MARGOSCHES, KRISTEN u. SCHEINOST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1947; C. 1923. III. 1460). Vorliegende Verss. behandeln die Kjeldahlisation des *o*- u. *p*-Nitranilins mit konz. H_2SO_4 u. Zusätzen von *K*-, *Na*- oder *Li*-Sulfat. Im allgemeinen wurden 0,2 g Nitranilin mit 20 ccm konz. H_2SO_4 u. verschiedenen Mengen Alkalisulfat (oder sonstigen Zusätzen) versetzt, zehn Min. mit kleiner Flamme vorsichtig angewärmt u. hierauf in üblicher Weise mit voller Flamme bis zum Farbloswerden erhitzt. Bei Anwendung größerer Mengen Alkalisulfat (über 25 g) mußte wegen des Schäumens sehr vorsichtig gearbeitet werden. — Mit K_2SO_4 u. Na_2SO_4 wurde nie der theoret. N-Wert (20,30%) erhalten; bei geringeren Zusätzen Alkalisulfat (bis zu 10 g) betrug der N-Wert im Durchschnitt 10–12%, bei größeren Zusätzen (25–40 g) bis 16 oder 18%. Die erhaltenen Werte variieren stark (graph. Darst. im Original). Mit Li_2SO_4 wurden ebenfalls viel zu geringe Werte (11–14%) erhalten. *Borax* (wasserfrei oder kristallisiert) in Zusätzen von 5–40 g ergab im Durchschnitt 10–13% N statt der berechneten 20,30%. — Das für *o*-Nitranilin festgestellte Verh. gilt auch für *o*-Nitroacetanilid, welches etwas geringere N-Werte (8–9%) als *o*-Nitranilin ergab; für *p*-Nitroacetanilid wurde eine solche Analogie mit *p*-Nitranilin nicht gefunden. — Die angewandte Säuremenge spielt (bei konstanter Alkalisulfatmenge) keine Rolle bei der Kjeldahlisation des *o*-Nitranilins; entscheidend ist nur das Verhältnis der angewandten Substanzmenge zu der Menge des Alkalisulfatzusatzes. — Zusatz von Quecksilberoxyd zum K_2SO_4 (bei *p*-Nitranilin) verursacht N-Verluste. Brauchbare N-Werte wurden dagegen beim *p*-Nitranilin bei Anwendung von 22,5 g K_2SO_4 u. 1,0–0,5 g CuO erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2233–37. 1925. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) ZAN.

H. F. Liddell, *Analyse eines Gemisches von Anilin und Toluidinen*. Vf. gibt eine Titrationsmethode für Gemische von *Anilin* u. *Toluidin* an, da die Methoden von REINHARDT (Chem.-Ztg. 1893. 413) u. von SCHAPOSCHNIKOFF u. SACHNOWSKY (Synthetic Dyestuffs S. 308) nur für reine u. vollkommen trockene Gemische brauchbare Werte liefern. — 50 ccm des Gemisches werden angesäuert u. mit $\frac{1}{2}$ -n. $NaNO_2$ (Temp. unter 5°) titriert. Dann werden 25 ccm derselben Lsg. mit 20–30 ccm 45%ig. HBr gemischt u. mit einer Lsg. von 33,4 g KBr im Liter bis zur gelben Färbung titriert. Aus den Titrationszahlen berechnet man:

$$g \text{ Anilin } l = 0,58125 b - 2,6957 a; \quad g \text{ Toluidin } l = 4,6522 a - 0,66875 b$$

$a = g \text{ } NaNO_2$, die für 1 l verbraucht wurden, $b = g \text{ Bromid}$, die für 1 l verbraucht wurden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 506. 1925.) LASCH.

A. W. Browne und **G. B. L. Smith**, *Azidodithiokohlensäure*. II. *Methoden für die Bestimmung des Azidodithiocarbonatradikals, SCS_2N_3* . (I. vgl. BROWNE u. HOEL, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2315; C. 1923. I. 903). Da die *Azidodithiokohlensäure* in trockenem Zustand oder in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. nach $HSCSN_3 = HSCN + S + N_2$ zerfällt, muß die Analyse möglichst rasch ausgeführt werden. Die Säure ist im Dunkeln bei 0° mehrere Stdn. ohne erheblichen Gewichtsverlust haltbar. — Bei der Titration mit carbonatfreier 0,05-n. $NaOH$ u. Methylrot wird infolge Einw. von Feuchtigkeitsspuren oder beginnender Zers. der Säure stets etwas zu wenig Säure gefunden. — Die Best. als *Silbersalz* $AgSCSN_3$ oder als $AgCl$ leidet unter der außerordentlichen Empfindlichkeit des Ag-Salzes gegen Hitze oder Stoß u. seiner Zersetzlichkeit bei gewöhnlicher Temp.;

außerdem läßt sich das Ag-Salz sehr schwer in Lsg. bringen u. in AgCl überführen. — Die Titration mit AgNO_3 -Lsg. nach GAY-LUSSAC gab sehr scharfe Endpunkte; Fehler $-0,32$ bis $-1,24\%$. — Titration nach VOLHARD. Die Säure wird in 125—150 cem W. gel.; einige Tropfen HNO_3 zugefügt u. 0,05 n. AgNO_3 Lsg. zugefügt; der Überschuß muß ca. 10 cem betragen. Nach 2 Stdn. wird vom Nd. abfiltriert, Filtrat u. Waschwasser mit 2 cem HNO_3 -haltiger Eisenalaunlsg. versetzt u. mit Ammoniumrhodanidlsg. bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Fehler: $+0,08$; $-0,06$; $-0,36$; $-0,15$; $-0,06$; $-0,68\%$. — Man kann auch titrieren, ohne das Silberazidodithiocarbonat zu entfernen, erhält aber meist niedrigere Resultate, weil das Salz in W. leichter l. ist als AgCNS . — Die Löslichkeit von AgSCNS_3 in W. bei 25° wurde nach der Leitfähigkeitsmethode zu $2,2 \cdot 10^{-4}$ g-Äquivalente pro l gefunden. — Die bei der Einw. von Jod auf Azidodithiocarbonate eintretende Ausfällung von Azidokohlenstoffdisulfid, $(\text{SCSN}_3)_2$, läßt sich ebenfalls maßanalyt. verwerten, wenn man die Hydrolyse des nascierenden SCSN_3 -Radikals durch Zusatz von Weinsäure verhindert u. statt wss. Jod-Jodkaliumlsg. alkoh. Jodlsg. anwendet. Best. des Endpunkts mit Stärke. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2698—2702. 1925. Ithaca [N. Y.] CORNELL Univ.) OSTERTAG.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Myra M. Sampson, *Bedingungen für den Wert der Macallumschen mikrochemischen Prüfung auf Calcium*. Nach MACALLUM (Ergebn. d. Physiol. 7. 611 [1908]) bildet Purpurin mit Ca eine rötlichpurpurne Verb., womit man die Lokalisation des Ca in Pflanzen- u. Tierzellen ermitteln kann. Nach den Unterss. des Vfs. ist diese Prüfung nur dann zuverlässig, wenn das Medium, aus dem die Zellen entnommen oder in dem sie abgetötet werden, alkal. Rk. besitzt. (Science 62. 400 bis 401. 1925. SMITH-Coll.) SPIEGEL.

Karl Myrbäck, *Zur Methodik der Calcium- und Phosphorbestimmung in kleinen Blutmengen*. Die Ca-Best. erfolgte nach KRAMER u. TISDALL (Journ. Biol. Chem. 47. 475; C. 1921. IV. 895) u. DE WAARD (Biochem. Ztschr. 97. 176; C. 1919. IV. 1032) u. lieferte übereinstimmende Werte bei Verwendung von 0,5—3 cem neutraler Ca-Salzlsg. Schweineserum u. Rattenblut. Bei der nach EMBDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 138; C. 1921. IV. 1031) ausgeführten PO_4 -Best. wurden zu etwa 10 cem der zu untersuchenden Lsg., 3 cem der Embdenschen Reagensmischung gesetzt u. nach einer Stde. filtriert, bei sehr kleinen P-Mengen muß etwas länger gewartet werden. Der Nd. wird in den Pregelschen Filterröhrchen auf Asbest filtriert, mit eiskaltem W. gewaschen, bei 100° getrocknet u. gewogen. 0,02—0,5 mg P ließen sich genau bestimmen. Für Serienbest. wird die mit dem Embdenschen Reagens erhaltene Fällung im Zentrifugenglas 3mal mit 15 cem 1% NaNO_3 gewaschen, mit 0,0916 n.-NaOH gelöst, gegen Phenolphthalein mit 0,0272 n.-HCl titriert, 2 cem HCl im Überschuß zugesetzt, CO_2 weggekocht u. mit der Lauge fertig titriert. Entspräche der Nd. der Zus. $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_3\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, könnte man erwarten, daß zur Neutralisation 23 Äquivalente erforderlich sind. Tatsächlich werden aber nur 19—20 Äquivalente verbraucht. Zur Best. des Total-P im Blut kann jede genaue Mikromethode angewandt werden, z. B. die von LIEB (PREGL, Mikroanalyse, S. 151). Zur Best. des anorgan. P muß das Blut zuerst enteiweißt werden, am besten mit der Schenkschen Lsg., wobei kein PO_4 aus der organischen Bindung frei wird. (Zeitschr. f. physiol. Ch. 148. 197—206. 1925.) GUGGENHEIM.

J. Frejka und **K. Věstečka**, *Untersuchungen über die Bestimmung der Milchsäure. Die Mikrobestimmung im Blute*. Die bisher vorgeschlagenen Methoden wurden in der Weise nachgeprüft, daß nach ihnen zunächst Best. in dem vorliegenden Material, dann in demselben nach Zusatz einer bekannten Menge Milchsäure ausgeführt wurden. Im folgenden sind die Unterschiede zwischen beiden

Best. in % des Zusatzes angegeben: 1. Gravimetr. Methode (als Zn-Salz) gab bei Blut 83—84%, bei Bouillon 88—90%; da das Lactat aber ca. 14% Verunreinigungen enthielt, erniedrigen sich diese Werte entsprechend; Vers., die Ergebnisse durch Anwendung anderer Salze, z. B. von Ni, zu verbessern, schlugen fehl. Die Ggw. von β -Oxybuttersäure macht die Ergebnisse unsicher. — 2. Polarimetr. Methode von YOSHIKAWA gab bei Harn 99—100%, bei Leberextrakt 91—94%, kann aber im allgemeinen für physiol. Material, in dem sich auch sonstige opt.-akt. Stoffe befinden, nicht verwendet werden. — 3. Verf. von MEISSNER gab für Bouillon 93 bis 96%, Blut 95—100%, Harn 98—104%, für reine Milchsäurelg. 80—92%, in Ggw. von Ameisensäure stiegen die Ergebnisse auf 108—124%. — 4. Colorimetr. Verf. von POLONOVSKY gab 90—97%, wird als Schnellmethode für orientierende Verf. empfohlen. — 5. Verf. von FÜRTH-CHARNASS gab bei reiner Milchsäure 86—92% bezw. 96—102%, je nachdem der theoret. Koeffizient 0,0045 oder der empir. 0,0050 zugrunde gelegt wird. Dieselbe Methode in einer von Vff. vorgeschlagenen Modifikation unter Verwendung von $\frac{1}{50}$ -n. KMnO_4 -Lsg. gab 95—98%, die Modifikation von SCHMIDT-OPPENHEIMER 97—100%, dieselbe Methode für Bouillon bei Extraktion mit Ä. 95—96%, mit Amylalkohol 89—95%. Best. in Ggw. von β -Oxybuttersäure nach MONDSCHNEIN ergab 93—96%, Best. in Harn nach DAPPER 87 bis 88%, nach ISHIIHARA 93—96%. Der die Milchsäure enthaltende Extrakt ist stets verunreinigt durch eine kleine Menge Ä., durch Aldehyde, Ketone u. andere Spaltprodd. des Ä., die SO_2 oder J binden können. — 6. Das Verf. von BELLET gab für Blut 97,3—98,9%, für Bouillon 98,4%. Vff. haben sie für die Anwendung auf Harn modifiziert. Man fällt den Harn mittels Phosphorwolframsäure, beseitigt deren Überschuß durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. den Überschuß von diesem durch Na_2SO_4 , säuert das konz. Filtrat mit H_3PO_4 an u. extrahiert nach Zusatz von trockenem Na_2SO_4 mit Ä. u. verfährt weiter nach BELLET; so wurden 96,9—98% des wirklichen Gehaltes an Milchsäure gefunden. — 9. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde eine Mikromethode ausgearbeitet, die bei 1 mg reiner Milchsäure 97,3—102%, im Blute 96—101% finden ließ. 10 ccm Blut, mit 10 ccm W. verd., werden mit 8 ccm frisch bereitetem Hg-Nitrat versetzt, nach 5 Min. abgesaugt, aus Filtrat + Waschw. der Überschuß von Hg mit KOH gefällt, das neue Filtrat mit HCl neutralisiert, nochmals filtriert, auf Wasserbad verdampft; nach Zusatz von 1,5 ccm H_4PO_4 sättigt man mit wasserfreiem Na_2SO_4 , verreibt mit Sand u. extrahiert mit einer gewogenen Menge Ä. 2 Stdn. Ein gewogener Teil des Extraktes wird in Ggw. einer kleinen Menge NH_3 verdampft, mit W. auf 50 ccm verd., u. nach Abdest. von ca. 30 ccm W. wird der Rest mit H_2SO_4 angesäuert u. darin die Milchsäure nach BELLET durch Oxydation mit $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 -Lsg. in einem vereinfachten App. (Abb. im Original) bestimmt. Man kann mit der Blutmenge bis auf 5 ccm heruntergehen. (Publ. de la Faculté des Scie. de l'Univ. Masaryk. 1925. 23 Seiten. Brno.) SPIEGEL.

L. Lorber, *Eine einfache Mikromethode zur Blutzuckerbestimmung. Bemerkung zu der Arbeit von E. Komm.* Die Modifikation der Mikromethode zur Blutzuckerbest. des Vf. durch KOMM (vgl. S. 184) verkürzt zwar das Verf., aber die Resultate leiden darunter an Genauigkeit. (Münch. med. Wchschr. 72. 1921. 1925. Pest, Zentrallaboratorium des Krankenhauses der jüd. Gemeinde.) HÜCKEL.

Fernand Wyss, *Biochemische Bestimmung des Insulins.* Insulin hindert die Oxydation von Glucose zu Milchsäure durch H_2O_2 sowie diejenige der Phenole außer den polyvalenten mit 2OH in 1,2-Stellung durch dasselbe Mittel, ferner die B. von Acetonkörpern aus Aminosäuren sowohl als aus β -Oxybuttersäure. Nur eine dieser Wrkgg., die Schutzwrk. für die Phenole, eignet sich durch fast völligen Ausfall von Irrtümern, Einfachheit der Rk. u. Schnelligkeit der Best. für die Praxis. Der Grad dieser Schutzwrk. hängt von der Menge des vorhandenen Insulins ab. Von einer titrierten Insulinlg. mit 10 klin. Einheiten in 1 ccm wurde 1 ccm in 19 ccm

W. mit $p_H = 7,5$ verteilt, je 1 cem der so erhaltenen Lsg. mit 1 cem frisch bereiteter 0,2%ig. Resorcinlsg. u. wachsenden Mengen H_2O_2 -Lsg. versetzt, sämtliche Proben mit W. von $p_H = 7,5$ auf je 5 cem aufgefüllt u. 20 Min. in sd. W. gestellt. Es ergab sich, daß 1 cem H_2O_2 -Lsg. (= 24 cem $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg.) $\frac{1}{4}$ Einheit Insulin neutralisiert. Zur Best. des Insulins bieten sich danach 2 Wege: 1. Unveränderliche Konz. u. Menge des Resorcins, Menge des H_2O_2 , Temp., p_H u. Reaktionszeit bei wechselnder Konz. von Insulin. — 2. Bei gleichbleibender Menge von Insulin wechselnde Mengen von H_2O_2 . — Die Neutralisation des Insulins gibt sich durch Auftreten brauner Färbung zu erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 327—28. 1925.)

SPIEGEL.

Julius Kiss, *Die Vereinfachung der Luesreaktionen. I. Darstellung der Antigene für die Wassermansche Reaktion.* Die Antigenwrkg. der Organextrakte ist durch Stoffe von bekannter chem. Konst. bedingt. Die eigentlichen Träger der Spezifität enthalten ausnahmslos das Radikal der *Oleinsäure*; der wirksamste ist das *sekundäre Lecithin*, das Diaminophosphatid, das nach Ausziehen von Herzmuskelpulver mit A. aus dem Rückstand durch A. ausgezogen wird. *Triolein* ist dagegen für sich nur ein schwaches Antigen. Fremde Zusätze können in geeigneten Gaben die Antigenwrkg. erhöhen. Dies gilt besonders von *Cholesterin*, das für sich ohne spezif. Antigeneigenschaften ist. Auch mit Oleinsäure u. deren Alkalisalzen gibt sekundäres Lecithin sehr wirksame Antigene. Ein für serolog. Zwecke brauchbares Lecithinpräparat vermag in relativ geringen Mengen als wirksames Schutzkolloid für Cholesterin aufzutreten, es kann daher die Brauchbarkeit von Lecithinpräparaten auf Grund einer kolloidchem. Titration ermittelt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 466—86. 1925.)

SPIEGEL.

Julius Kiss, *Die Vereinfachung der Luesreaktionen. II. Die einfachste Methode der Präzipitationsreaktion.* (I. vgl. vorst. Ref.) Das *sekundäre Lecithin* hat sich als die einzige Substanz erwiesen, welche bei entsprechender Versuchsanordnung eine für Lues charakterist. Präzipitation erleidet. Es findet sich in allen präzipitierten Extrakten. Für die Lecithinausflockung sind die Grundsätze der physikal. Chemie anwendbar. Die einfachste u. zuverlässigste Methode der Präzipitationsrk. wird ausgeführt mit einem Lecithinisol, das ohne fremde Zusätze mittels konz. NaCl-Lsg. als Verdünnungslf. hergestellt ist u. den eben geeigneten, nicht allzu feinen Dispersitätsgrad besitzt. Fremde Zusätze, besonders *Cholesterin*, vermögen zwar die Ausflockungsbereitschaft des Lecithins zu steigern, nicht aber die Spezifität, u. können daher zu Versuchsfehlern Anlaß geben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 487—510. 1925. Budapest, Städt. St. JOHANN-Krankenh.) Sp.

Tosbio Masuda, *Die Bestimmung des Ergotamin-Ergotoxintiters des Mutterkorns am Froschgefäßpräparat.* Die adrenalinantagonist. Wrkg. von *Ergotamin* u. *Ergotoxin* wurde zu ihrer Best. in Secalepräparaten verwertet. Nach der ersten Anordnung wird in einer Reihe von Froschgefäßpräparaten diejenige Konz. des Mutterkornpräparates ermittelt, die nach 1-stündlicher Durchströmung die Adrenalinempfindlichkeit auf $\frac{1}{10}$ herabgesetzt. Nach der zweiten (nur bei großen Fröschen anwendbar), wird das eine Bein mit einem Präparat bekannten, das andere mit dem unbekanntem Gehalts durchströmt, u. durch wiederholte Adrenalingaben festgestellt, in welchem Bein die adrenalinantagonist. Wrkg. überwiegt. Nach diesen Verf. können Konz.-Unterschiede von etwa 30% gefunden werden. 8-tägiges Stehen eines wss. Infuses setzt die Wirksamkeit auf etwa die Hälfte herab. Mit saurem u. alkal. W., sowie mit A. hergestellte Auszüge hatten dieselbe Wrkg. wie die mit dest. W. hergestellten. (Biochem. Ztschr. 163. 27—35. 1925.)

LOHMANN.

Joachim Mahn und **Marc Reineit**, *Pharmakologische Auswertung des Ergotamingehaltes der Mutterkornpräparate des Handels.* Nach dem im vorst. Ref. be-

schriebenen Verf. wurden Secalepräparate des Handels auf ihren Gehalt an *Ergotamin* u. *Ergotoxin* untersucht. 1 cem Secacornin (GRENZACH) entsprach einer Wrkg. von etwa 0,054 mg Ergotamintartrat, Ergotitrin (KAHLBAUM) 0,0037 mg, Secalysat (BÜRGER) 0,54 mg, Clavipurin (GEHE) 0,6 mg, Cornuticum ergoticum Bombelon (FINZELBERG) 0,075 mg. — Ergotaminarme Secalepräparate können, gegebenenfalls trotz guter Histaminwrkg. auf den Uterus, nicht als vollwertige Secalepräparate angesehen werden. (Biochem. Ztschr. 163. 36—40. 1925. Freiburg i. Br., Pharmakolog. Inst.)

LOHMANN.

L. W. Rowe, *Die biologische Prüfung von Aconitum*. Die Prüfung von Aconitumpräparaten durch Ermittlung der für Meerschweinchen tödlichen Dosis läßt sich bei Anwendung intraperitonealer Injektion durch Prüfung an weißen Mäusen ersetzen. Von Meerschweinchen sind für jede Prüfung durchschnittlich 11,5 Tiere erforderlich, von Mäusen 14, die Ergebnisse sind bei der Mäusemethode eher sicherer. Das Verhältnis der tödlichen Gaben beim Meerschweinchen- u. Mäuse-test ist durchschnittlich 1:6,25. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 968—70. 1925. Detroit [Mich.], Labb. of PARKE, DAVIS & Co.)

SPIEGEL.

Johann Gottfried Thieme, Sroenie, Java, *Vorrichtung zur selbsttätigen Aufzeichnung maßanalytisch zu verfolgender Vorgänge*, wobei die in Wechselwrkg. kommenden Fl. ganz oder im Verhältnis ihrer Anteile mittels selbsttätig wirkender, mechan. angetriebener Vorr. ununterbrochen miteinander gemischt u. diese Mischung mittels einer Schreibvorr. einem mit bekannter Geschwindigkeit bewegten Registrierstreifen zur Erzielung einer Spur oder Punktreihe zugeführt werden, dad. gek., daß die Schreibvorr. eine Eigenbewegung erhält, der entsprechend die Geschwindigkeit oder Stärke des Zufließens der Titerfl. sich ändert, so daß als Ergebnis auf der Schreibfläche eine Kurve erscheint, die sich in 2 Koordinaten auflösen läßt, deren eine ein Maß für das Mischungsverhältnis u. deren andere ein Maß für die verflossene Zeit ist. (D. R. P. 420724 Kl. 42i vom 28. 6. 1923, ausg. 31/10. 1925.) KÜ.

James Darroch, Barrhead b. Glasgow, *Dichtung für Calorimeterzylinder unter Verwendung eines zwischen Deckel und Zylinder angeordneten Ringes*, dad. gek., daß der Ring in einer Nut liegt, die zwischen der unteren Stirnseite des Deckelrandes u. dem oberen Bund bzw. der Außenwandung des Zylinders gebildet wird, u. daß im nicht festgezogenen Zustand des Deckels der Dichtungsring eine der Nut gegenüber unterschiedliche Querschnittsform besitzt, während beim Festziehen des Deckels durch die Überwurfmutter der Dichtungsring eine der Nut entsprechend ähnliche Querschnittsform annimmt, deren Querschnittsflächeninhalt gleich oder kleiner ist als der der Nut. — Die Dichtung wird durch während der Verbrennung entstehende H_2SO_4 nicht beeinträchtigt. (D. R. P. 420528 Kl. 42i vom 16/12. 1923, ausg. 24. 10. 1925.)

KÜHLING.

Iwan Arbatsky, Berlin, *Heizwertprüfer mit Benutzung eines Sauerstoffüberträgers*, bei welchem der den zu prüfenden Brennstoff u. den Sauerstoffträger aufnehmende Tiegel in einem Ofen erhitzt wird, 1. dad. gek., daß der Tiegel an der Einfüllöffnung einen dünnwandigen u. die Sauerstoffträger in dünner Schicht einschließenden Teil besitzt, z. B. einen mit Abstand eingesetzten Deckel, u. an seinem unteren, mit Brennstoff gefüllten Teil von einem Wärmeschutzkörper umgeben ist. — 2. dad. gek., daß der innerhalb des z. B. elektr. geheizten Ofens liegende Wärmeschutzkörper gegenüber der Tiegelwandung einen abgeschlossenen Luftraum einschließt. — Zur Erzielung einer von oben nach unten fortschreitenden Erwärmung des Tiegels ist ein selbsttätiges Senken der mit Heizwiderstand ausgestatteten Ofenhaube oder Heben des Tiegels in die Haube mittels Uhrwerkes vorgesehen. (D. R. P. 420527 Kl. 42i vom 9. 9. 1924, ausg. 24. 10. 1925.)

KÜHLING.

Lurgi Apparatebau-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., *Messung des Keimgehalts der Luft*, dad. gek., daß eine bestimmte Luftmenge zwecks Ausscheidung der Schwebeteilchen in bekannter Weise durch ein elektr. Niederschlagsfeld zwischen wenigstens 2 gegenüberliegenden Elektroden durchgeleitet wird u. die Niederschlagsfläche, z. B. Niederschlags Elektrode, für die in dieser Luftmenge befindlichen Schwebekörper sowie Bakterien u. Keime mit einer Nährfl. oder Nährgelatine versehen wird, auf welcher die aufgefangenen Bakterien u. Keime zur Entw. gelangen. — Bei bekannter Wachstumsgeschwindigkeit der in Frage kommenden Bakterienart unter den eingehaltenen Bedingungen läßt sich die absolute Bakterienmenge in der untersuchten Luft feststellen. (D. R. P. 420725 Kl. 421 vom 20/6. 1924, ausg. 30/10. 1925.) KÜHLING.

B. Ambronn, Göttingen, *Vorrichtung zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Bodenluft*, 1. gek. durch in einem beweglichen Kolben angebrachte verschiebbare Öffnungen, welche den Übertritt der auf einer Seite des Kolbens beim Einsaugen angesammelten Bodenluft in den auf der anderen Seite des Kolbens angeordneten Meßraum bewirken. — 2. dad. gek., daß die in den Ansaugerraum hineinreichenden Teile der Kolbenstange mit einer isolierten, elektrisch aufladbaren Belegung versehen sind. — Die „Verseuchung“ des Zerstreustiftes durch Umwandlungserzeugnisse der Emanation wird vermieden. (D. R. P. 419967 Kl. 21g vom 11/9. 1924, ausg. 13/10. 1925.) KÜHLING.

„**Erda**“ A.-G. (Erfinder: **Eduard Lorenser**), Göttingen, *Vorrichtung zur Messung von Radium-Emanationen, vorzugsweise des Emanationsgehaltes der Bodenluft*, dad. gek., daß der mit einem Elektrometer verbundene Ionisationsraum auf einer Seite mit einem beweglichen, luftdicht abschließenden Stempel verschlossen ist u. daß durch Bewegung des Stempels die zu untersuchende Bodenluft angesaugt wird. — Es kann jede Einzelmessung unter denselben physikal. Bedingungen ausgeführt werden. (D. R. P. 420511 Kl. 21g vom 1/7. 1924, ausg. 29/10. 1925.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Theodore Maynz, *Beziehung zwischen einer Dampfkraftanlage und der Wirtschaftlichkeit eines Werks*. Vf. ist der Ansicht, daß Werke, die mit Dampfkraft arbeiten, die größte Wirtschaftlichkeit besitzen. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 851—52. 1925.) ENSZLIN.

Robert M. Keeney, *Typen elektrischer Heizapparate für den industriellen Gebrauch*. (Vgl. S. 747.) Beschreibung der im Gebrauch befindlichen Apparate. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 855—59. 1925.) ENSZLIN.

—, *Neue elektrische Heizvorrichtungen*. Beschreibung der Heizplatten mit Chromnickeldrahtheizkörpern u. der Heizgitter, Gewebe aus Asbestfäden als Kette u. Draht als Schuß, der Firma STRÖHLEIN & Co. G. m. b. H., Düsseldorf 39, Hamburg 24, Stuttgart u. Braunschweig 24. (Chem.-Ztg. 49. 980. 1925.) JUNG.

—, *Elektrischer Badwärmer (Tauchsieder) zur Beheizung von Säurebädern*. Beschreibung des Tauchsieders „Protos“ der Siemens-Elektrowärme-Gesellschaft. (Apparatebau 37. 314—15. 1925.) JUNG.

—, *Flaschenverbrauchszähler „Manoskop“*. Das „JCE-Manoskop“ der Firma J. C. ECKARDT A.-G., Stuttgart-Cannstatt, ist ein Inhaltsmesser mit deutlichem Zifferblatt zum Messen des Verbrauchs hochgespannter Gase. (Chem.-Ztg. 49. 979. 1925.) JUNG.

—, *Almag-Ring-Mühle*. Bei der „Almag“-Ringmühle der Alpinen Maschinen A.-G., Augsburg, ist der Einzugswinkel der kleinste u. günstigste, weil die Walze mit über

$\frac{2}{3}$ Mahlrinddurchmesser im Ring liegt. Deshalb sind auch die Mahlbanddurchmesser bei geringer Ausdehnung der Mühle sehr groß, so daß auch bei kleiner Spaltweite grobe Stücke mit glatter Struktur eingezogen werden. Die Mühle vermahlt Material beliebiger Härte; sie eignet sich besonders zum Aufmahlen feiner Grieße. (Chem.-Ztg. 49. 997. 1925.) JUNG.

F. J. E. China, *Einige industrielle Anwendungen der Kolloidmühle*. Anwendung zur Herst. von Emulsionen. (Chem. Age 13. 574—75. 1925.) ENSZLIN.

Cambi, *Filtration und Dekantation in der chemischen Industrie*. Kurze Kennzeichnung der Eigenart u. Wirkungsweise der gebräuchlichen Filtrierapp., einschließlich der Vacuumfilter, sowie der Dekantationsvorr. 12 Abbildungen in Text. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 640—42. 656—68. 1925.) HELLER.

Max Winckel, *Trocknungsindustrie*. IV. *Die Aufbereitung und das Trocknen von Blut- und Schlachthofnebenprodukten*. (III. vgl. Chem.-Ztg. 49. 229; C. 1925. I. 2121.) (Chem.-Ztg. 49. 957—58. 1925. Berlin-Schöneberg.) JUNG.

Paul H. Prausnitz, *Extraktionsapparate mit Glasfilterplatten*. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1014—15. 1925. Jena. — C. 1926. I. 442.) JUNG.

P. Pascal, *Die Anwendung der Katalyse in der chemischen Industrie*. *Die katalytischen Oxydationsreaktionen*. Zusammenfassende Abhandlung. (La Technique moderne 17. 257—65; Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 4. 333. 1925. Ref. G. D.) JUNG.

Westinghouse Lamp Co., übert. von: John Wesley Marden, East Orange, und Henry Kneeland Richardson, Newark, V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände*. ThO₂ wird mit einer geringen Menge eines anderen feuerfesten Stoffes, wie ZrO₂, einem fluorhaltigen Doppelsalz, wie Kaliumthoriumfluorid, Kaliumzirkonfluorid oder Kryolith u. etwas Säure, z. B. H₂PO₄, vermischt, die Mischung naß äußerst fein gemahlen, mit der gleichen Menge fein gepulvertem geglühtem ThO₂ versetzt, die M. mit W. zum Brei angerührt u. dieser auf Gegenstände aus keram. Stoff, wie Ton in mehr oder minder dünner Schicht aufgetragen. Die Gegenstände werden dann vorsichtig getrocknet u. geglüht. (A. P. 1554225 vom 23/6. 1922, ausg. 22/9. 1925.) KÜHLING.

Guggenheim Brothers, New York, V. St. A., *Auslaugen von sulfathaltigen Nitraterzen*. (D. R. P. 421470 Kl. 121 vom 9/8. 1922, ausg. 12/11. 1925. A. Prior. 7/11. 1921. — C. 1923. II. 672 [C. L. BURDICK].) KAUSCH.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Albert Obersohn, Wilhelm Wachtel, Berlin, und Daniel Sakom, Wiesbaden, *Erstarrenlassen flüssiger Kolloide*, in Tropfenform nach D. R. P. 418865, dad. gek., daß man das gasförmige Kühlmittel zwangsmäßig entlang der Gefäßwand einströmen läßt. — 2. gek. durch eine dauernde Berieselung der Gefäßwand. — Es sollen die fl. Tropfen von der Gefäßwand möglichst abgelenkt werden. Die Rieselflüssigkeit wird zweckmäßig so gewählt, daß sie den Tropfenstoff lösen kann. (D. R. P. 420637 Kl. 12g vom 30/3. 1923, ausg. 3/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 418865; C. 1926. I. 191.) KAUSCH.

Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengießerei A.-G., Magdeburg, und Ostermann, Oschersleben, *Verfahren zur Herstellung von festen, trockenen, kolloiden Stoffen*. (D. R. P. 421318 Kl. 12g vom 19/5. 1923, ausg. 12/11. 1925. — C. 1925. I. 1776.) KAUSCH.

Albert Obersohn, Berlin-Charlottenburg, Wilhelm Wachtel, Berlin, Daniel Sakom, Wiesbaden und Paul Askenasy, Karlsruhe, *Kolloide Stoffe in Kugel- oder Kornform*. Eine h. konz. Leimlg. bringt man unter Druck in Tropfenform u. führt diese unter Druck durch ein gasförmiges Kühlmittel. (A. P. 1559126 vom 11/3. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Bamag-Meguín A.-G., Berlin, *Mischen von Gasen mit in Rohrleitungen fließendem Wasser*, dad. gek., daß das im W. zu lösende Gas durch ein eine Wirbelung erzeugendes Druckmittel fein zerstäubt unmittelbar in die Fl. eingeführt wird. Die zur Durchführung das Verf. dienende Vorr. kann z. B. aus einer im Flüssigkeitsstrom angeordneten Zerstäuberdüse für das einzuführende Gas bestehen. — Es wird eine außerordentlich schnelle u. gleichmäßige Mischung von Gas u. Fl. erzielt. (D. R. P. 420627 Kl. 85a vom 17/6. 1921, ausg. 27/10. 1925.) OELKER.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Eugen Bernhardt**, Griesheim a. M. und **Hans Prillwitz**, Frankfurt a. M.), *Turbinenmischer*, bei welchem ein unter äußerem Antrieb umlaufendes Schaufelrad aus Düsen mit den zu mischenden Fl. beaufschlagt wird, 1. dad. gek., daß die Düsen in verschiedenen Gruppen angeordnet sind, die bezüglich der sie durchströmenden Fl. parallel oder hintereinander oder teilweise parallel u. hintereinander geschaltet sind. — 2. dad. gek., daß die Düsen eines aus zwei Düsengruppen bestehenden Düsenatzes abwechselnd mit den Zuführungen der verschiedenen zu mischenden Fl. verbunden sind. — 3. dad. gek., daß der Träger der Düsen auf dem abnehmbaren Gehäusedeckel in der Weise befestigt ist, daß letzterer an der Bildung der Zufuhrwege für die Fl. mitwirkt. — 4. dad. gek., daß der Gehäusedeckel sämtliche Flüssigkeitszuführungen für die Düsengruppen enthält. — 5. dad. gek., daß die Breite der Schaufeln des Schaufelrades die Breite der Düsenöffnungen übertrifft. — 6. dad. gek., daß die Schaufeln auf mindestens zwei Kränze verteilt u. gegeneinander versetzt angeordnet sind. (D. R. P. 420636 Kl. 12e vom 10/4. 1924, ausg. 29/10. 1925.) KAUSCH.

Ludwig Honigmann, Bad Tölz, *Gewinnung fein verteilter fester Stoffe aus Lösungen oder Suspensionen*, wobei die Fl. in einem kreisenden Strom überhitzten Trockendampfes zerstäubt u. die sich ausscheidende feste Substanz sowie der entstehende Dampfüberschuß abgeführt werden, 1. dad. gek., daß der Dampfüberschuß als wärmeabgebendes Mittel einem zweiten Dampfkreislauf mit geringerem Druck u. Temp. zugeführt wird, dessen Dampfüberschuß in gleicher Weise einem dritten Kreislauf zugeführt wird usf. — 2. Vorrichtung, gek. durch eine Reihe von Wärmeaustauschvorrichtungen, z. B. Plattenerhitzern, deren wärmeaufnehmender Teil selbst als Zerstäubungskammer dient u. deren wärmeabgebender Teil von dem Dampfüberschuß der vorhergehenden gespeist wird. (D. R. P. 421565 Kl. 12a vom 13/10. 1923, ausg. 13/11. 1925.) KAUSCH.

Wilhelm Mauß, Durban, Süd-Afrika, *Zur Abscheidung fester Stoffe aus Flüssigkeiten dienender Klärbehälter* mit spiralförmig gewundenem Kanal, dad. gek., daß der Auslaßstutzen für die geklärte Fl. im unteren Teil des Kanales angeordnet ist, wobei zweckmäßig oberhalb dieses Auslaßstutzens ein Hilfsauslaßstutzen vorgesehen ist. (D. R. P. 421266 Kl. 12d vom 2/2. 1924, ausg. 12. 11. 1925.) KAUSCH.

Sharples Specialty Co., Philadelphia, Pennsylvan., übert. von: **Leo D. Jones**, Philadelphia, *Behandeln von Flüssigkeiten zwecks Abscheidung darin gelöster Substanzen*. Man kühlt eine abscheidbare Substanz (z. B. Wachs) enthaltende Fl. (Öl) in einem Zirkulations-Kühlsystem ab. (A. P. 1558619 vom 5/2. 1921, ausg. 27. 10. 1925.) KAUSCH.

E. Merck, Darmstadt, *Trennen von Flüssigkeitsgemischen* durch Dest. unter Zusatz einer anderen Fl., die mit ersteren ein azeotrop. System bildet, unter Überdruck. So trennt man z. B. A. u. W. unter Zusatz von Bzl. (F. P. 595821 vom 26/3. 1925, ausg. 9/10. 1925. D. Prior. 9.12. 1924.) KAUSCH.

Cycle Cy., V. St. A., *Klären und Filtrieren von Gemischen fester und flüssiger Stoffe*. Man unterwirft die Gemische der Einw. einer Schicht der abgesetzten

festen Teilchen auf dem Filterstoff. (F. P. 595 839 vom 26/3. 1925, ausg. 9/10. 1925.) KAUSCH.

G. Polysius, Dessau, *Einrichtung zur Beseitigung von Rissen im trocknenden Filterkuchen bei sich bewegenden Vakuumfiltern mit Hilfe von andrückbaren Streichblechen*, dad. gek., daß die Streichbleche mittels geeigneter Antriebsvorr. z. B. Kurbeln o. dgl., rechtwinklig oder parallel beweglich zur Bewegungsrichtung des Filterkuchens oder kreisend auf der Filterkuchenfläche angeordnet sind. (D. R. P. 420 697 Kl. 12d vom 20. 9. 1924, ausg. 29/10. 1925.) KAUSCH.

Georg Bollmann, Hamburg, *Strahlwäscher für körniges Filtermaterial in Filtern mit einem die Strahldüse abschließenden, beweglichen Ventilkörper*, 1. dad. gek., daß der Ventilkörper in der Offen- u. Schlußstellung oberhalb eines Sandfängers liegt, u. daß die Antriebsstange des Ventilkörpers in einer zentralen Bohrung des Sandfängers geführt ist. — 2. dad. gek., daß der mit einem gewölbtkon. Sitz zusammenarbeitende Ventilkörper spitzkegelig gestaltet u. so lang ist, daß seine Spitze in der Schlußstellung in oder nahe der Düsenmündung liegt. (D. R. P. 421 504 Kl. 12d vom 3/1. 1923, ausg. 14/11. 1925.) KAUSCH.

Säureschutz Gesellschaft m. b. H., Berlin-Altglienicke (Erfinder: **J. Karl Wirth**, Berlin-Wilmersdorf und **Hans Lebach**, Erkner b. Berlin), *Poröser Filterfilz aus Asbest mit einem chemikalienbeständigen Bindemittel*, dad. gek., daß als Bindemittel Nitrocellulose oder dieser ähnliche Cellulosen oder Natur- u. Kunstharze, z. B. Phenol-Formaldehyd-Harze oder Kautschuk, in für die erforderliche Porosität genügenden Mengen benutzt sind. (D. R. P. 421 512 Kl. 12d vom 19/3. 1924, ausg. 13/11. 1925.) KAUSCH.

Heinrich Bechhold, Frankfurt a. M., *Filter*, das mit einer unl. oder schwerl. Verb. eines Metalls von geringerer Lösungstension als H_2 u. höherer Lösungstension als Cu (AgCl) imprägniert wird. Das Filter dient zur Beseitigung von Mikroorganismen aus W., Milch usw. (A. P. 1557 234 vom 29/8. 1922, ausg. 13/10. 1925) KAUSCH.

Heinrich Nolze, Kaiserslautern, *Vorrichtung zum Reinigen von Gasen und Gasgemischen durch Ausscheiden von flüssigen und festen Verunreinigungen auf nassem Wege*, dad. gek., daß der Reiniger von einem Doppelgehäuse umgeben ist, dessen beide Wandungen feststehend u. so angeordnet sind, daß die Gase das innenliegende Gehäuse im Wendestrom umfließen müssen. (D. R. P. 421 075 Kl. 12e vom 17/3. 1923, ausg. 5/11. 1925.) KAUSCH.

Otto Sorge, Berlin-Grünwald, *Reiniger für Gase und Dämpfe*, dessen Wrkg. auf dem Adhäsionsprinzip beruht, u. bei welchem das zu reinigende Gas (Dampf) durch ein aus schrauben- oder spiralförmigen Metallbändern bestehendes Adhäsionsfilter geleitet wird, 1. dad. gek., daß das Adhäsionsfilter aus einzelnen, in sich genügend widerstandsfähigen, zu kugel- oder würfelformähnlichen Ballen gepreßten Adhäsionskörpern gebildet ist, welche unter Vermeidung besonderer, tragender Konstruktionszwischenstücke in Abständen voneinander u. in einzelnen Schichten übereinander so angeordnet sind, daß abwechselnd die Zwischenräume der einen Lage durch die Körper der nächsten Schicht überdeckt werden u. so sich gleichzeitig selbst stützen. — 2. dad. gek., daß die Räume zwischen den Adhäsionskörpern durch feiner gegliederte Adhäsionskörper ausgefüllt sind. (D. R. P. 421 150 Kl. 12e vom 18/1. 1923, ausg. 6/11. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Elektrische Abscheidung von Schwebeteilchen aus Gasen*. Anordnung bei elektr. Gasreinigungsanlagen, bei denen die Gase nacheinander durch zwei Felder mit Sprüh- u. Niederschlags Elektroden u. gegeneinander umgekehrter Feldrichtung geleitet werden, gek. durch ein Wechselfeld zwischen diesen beiden Feldern, dessen Spannungsamplitude period. von einem Höchstwert bis auf

Null oder nahezu Null abklingt. (D. R. P. 421151 Kl. 12e vom 4/9. 1923, ausg. 6/11. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur elektrischen Ausscheidung von Schwebekörpern aus Gasen durch gleichzeitige Einwirkung von positiven und negativen Entladungen*, 1. gek. durch die Verwendung von hinter den Elektroden senkrecht zur Gasströmung u. s. oder annähernd s. zur Entladungsfläche der Elektroden angeordneten elektr. neutralen, zum Auffangen der Schwebeteilchen geeigneten Hohlkörpern. — 2. dad. gek., daß die Fangräume die Gestalt von nach den voraufgehenden Ausströmerpaaren geöffneten Hohlräumen, insbesondere \square - oder H -Profil haben. — 3. dad. gek., daß die Ausströmer an zwei Sammelschienenrosten befestigt sind, durch deren Rostöffnungen die Fangraumkörper, durch mehr als den Funkenabstand getrennt, hindurchtreten. (D. R. P. 421203 Kl. 12e vom 13/3. 1921, ausg. 7/11. 1925. A. Prior. 14/11. 1918.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., (Erfinder: Otto Kurz, Auerbach i. Hessen und Fritz Lechler, Frankfurt a. M.), *Aufrechterhaltung der Isolation bei der elektrischen Niederschlagung von Nebeln aus Gasen unter Verwendung von Sprühisolatoren* nach D. R. P. 377197, 1. dad. gek., daß die Viscosität der Flüssigkeitsteilchen, die der Isolator abzusprühen hat, durch Beeinflussung der Konz. der Nebelteilchen vermindert wird. — 2. dad. gek., daß die Verminderung der Viscosität durch Zuführung von W., Dampf o. dgl., zum Gas oder durch Temperaturerhöhung oder durch beide Mittel zugleich bewirkt wird. (D. R. P. 421204 Kl. 12e vom 9/3. 1924, ausg. 7/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 377197; C. 1923. IV. 355.) KAUSCH.

Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H., Charlottenburg, und **H. Rohmann**, Saarbrücken, *Vorbehandlung von staub- und rauchhaltigen Gasen für die Reinigung*, dad. gek., daß im Rohgas durch eine elektr. Sprühentladung zwischen schnell durch mechan. Einrichtungen, nicht durch den Gastrom selbst, sich abreinigenden Elektroden die B. elektr. geladener Flocken bewirkt wird, die im Gasstrom mitgeführt werden u. dabei die Zusammenballung vervollständigen. (D. R. P. 421259 Kl. 12e vom 20/8. 1922, ausg. 9/11. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrische Reinigung von Gasen, insbesondere Generatorgasen* nach vorangehender Kühlung des Rohgases, 1. dad. gek., daß das Rohgas nacheinander durch ein umlaufendes Kondensat des Gases (z. B. gereinigten Teer) u. eine zweite Kühlfl. (z. B. W.) in der Weise gekühlt wird, daß die zweite Kühlfl. die nach Maßgabe der Entfeuchtung des Kondensats nachlassende Kühlwrkg. ausgleicht u. so eine gleichbleibende Temp. in der elektr. Niederschlagsvorr. aufrechterhalten wird. — 2. dad. gek., daß die Menge der zweiten Kühlfl. in Abhängigkeit von der Gastemp. in der elektr. Niederschlagsvorr. selbsttätig geregelt wird. (D. R. P. 421260 Kl. 12e vom 11/4. 1923, ausg. 9/11. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vorrichtung zum Abklopfen der Elektroden elektrischer Gasreiniger*, insbesondere der Sammelelektroden, bei Einrichtungen zur elektr. Abscheidung von Schwebekörpern aus Gasen oder Dämpfen nach D. R. P. 344210 mit selbsttätiger Steuerung des Schlagwerkzeuges, 1. dad. gek., daß die selbsttätige Steuerung aus einem bekannten Quecksilberkippschalter besteht, der in Abhängigkeit von der Bewegung des verschiebbaren Eisenkernes an dessen Hubende umgesteuert wird u. mit einer Drosselvorr. versehen ist, die beim Kippen das Überfließen des Hg von der bisherigen in die neue Stromschlußlage verzögert, derart, daß ein in Zeitzwischenräumen aussetzender Betrieb der Schlagvorr. zustande kommt. — 2. dad. gek., daß die Umsteuerung des Kippschalter von dem beweglichen Solenoidkern aus elektromagnet.

auslösbar ist. — 3. dad. gek., daß zum Kippen des Kippschalters eine mechan., von dem beweglichen Solenoidkern gesteuerte Anschlagvorr. vorgesehen ist. — 4. dad. gek., daß die Anschlagvorr. des beweglichen Solenoidkernes so angeordnet ist, daß sie am Hubende des Solenoidkernes eine Arretierungsvorr. des Kippschalters auslöst. (D. R. P. 421566 Kl. 12e vom 3/5. 1923, ausg. 14/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 344210; C. 1922. II. 243.)

KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Absorbieren und Gewinnen von Gasen*. Man verwendet hierbei einen App., bei dem das Absorptionsmittel in einem ringförmigen Behälter aus Drahtgaze untergebracht ist. Letzterer befindet sich in einem ringförmigen Gefäß; beide sind durch Scheidewände unterteilt u. werden zum Drehen gebracht. Den Boden bildet eine Kammer, die in verschiedene Abteile zur Zuführung u. Absaugung verschiedener Gase u. Dämpfe geteilt ist. (E. P. 239189 vom 11/8. 1925, Auszug veröff. 21/10. 1925. Prior. 28/8. 1924.)

KAUSCH.

Jéan Henry Brégeat, Paris, *Absorbieren von Dämpfen* aus Gasgemischen mittels fl. hydrogenisierter Phenolderivv. (Hexalin, Methylhexalin). (A. P. 1558336 vom 12/4. 1924, ausg. 20/10. 1925.)

KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Richard Tiedtke**, Höchst a. M. und **Jacob Benz**, Niedernhausen i. Taunus), *Kohleabsorptionsapparat*, 1. für kontinuierliches Arbeiten nach D. R. PP. 377520 (C. 1923. IV. 355) u. 378608 (C. 1923. IV. 525), dad. gek., daß die Überleitungskanäle für Zu- u. Abfuhr der Gase u. Dämpfe bezw. Lsgg. in eine einzige Gleitfläche verlegt sind. — 2. dad. gek., daß die Überleitungskanäle in einer ebenen ringförmigen, vorteilhaft wagerecht gelagerten Dichtungsfläche angeordnet sind. (D. R. P. 421027 Kl. 12e vom 29/8. 1924, ausg. 5/11. 1925.)

KAUSCH.

Pierre J. Marchant & Cie., Frankreich, *Filtrieren von Gas u. dgl.* Man führt das Gas durch Ansaugen durch Filter, die nach u. nach an Feinheit zunehmen, fähig sind eine Rührbewegung zu gestatten u. über einer Fl. oder einem abgetrennte Stoffe aufnehmenden Körper gelagert sind. (F. P. 595718 vom 30/6. 1924, ausg. 8/10. 1925.)

KAUSCH.

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Claude C. van Nuys**, Cranford, N. J., *Trennung von Gasgemischen*, z. B. Luft. Man unterwirft die Gasgemische nach der Verdichtung u. Kühlung der selektiven Verflüssigung. Das dabei gasförmig bleibende Gemisch wird verflüssigt u. die zuerst erhaltene, an dem weniger flüchtigen Bestandteil angereicherte Fl. wird mit einem Teil des verflüssigten Restgases rektifiziert. (A. P. 1557907 vom 24/5. 1923, ausg. 20/10. 1925.)

KAUSCH.

L'Oxylythe, Asnières, Frankreich, *Verflüssigung von Gasen*, insbesondere Luft. Man verwendet hierbei einen Temperatúraustauscher, der aus einer Anzahl Rohren besteht, durch die hochkomprimierte Gase strömen u. die von unter geringerem Druck stehendem Gas umgeben sind. (E. P. 240412 vom 3/7. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 25/9. 1924.)

KAUSCH.

Theodor Kautny, Düsseldorf-Grafenberg, *Vakuummantel für Luftverflüssigungs- und Trennungsanlagen, sowie Flüssiggas-Transportgefäße*. Das Vakuum wird im Mantelraum analog wie das Vakuum in einer Torricelliröhre erzeugt. (Schwz. P. 111450 vom 25/7. 1924, ausg. 1/9. 1925.)

KAUSCH.

Samuel Freedman, Philadelphia, *Dichtungsflüssigkeit für Behälter für komprimierte Luft*, bestehend aus einem Gemisch von Leim, Holzmehl, Na_2CO_3 , Kautschukspäne u. Harz. Das Gemisch (20—26 Teile) wird in etwa 5 Pint W. gekocht, bis die M. auf etwa 2 Quart reduziert ist. (A. P. 1558008 vom 24/6. 1924, ausg. 20/10. 1925.)

KAUSCH.

Otto Leo Borner, Zürich, *Thermische und chemische Behandlung (Trocknen, Rösten, Brennen) zerkleinerter oder pulveriger Stoffe*, die in einem hin- u. her-schwindenden Gehäuse auf zickzackförmig übereinanderliegenden Flächen herabgleiten, dad. gek., daß sowohl das zu behandelnde Gut, als auch das therm. oder chem. darauf einwirkende Mittel das von den Lagerflächen im Gehäuse gebildete Kanalsystem im Gleich- oder Gegenstrom zueinander durchwandern. (D. R. P. 419270 Kl. 82a vom 15/9. 1922, ausg. 2/10. 1925.) OELKER.

Curt Pfaul, Berlin-Wilmersdorf, *Vorrichtung zur Krystallisation in Bewegung*, dad. gek., daß das Krystallisationsgefäß derart angeordnet ist, daß es in der Kühllf. schwimmt. (D. R. P. 421469 Kl. 12c vom 1/4. 1923, ausg. 12/11. 1925.) KAUSCH.

Aktieselskapet Krystal, Oslo, *Krystallisierverfahren*. Man läßt eine gesätt. Lsg., die Krystalle in Suspension enthält, im geschlossenen Kreislauf durch Vorr. zum Übersättigen (durch Kühlen, Erhitzen oder Verdampfen) u. Vorr. zum Entfernen überflüssiger kleiner Krystalle zirkulieren, um eine grob krystallin. Masse zu erhalten. (E. P. 240164 vom 16/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 17/9. 1924.) KAUSCH.

Aktieselskapet Krystal, Oslo, *Krystallisierverfahren*. Man läßt eine übersätt. Lsg. aufwärts durch kleine Krystalle, die auf einem durchbrochenen Boden ruhen, hindurchströmen, um grobkörnige krystallin. Massen zu erzeugen. (E. P. 240170 vom 18/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 18/9. 1924.) KAUSCH.

Hermann Suida, Österreich, *Extraktionsverfahren*. Man verwendet einen Mehrkörperapp., bei dem zwischen jedem Kocherpaar eine Extraktionskolonne eingeschaltet ist, so daß das Gemisch des Lösungsm. u. der gelösten Substanz in der Kolonne extrahiert wird. Das Verf. dient zur Konz. von CH_2COOH u. anderer verd. Fettsäuren, sowie von Lsgg. aller Art. (E. P. 594925 vom 10/3. 1925, ausg. 23/9. 1925.) KAUSCH.

Louisville Drying Machinery Co., Inc., Louisville, Kentucky, übert. von: **Adolph W. Lissauer**, Louisville, *Verdampfung*. Man bringt die zu verdampfende Fl. in Wärmeaustausch mit Verbrennungsprodd. u. zerstäubt sie in einen Strom von Kamingasen, die frei von Dämpfen der Fl. sind. (A. P. 1558022 vom 29/7. 1924, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Jules Jean Deschamps, Frankreich, *Aktivierung der Destillation*. Man aktiviert Destillationen oder Sublimationen dadurch, daß man durch period. Injektionen von Dämpfen oder Gas in dem Evakuierstrom Stöße hervorbringt. (F. P. 594688 vom 30/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) KAUSCH.

Thermal Industrial and Chemical (T. I. C.) Research Company Ltd., London, *Vorrichtung zur Wärmebehandlung von Flüssigkeiten* gemäß Pat. 402417, dad. gek., daß die Metallkugeln (welche sich durch das Einleiten der zu behandelnden Fl. in das geschmolzene Metallbad von unten her dadurch bilden, daß feine Metalltröpfchen in den Raum über dem Metallbad hochgeschleudert werden u. von dort als feste Metallkörner zurückfallen) mittels einer Prallwand o. dgl., die sich quer über den Weg erstreckt, auf welchem Metallkugeln mit dem abziehenden fl. Behandlungsrückstand das Metallbad verlassen könnten, veranlaßt werden, sich in solchem Maße aufzuhäufen, daß die untersten Schichten des Haufens in das Bad von geschmolzenem Metall eingetaucht werden u. sich wieder mit dem Bade vereinigen. — 2. dad. gek., daß die Prallwand o. dgl. denjenigen Teil des Raumes innerhalb der Vorr. umschließt, in den die in das geschmolzene Metall eingeführte Fl. zur Metalloberfläche steigt, derart, daß etwa gebildete Metallkörner auf einem beschränkten Raum zurückbehalten werden u. nicht mit der Fl. über die allgemeine Oberfläche des geschmolzenen Metallbades gehen können. (D. R. P. 419569 Kl. 12r vom 7/3. 1924, ausg. 3/10. 1925. E. Prior. 7/4. 1923. Zus. zu D. R. P. 402417; C. 1925. I. 1379.) OELKER.

Wilhelm Wurl, Berlin-Weißensee, *Gekühlter Flüssigkeitsabscheider für Preßluft oder Gase*, 1. dad. gek., daß die Abscheidekammern kolonnenartig frei zugänglich für das äußere Kühlmittel angeordnet sind, um gleichzeitig als Kühlvorr. für das Gas zu dienen. — 2. dad. gek., daß die Abscheidekammern durch einzelne Rohre gebildet werden, die auf beiden Enden in Verbindungsstücke münden, welche zur Überleitung sowie Zu- u. Abführung des Gases dienen. (D. R. P. 420 532 Kl. 46 d vom 2/10. 1924, ausg. 24/10. 1925.) KAUSCH.

Ernst Jung, Magdeburg, *Vorrichtung zum Kühlen von feste Stoffe ausscheidenden Flüssigkeiten*. (D. R. P. 421 169 Kl. 121 vom 4/3. 1923, ausg. 7/11. 1925. — C. 1925. I. 1354.) KAUSCH.

A.-G. für Chemiewerte, Deutschland, *Durchführung chemischer Reaktionen*. Man mischt die mit einer anderen in Rk. zu bringende Substanz mit einem porösen Stoff (z. B. Kieselgur). — Das Verf. soll zum Sulfurieren, Nitrieren, Chlorieren usw. dienen. (F. P. 595 781 vom 25/3. 1925, ausg. 9/10. 1925. D. Priorr. 5/4., 6/6., 27/8. u. 17/12. 1924.) KAUSCH.

A.-G. für Chemiewerte, Deutschland, *Durchführung chemischer Reaktionen*. Man mischt die mit einem anderen Stoff in Rk. zu bringende Substanz mit einem porösen Körper, trocknet die M. u. läßt dann die andere Substanz darauf einwirken. (F. P. 595 782 vom 25/3. 1925, ausg. 9/10. 1925. D. Priorr. 5/4., 6/6., 27/8. u. 17/12. 1924.) KAUSCH.

Westinghouse Electric & Manufacturing Company, Pennsylvania, *übertr.* von: **Clarence J. Rodman**, Wilkinsburg, Pennsylvania, *Mittel zum Desoxydieren von eingeschlossener Atmosphäre*, bestehend aus einem Gemisch eines mit O₂ reagierenden Metalles (oder Legierungen wie Pb-Mg-Legierung) u. einem inerten Stoff (Asbest). (A. P. 1557 092 vom 23/12. 1922, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Hans E. Hagenmacher, New York, *Katalytische Reaktionen*. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, bringt man beständig eine Reaktionsfl. in Berührung mit frischen Mengen eines katalyt. Stoffes, der beständig u. gleichmäßig in der Reaktionszone verteilt wird. Gleichzeitig wird beständig verbrauchter Katalysator dort abgezogen. (A. P. 1557 687 vom 13/4. 1921, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

Stade, *Über die Fabrikation von elektrischen Isoliermaterialien und ihre Beziehungen zur Teer- und Asphaltindustrie*. Die Fabrikation von Preßgegenständen aus Teer, Pech, Asphalt u. Kunstharzen u. ihre Verwendung in der Elektrotechnik. (Asphalt- u. Teerindustrie-Zeitung 25. 826—27. 846—47. 865—66. 887—88. 925—26. 944. 1925. Sep.) JUNG.

M. Sem, *Die Söderbergelktrode zeigt geringe Betriebskosten*. Vergleich der Söderbergelktrode, welche in der Carbidindustrie verwandt wird, mit anderen Elektroden u. ihrer Wirksamkeit. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 865—66. 1925.) ENSZLIN.

Ernest Merritt, *Die Wirkung des Lichtes auf das Verhalten von Selen-Kontaktgleichrichtern*. Es wird das Verh. von Selenkontaktgleichrichtern im Dunkeln u. im Licht untersucht. Der Gleichrichter besteht aus einer Schicht von Se von 0,1 bis 0,5 mm Dicke, das auf einer Al-Unterlage im geschmolzenen Zustande möglichst gleichmäßig ausgebreitet wird, den Kontakt bildet ein vorne abgerundeter Stab oder eine Schneide aus Metall; als Kontaktmetall wurden benutzt: Messing, Fe, Al, Zn, Cu, Pb u. Au. Der Widerstand des Kontaktes war für die verschiedenen Metalle sehr verschieden am kleinsten für Cu u. Au. Bei allen Kontakten wurde übereinstimmend gefunden, daß der Widerstand kleiner war, wenn der Strom vom Se zum Kontakt floß wie umgekehrt. Die Einwirkung des Lichtes (die Lichtquelle

war eine 400 Watt Glühlampe) war verschiedenartig. Bei einer EK. $\geq 0,1$ V wurde die Stromstärke durch die Belichtung stets erhöht; bei sehr kleiner EK. u. Kontakten mit kleinem Widerstand wurde dagegen durch die Belichtung die Stromstärke in der Richtung Kontakt-Se herabgesetzt, während sie in der Richtung Se-Kontakt gegenüber dem Dunkelstrom erhöht war. Bei einem Cu-Kontakt floß bei der EK. = 0 ein Strom von Se zum Cu, selbst wenn der Cu-Kontakt im Dunkeln war u. das Se allein in einer Nachbarschaft des Kontaktes bis zu 1 cm belichtet wurde. Das Licht wird zum Teil den Widerstand des Materials vermindern, außerdem muß es aber auch die Richtwirkung beeinflussen, da es für verschieden gerichtete Ströme in verschiedenem Sinne wirken kann. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 572—80, 1925.)

STEINER.

H. Pélabon, *Über einen Detektor*. Vf. machte Verss. mit einem Stückchen frischen Blei, welches mit einer feinen Schicht S oder sonst einem Metalloid bedeckt war u. erhielt jedes Mal einen guten Empfang. Als Metalle lassen sich auch Ni, Fe, Bi, Cu, Sn, Zn, Ag, Au oder Hg verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 776—78, 1925.)

ENSZLIN.

Christian Hülsmeier, Düsseldorf, *Unterdrückung des elektrischen Gegenstroms*, z. B. bei der elektrischen Wasserkontrolle des durch an der Kathode auftretende H-Ionen hervorgerufenen elektr. Gegenstromes, z. B. bei der elektr. Wasserkontrolle u. dgl., 1. dad. gek., daß der Elektrolyt unter solchen Druck gebracht wird, daß die H-Ionen absorbiert werden. — 2. dad. gek., daß bei der elektr. Wasserkontrolle die Meßeinrichtung in die Druckleitung oder in ein entsprechendes Druckgefäß verlegt wird. — 3. dad. gek., daß der Elektrolyt vorher entgast oder z. B. bei galvan. Batterien mit O₂ beladen wird. (D. R. P. 421214 Kl. 12h vom 28/4. 1923, ausg. 7/11. 1925.)

KAUSCH.

Meyer Wildermann, London, *Verfahren und Einrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalisalzen unter Anwendung von Quecksilberkathoden*. (D. R. P. 421471 Kl. 12i vom 13/3. 1921, ausg. 12/11. 1925. — C. 1924. I. 2811.)

KAUSCH.

Albert Edgar Knowles, Denceourt, Grafsch. Cheshire, Engl., *Vorrichtung zur Steuerung des Flüssigkeitsniveaus in elektrolytischen Zellen und zum Waschen des oder der darin entwickelten Gase*. (D. R. P. 421569 Kl. 12i vom 18/4. 1924, ausg. 14/11. 1925. E. Prior. 23/4. 1923. — C. 1925. I. 2033.)

KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: Georg Pfeleiderer), Ludwigs-hafen a. Rh., *Elektrolytische Zelle*, dad. gek., daß der Zellenkörper zur Vermeidung der durch Undichtigkeiten bewirkten Störungen in einen Behälter eingesetzt ist, in dem sich ein Gas, z. B. N₂, Wasserdampf oder auch eines der erzeugten Gase, unter hinreichendem Überdruck befindet. (D. R. P. 421784 Kl. 12i vom 13/11. 1923, ausg. 17/11. 1925.)

KAUSCH.

Fansteel Products Co., Inc., North Chicago, V. St. A., *Elektrolytische Reini-gungsvorrichtung*. Die Vorr. besitzt einerseits Blei- oder Kohle-, andererseits Tantal-elektroden. Als Elektrolyt dient verd. H₂SO₄ von 1,2 D. Elektrolysiert wird mit 1 Amp. je 2 qcm der Oberfläche der Tantalelektrode bei Spannungen von weniger als 27 V u. niedrigen Temp. (E. P. 235 658 vom 22/3. 1924, ausg. 16/7. 1925.)

KÜHLING.

Vereinigte Elektrochemische Fabriken Dr. O. Hahn, Markranstädt, *Elektrolyse von Chromsäure oder Chromaten*. Als Elektrolyte dienen h. wss. Lsgg. von CrO₃ oder Chromaten, denen ein Oxydationsmittel wie H₂O₂ oder KMnO₄ zugefügt ist. Die Spannung soll 4—6 V., die Stromdichte 20 Amp. je qcm betragen. (E. P. 238551 vom 12/8. 1925. Auszug veröff. 7/10. 1925. Prior. 14/8. 1924.)

KÜHLING.

Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke A.-G., Charlottenburg, *Isolator* mit metall. Beschlägen, gek. durch einen Überzug der metall. Beschläge mit Cu, Cr, Co oder Ni. — Die Überzüge, welche die metall. Beschläge vor Rost schützen, können erheblich dünner sein als die bisher zu gleichem Zweck verwendeten Zinkschichten. (D. R. P. 420188 Kl. 21c vom 19/12. 1924, ausg. 17 10. 1925.) KÜHLING.

N. Stabile, Neapel, Italien, *Isoliermassen*. Man gibt 65% gepulvertes Leder zu einer warmen Mischung aus 20% Harz, 8% Zinksalzen, -oxyd oder -carbonat u. 7% eines inerten Füllmittels, Sand; die Mischung wird in heißen Formen unter Druck geformt; sie isoliert gegen Wärme u. Elektrizität. (E. P. 237507 vom 2/2. 1925, ausg. 21/8. 1925.) FRANZ.

F. Krupp A.-G., Essen, *Isoliermittel*, bestehend aus einer Mischung von gemahlenem isolierendem Stoff u. Mineralöl, z. B. 65 Teilen gemahlenem CaO u. 35 Teilen zähfl. Mineralöl. (E. P. 237885 vom 25/6. 1925. Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 30.7. 1924.) KÜHLING.

Alfred René Tabary, Frankreich, *Isolationsmittel*. Asphalt, Zement, Kalkstein u. Ton werden unter Erwärmen auf 100—120° sorgfältig gemischt u. bei dieser Temp. u. ohne das Verrühren zu unterbrechen, eine ebenfalls auf 100—120° erhitzte Mischung von Bitumen, Schieferöl, Teer u. Harz mittels Zerstäubers beigefügt. Das Mittel dient zum Überziehen von elektr. Kabeln u. dgl. (F. P. 592861 vom 12/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

Economy Fuse & Manufacturing Co., Chicago, *Geformte Massen*. Mischungen unvollständig mittels H_2SO_4 aufgeschlossener Phosphate mit Al_2O_3 , SiO_2 oder anderen anorgan. oder organ. Füllstoffen u. 2—10% Calciumaluminat werden mit einer phosphorsäurehaltigen Lsg., z. B. einer Lsg. von Zinkphosphat behandelt. Je nach Zus. u. Temp. binden die MM. rascher oder langsamer ab. Die Erzeugnisse können als Heizwiderstände oder für ähnliche Zwecke gebraucht werden. (E. P. 233907 vom 16/6. 1924, ausg. 11/6. 1925.) KÜHLING.

Rheinische Elektrodennfabrik G. m. b. H., Köln a. Rh., *Pressen großer Elektroden*, dad. gek., daß das Pressen in mindestens 2 Stufen geschieht, um die zu pressende M. besser zu entlüften, u. daß zwischen 2 aufeinander folgenden Stufen die zu pressende M. dem Kolben nachgerückt wird, so daß bei annähernd gleichbleibendem Kolbenhub jede folgende Pressung tiefer in das Preßgut eindringt. — Man kann mit verhältnismäßig kleinem u. annähernd gleichbleibendem Kolbenfuß arbeiten, was besonders bei Verwendung großer Pressen von Bedeutung ist. (D. R. P. 419968 Kl. 21h vom 19 6. 1923, ausg. 28 10. 1925.) KÜHLING.

Noak Victor Hybinette, Wilmington, V. St. A., *Herstellung von Nickelanoden*. Für galvan. Vernickelungen werden Nickelanoden hergestellt, welche frei sind von C, Si u. Pb, 0,1—0,25% gebundenen O_2 u. weniger als 0,15% Fe enthalten. Zur Herst. derartiger Anoden wird handelsübliches Ni in einem Ofen mit bas. Futter unter Zusatz von Nickeloxyd oder Behandlung mit sauerstoffhaltigen Feuerungsgasen oder unter Aufblasen von Preßluft oxydierend geschmolzen, die entstandene, das vorhandene Pb u. Si enthaltende Schlacke abgezogen u. zweckmäßig unter Zusatz einer neutralen Ca u. SiO_2 enthaltende Schlacke bei 1550° erhitzt, bis das vorhandene Fe bis auf die zulässigen Mengen in die Schlacke übergegangen ist, wozu weiteres Blasen mit Preßluft erforderlich sein kann. Das Erzeugnis wird, zweckmäßig unter der Schlackendecke, mit so viel Al, Mg, Mn, Si oder einem anderen Reduktionsmittel behandelt, daß der Gehalt an O_2 auf die angegebene Menge verringert wird. Das Erzeugnis wird in Formen gegossen. (A. PP. 1552609 vom 3. 6. 1922 u. 1552610 vom 23/9. 1922, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

Junjiro Sato, Highland Park, V. St. A., *Sammlerelektroden*. Der akt. M. wird Asbest zugefügt u. nach Fällen der Gitter werden die Elektroden erst in verd. H_2SO_4 , dann in Aufschwemmungen von Asbest, hierauf wieder in verd. H_2SO_4 getaucht u.

dann auf etwa 80° erhitzt. Zur Herst. der positiven Elektrode wird eine Mischung von Pb₃O₄, PbO, Asbest u. gegebenenfalls Ruß mit H₂SO₄ von 1,224 D. zum Brei angerührt, dieser in die Gitter gefüllt, getrocknet u. wie angeben weiter behandelt. Die negative Elektrode wird unter im übrigen im wesentlichen gleichen Bedingungen mittels PbO hergestellt. Die Elektroden sind wesentlich haltbarer als die in bekannter Weise hergestellten. (A. P. 1555 438 vom 10/5. 1923, ausg. 29/9. 1925.)

KÜHLING.

Alfred Bründelmayer, Hagen i. W., *Diaphragma für Primär- und Sekundärelemente sowie für elektrolytische und Filterzwecke aus regenerierter Cellulose o. dgl.*, 1. gek. durch einen Gehalt an indifferenten, im Elektrolyt oder Filtrat unl., als Spreizstoffe wirkenden Körpern, welche der Cellulose vor ihrer Regenerierung zugefügt werden. — 2. dad. gek., daß als Spreizstoffe poröse Körper, vorzugsweise Zellstoff, verwendet werden. — 3. dad. gek., daß die regenerierte Cellulose von Schichten poröser Spreizstoffe umschlossen ist. (D. R. P. 421120 Kl. 12h vom 7/5. 1922, ausg. 6/11. 1925.)

KAUSCH.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paris, *Elektrolyt für Trockenelemente*. Der Elektrolyt enthält Gelatine u. einen stärkehaltigen Stoff, wie Weizen- oder Kartoffelmehl. Er ist in der Hitze fl. u. erstarrt beim Erkalten. (E. P. 239547 vom 8/9. 1925. Auszug veröff. 28/10. 1925. Prior. 8/9. 1924.)

KÜHLING.

Chloride Electrical Storage Co., Ltd. und B. Heap, Clifton Junction, England, *Sammler*. Die negativen Elektroden geladener Sammler werden vor Oxydation während der Ruhezeit geschützt durch Aufbringen eines Überzuges, welcher sich während der Entladung auflöst, z. B. einer Schicht gegebenenfalls CH₂O enthaltender Gelatine. Das Aufbringen erfolgt durch Eintauchen der geladenen Elektroden in eine Lsg. des Schutzstoffes u. Trocknen in nicht oxydierender Atm., z. B. Dampf. (E. P. 239754 vom 15/12. 1924, ausg. 8/10. 1925.)

KÜHLING.

Westinghouse Lamp Comp., Bloomfield, V. St. A., *Herstellung von Materialien, welche fähig sind, in hohem Maße bei Erhitzung Elektronen auszusenden*, 1. dad. gek., daß als Ausgangsmaterial ein Pulver von schwer reduzierbarem Metall verwendet wird, welches mit dem Pulver eines Carbides eines schwer reduzierbaren Metalles gemischt ist, das bei Erhitzung stark Elektronen aussendet. — 2. dad. gek., daß Pulver von W mit Pulver von Thoriumcarbid gemischt wird. — Der Mischung kann auch das Oxyd eines schwer reduzierbaren, bei Erhitzung stark Elektronen aussendenden Metalles zugesetzt werden. Man kann z. B. Wolframpulver mit Pulvern von Thoriumcarbid u. -oxyd mischen. (D. R. P. 420581 Kl. 21g vom 26/7. 1924, ausg. 29/10. 1925.)

KÜHLING.

Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H., Hanau a. M., *Vorrichtung zur Ultraviolettbestrahlung von Flüssigkeiten*, bei welcher die Fl. in einer umlaufenden Trommel durch Zentrifugalwrkg. in einer dünnen Schicht ausgebreitet wird, 1. gek. durch ein am oberen Rande der Trommel angeordnetes verstellbares Wehr zur Erzielung einer regelbaren Anstauung der Fl. u. durch in die Fl. eintauchende Rechen oder ähnliche Vorr. zur Aufwirbelung der angestauten Flüssigkeitsschicht. 2. dad. gek., daß die Rechen hohl ausgebildet sind u. zur Zuführung von Luft oder Gasen dienen. — 3. dad. gek., daß an der äußeren Wand der Zentrifugentrommel Windfänger angeordnet sind, die die Luft oder das Gas mittels anschließender, im Innern der Trommel angeordneter Leitungsröhren in die Fl. einführen. — 4. dad. gek., daß in der Mitte des Trommelbodens ein in die Trommel weit hineinragender Körper ausgebildet ist, an dessen Wandung die Fl. herabrieselt. — Die Vorr. eignet sich für mannigfaltige Verwendungszwecke; in Betracht kommt insbesondere die Enthärtung, Enteisung, Entmanganung von W., das Bleichen von Ölen, die Beeinflussung von Gärungsvorgängen in der Brauerei, die Polymerisation von Ölen

oder sonstige chem. Beeinflussung von Fl. durch Umlagerung, Red. oder Oxydation o. dgl. m. Selbstverständlich ist auch die Sterilisation von Fl. in gleicher Weise wie mit ähnlichen bekannten App. durchführbar. (D. R. P. 421568 Kl. 12g vom 26/5. 1923, ausg. 13/11. 1925.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

Rudolf Püringer, *Die Verluste im anorganischen Fabrikbetriebe*. Zusammenfassende Erörterung. (Österr. Chem.-Ztg. 28. 160—62. 1925.) JUNG.

W. C. Smith, *Zyklonstaubsammler zur Wiedergewinnung von Zinkoxyd*. Beschreibung der Sammler, ihrer Arbeitsweise u. ihres Wirkungsgrads. (Engin. Mining Journ. Press 120. 817—19. 1925. Baltimore.) ENSZLIN.

J. B. Boor, *Festes Wasserstoffsperoxyd. Ein neues Analysenreagens*. Zus. u. Anwendung des „Hyperols“, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (vgl. TANATAR Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 376 [1908], das von F. W. BERK & Co., Ltd., auf den engl. Markt gebracht wird. (Chemistry and Ind. 44. 1137. 1925.) JUNG.

F. Raschig, *Chemie des Bleikammerprozesses*. Wiedergabe eines 1911 in London u. Juli d. J. in Freiburg i. B. gehaltenen Vortrages (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 166; C. 1911. I. 762). (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 1001—10. 1925.) HEIMANN.

De Jussieu, *Die Entwicklung der Herstellung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren in den letzten Jahren*. (Vgl. Ind. chimique 12. 338; C. 1925. II. 1785.) *Die Praxis des Arbeitens der Bleikammern*. Es wird die neuzeitliche Ausführung der Bleikammern an Hand der Patentschriften u. des Schrifttums u. an Hand von Abbildungen besprochen. (Ind. chimique 12. 386—91. 434—39. 1925.) RÜHLE.

G. Malcolm Dyson, *Antimon, seine Metallurgie, Legierungen und Verbindungen*. Beschreibung des V., der Verhüttung nach dem Sulfid- u. nach dem oxydierenden Prozeß, der gebräuchlichsten Legierungen u. Verb., sowie einiger medizin. Präparate. (Chem. Age 13. Monthly Metallurgical Section. 41—43. 1925.) ENSZLIN.

Franz Börner, *Herstellung von Antimonregulus in Wilhelmsburg im Kriegsjahre 1915*. Antimon crudum wurde in Sn-Röstöfen auf Sb unter Zusatz von Fe verschmolzen. Zur Verflüssigung der Schlacke (FeS) wird NaCl oder Na_2CO_3 zugesetzt. Es wurde derart ein rohes, eisenhaltiges Sb gewonnen, welches raffiniert werden mußte. Das Fe wurde dabei durch Zusatz von etwas Sb_2S_3 wieder entfernt. Vf. behandelt die Einzelheiten des Verf. sehr ausführlich u. gibt auch die Analysenmethoden zur Best. der einzelnen Bestandteile im Metall u. in der Schlacke an. (Metall u. Erz 22. 559—64. 1925.) ENSZLIN.

J. J. Murphy, *Die Verwertung von Carbidrückständen*. Vf. berichtet über Vers., den bei der Gewinnung von C_2H_2 abfallenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Schlamm in der Papier- u. Zuckerindustrie u. als Baustoff zu verwerten. (Chem. Metallurg. Engineering. 32. 800. 1925. New York.) LÜDER.

A. V. Blom, *Bleisuboxyd als Pigment*. Die Rkk. des Pb_2O mit den Abbauprodukten des Leinöls werden besprochen. Die prakt. Bedeutung des Pb_2O beruht auf seiner stufenweisen Umsetzung mit dem Bindemittel. In dem frisch getrockneten Anstrich wird durch die Linnoxynhaut ein vorläufiger Schutz gewährt. Das Quellvermögen u. die mechan. Verletzlichkeit der Linnoxynhaut wird durch den in dicker Packung gelagerten dispersen Füllstoff vermindert. Nach Verlauf mehrerer Wochen hat jedes aktive Pigmentteilchen in das umgebende Linoxyn Seifenlamellen ausgesendet. Die Verfilzung dieser elast. Gebilde ergibt zunehmende Verfestigung des Films. Das Pigment verwächst vollkommen mit dem Bindemittel bei der Auflösung des Pb-Oleats. Das Quellvermögen des Linoxins wird aufgehoben. Gleichzeitig scheiden sich hochdisperse Pb-Partikeln aus, die in noch höherem Dispersionsgrade als das ursprüngliche Pigment die ganze Membran durchsetzen u. es vollkommen abdichten. Selbst gegen Rauchgase wird der Überzug undurchdring-

lich. Nach 1 Jahr sind die Pigmentaggregate allmählich zerfallen. Der Film hat eine höhere Gleichmäßigkeit erlangt als im Anfang. Er ist vollkommen durchsetzt mit hochdisperssem Pb. Das Linoxyn, welches in diesem Alter leicht mürbe wird, ist durch Vereinigung mit den allmählich gebildeten Pb-Seifen zu einem elast. u. unquellbaren Gel geworden. Es gibt Bleisuboxyde von recht verschiedener Struktur u. Reaktionsfähigkeit. (Farbe u. Lack 1925. 504—05.) SÜVERN.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Ludwig Friederici**), Ludwigs-hafen a. Rh., *Reinigen von Schwefel* durch Umschmelzen mit W. unter Druck, dad. gek. daß man das Verf. in Ggw. verd. Lsgg. von Alkalien oder alkal. reagierenden Alkaliverbb. durchführt. (D. R. P. 421785 Kl. 12i vom 22/7. 1924, ausg. 17/11. 1925.) KAUSCH.

Erich Mandowsky, Neukölln, *Herstellung von Schwefelgußmassen* dad. gek., daß aufgearbeitete, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ enthaltende Gasreinigungsmasse als Füllstoff verwendet wird. — Die Gußstücke lassen sich leicht auf Hochglanz glätten, sind ausreichend fest u. zeichnen sich durch Elastizität aus. (D. R. P. 420803 Kl. 80b vom 14/6. 1923, ausg. 31/10. 1925.) KÜHLING.

Carl Ehrenberg, **Hermann Wiederhold**, Fürstenwalde, Spreck, **Carl Krug**, **Max Gerhard Holsboer**, Berlin-Friedenau, **Karl Fischer**, Zehlendorf, Wannsee-bahn und Studiengesellschaft für Ausbau der Industrie m. b. H., Berlin, *Herstellung von Schwefelwasserstoff*, 1. dad. gek., daß man Sulfide, wie CaS , Na_2S usw., oder Sulphydrate mit Humussäuren oder humussäurehaltigen Stoffen, wie Humus kohle, Torf usw., in der Kälte oder Wärme mit oder ohne Druck behandelt. — 2. dad. gek., daß man dem Reaktionsgemisch Salze, wie NaCl usw., oder sonstige Verbb. zusetzt. (D. R. P. 421267 Kl. 12i vom 11/11. 1923, ausg. 9/11. 1925.) KA.

Paul Alphonse Anguste Ducatel, Frankreich, *Zuführungsvorrichtung für Schwefelöfen u. dgl.*, bestehend aus einem Behälter für das zuzuführende Gut, dessen unterer Teil durch den Ofen erhitzt wird. Der Behälter kommuniziert mit einem in dem Ofen angeordneten Siphon. (F. P. 595512 vom 20/3. 1925, ausg. 5/10. 1925.) KAUSCH.

Metallbank u. Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung hochkonzentrierter Schwefelsäure*. Herst. von H_2SO_4 von 66° Bé u. Oleum unter Benutzung der Kombination des Kontaktverf. mit einem andern Verf. der H_2SO_4 -Herst. aus SO_2 -Gasen, 1. dad. gek., daß auf bekannte Weise ein Teil des SO_2 zunächst durch Kontaktmaterial u. SO_3 umgewandelt u. der Rest alsdann nach dem Verf. gemäß D. R. PP. 370369 (C. 1923. II. 1144) u. 370853 (C. 1922. II. 474) in H_2SO_4 übergeführt wird. — 2. dad. gek., daß die die Kontakanlage verlassenden Gase nach dem Verf. gemäß D. R. P. 378610 (C. 1923. IV. 528) aufgearbeitet werden. (D. R. P. 419559 Kl. 12i vom 27/2. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KAUSCH.

W. G. Mills und **Packards & J. Fison** (Thetford), Ltd., Ipswich, *Schwefelsäurekammer*. Ein Bleistreifen, der die Bleiplatten der Kammer tragen hilft, ist an diese angelötet u. bildet einen Trog zum Sammeln u. Verteilen von Kühlwasser. (E. P. 239397 vom 17.11. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KAUSCH.

Charles Mendès, Frankreich, *Schwefligsäureanhydrid*. Man bestimmt zwecks Dosierung des fl. SO_2 die zum Hindurchtreten einer gegebenen Menge der Fl. durch eine kalibrierte Öffnung erforderliche Zeit. (F. P. 595075 vom 13/3. 1925, ausg. 25/9. 1925.) KAUSCH.

Armand Jean de Montby und **Henry de Montby**, Frankreich, *Jod aus Meeralgeln*. Man verwendet einen App., der aus einem Behälter für die Waschwässer der Algen, die hier eingedampft werden sollen, einem Elektrolysator, in dem die Wasser sodann zirkulieren u. einer Eindampfvorr. besteht. (F. P. 595395 vom 17/6. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KAUSCH.

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren und Vorrichtung zur Aufarbeitung von rohem Ammoniakwasser* in ununterbrochenem Betriebe, 1. dad. gek., daß man das zulaufende rohe Ammoniakwasser durch eine Wärmeaustauschvorr., die vom ablaufenden h., vom NH₃ befreiten Gaswasser erwärmt wird, leitet u. dann in dünner Schicht über feste Körper von großer Oberflächenentw. leitet, die auf etwa 96° erwärmt sind, worauf man das so von den flüchtigen Säuren befreite Ammoniakwasser durch eine Kolonne fließen läßt, die ebenfalls mit festen Körpern von großer Oberflächenentw. gefüllt ist u. durch die von unten nach oben Dampf hindurchgeleitet wird, der das NH₃ mitnimmt u. bei seiner Verdichtung in einem Kühler löst. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1. dad. gek., daß eine von einer Förderpumpe abzweigende Speiseleitung durch einen Vorwärmer geführt u. durch eine zweckmäßig mit Wärmeschutzmasse bekleidete Leitung mit einer mit Blechmantel versehenen Vorkolonne verbunden ist, an die sich eine Destillierkolonne anschließt, die an ihrem unteren Ende mit einer Dampfzuleitung versehen ist, unterhalb welcher die zum Vorwärmer führende Ablaufleitung angeordnet ist. — Die geringen an HCl u. H₂SO₄ gebundenen Mengen NH₃ werden verloren gegeben, dadurch vermeidet man die durch den Kalkzusatz häufig eintretenden Verstopfungen u. gewinnt unmittelbar etwa 20%iges NH₃. (D. R. P. 420498 Kl. 12k vom 11/6. 1924, ausg. 27/10. 1925.)

KÜHLING.

Edgar Dugoujon, Frankreich, *Gewinnung von Ammoniak*. Über glühende Kohle, welche entweder von Natur Salze, wie Chloride, Sulfate, Carbonate o. dgl. des Na, K, Mg, Ca o. dgl. enthält oder der solche Salze in irgendeiner Weise zugefügt sind, wird ein Gemisch von Luft u. Wasserdampf geleitet. Das entstehende Wassergas soll bis zu 5% NH₃ enthalten. (F. P. 594712 vom 3/6. 1924, ausg. 17/9. 1925.)

KÜHLING.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Billingham, England, und **E. Collett**, Oslo, *Katalysatoren für die Ammoniaksynthese*. (Kurzes Ref. nach F. P. 570571; vgl. C. 1924. II. 1500.) Als Katalysatoren werden Ferrate oder Ferrite des Ca, Ba, Mg, Mn o. dgl. oder Reduktionserzeugnisse von diesen verwendet. Die Verbb. werden auf nassem oder feurigfl. Wege hergestellt, vorzugsweise durch Verschmelzen von Fe₂O₃ mit dem Oxyd eines der genannten Metalle u. Zerkleinern der kristallin. Schmelze. Die Katalysatoren bewirken die Ammoniaksynthese bei 90 Atm. Druck u. einer Temp. von 500°. (E. P. 237394 vom 29/5. 1924, ausg. 21/8. 1925.)

KÜHLING.

Ellis Foster Company, New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., *Ammoniakoxydation*. Man läßt ein NH₃ Luftgemisch mit erhitztem, gekörntem Kobaltvanadat als Katalysator in Berührung kommen. (A. P. 1558598 vom 26/4. 1918, ausg. 27/10. 1925.)

KAUSCH.

Atmospheric Nitrogen Corp., Solvay, N. Y., übert. von: **Lucien H. Great-house**, Clarendon, Virginia, *Salpetersäure aus Ammoniak*. Man komprimiert ein Gemisch von NH₃ u. O₂ u. unterwirft es alsdann katalyt. Oxydation, kühlt das Reaktionsprod. ab, so daß ein Teil fl. wird, läßt das fl. u. gasförmig gebliebene Prod. miteinander in gleicher Richtung unter gleichzeitiger Kühlung strömen, trennt dann das fl. Kondensat ab u. bringt beide alsdann in entgegengesetzter Richtung miteinander in Berührung unter Kühlung. (Can. P. 248516 vom 28/4. 1924, ausg. 7/4. 1925.)

KAUSCH.

Nobels Explosives Company Ltd., Stevenston, Schottl., *Wiedergewinnung und Konzentrierung von Salpetersäure*. (D. R. P. 417999 Kl. 78c vom 1/2. 1925, ausg. 26/8. 1925. E. Prior. 11/2. 1924. — C. 1926. I. 465.)

OELKER.

Max Kaltenbach, Frankreich, *Konzentration von Salpetersäure* mittels H₂SO₄ in einer Kolonne, durch die das Gemisch bei allmählich ansteigender Temp. zirkuliert. (F. P. 594865 vom 7/3. 1925, ausg. 22/9. 1925.)

KAUSCH.

Atmospheric Nitrogen Corp., Solvay, N. Y., übert. von: **Lucien H. Great-house**, Clarendon, Virginia, *Ammoniumnitrat*. Man läßt Stickoxyde von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ absorbieren. Hierbei entsteht ein Gemisch von NH_4NO_3 u. NH_4NO_2 u. CO_2 wird frei. Letzteres läßt man von einer wss. Lsg. von NH_3 absorbieren. Das Nitrat-Nitritgemisch wird mit HNO_3 behandelt. (Can. P. 248517 vom 28/4. 1924, ausg. 7/4. 1925.) KAUSCH.

Chemical Engineering & Wilton's Patent Furnace Co., Ltd. und **T. O. Wilton**, Westminster, und **N. Wilton**, Stanmore, England, *Ammoniumsulfat*. Aus dem Sättiger kommendes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird auf einem gelochten Förderband o. dgl. durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, im Anschluß daran mittels Ammoniakgas, -wasser oder wss. Lsgg. fixer Alkalien neutralisiert u. mittels h. Abgase getrocknet. (E. P. 235613 vom 20/2. 1924, ausg. 16/7. 1925.) KÜHLING.

F. J. Collin A.-G. zur Verwertung von Brennstoffen und Metallen, Dortmund, *Säurewäscher zur Ammoniaksalzgewinnung* u. dgl. aus Gasen oder Dämpfen nach Patent 335305, dad. gek., daß das Tauchrohr am unteren Ende mit einem Schaufel- oder Düsenkranz versehen u. nur dieser oder im wesentlichen nur dieser drehbar angeordnet ist. — Die Drehung des Kranzes erfolgt durch den Rückdruck des austretenden Gases; eine besondere Kraftquelle ist überflüssig. (D. R. P. 420909 Kl. 12k vom 1/11. 1924, ausg. 31/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 335305; C. 1921. II. 1054.) KÜHLING.

Paul Drosne und Léonce Blanchet, Frankreich, *Trennung von Gasgemischen*. Man verwendet für bestimmte Gasgemischbestandteile (z. B. Ar, He, Xe, Kr, Ne) je ein besonderes synthet. Lösungsm. (metallorgan. Verbb.). (E. P. 594760 vom 10/6. 1924, ausg. 18/9. 1925.) KAUSCH.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Argon*. Luft wird teilweise verflüssigt u. die erhaltene Fl. zunächst in fl. O_2 u. gasförmigen N_2 u. Ar_2 getrennt. Das Gasgemisch wird verflüssigt u. rektifiziert. Man erhält ein nur wenig N_2 u. O_2 enthaltendes Ar, das alsdann auf chem. Wege gereinigt wird. (E. P. 595470 vom 18/3. 1925, ausg. 3/10. 1925. A. Prior. 19/3. 1924.) KAUSCH.

C. Millberg, Asnières, Frankreich, *Phosphorsäure* Na_2HPO_4 , erhalten durch Behandeln von Mineralphosphaten mit H_2SO_4 u. Na_2CO_3 , wird mit einem unl. Pb-Salz u. einem Alkali umgesetzt u. das erhaltene $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ wird mit einer As-freien Säure in H_3PO_4 u. ein unl. Pb-Salz übergeführt. (E. P. 240148 vom 2/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 18/9. 1924.) KAUSCH.

Lindsay Light Company, Chicago, Illinois, übert. von: **Herbert N. Mc Coy**, Chicago, *Titansulfat*. Man behandelt bas. Titansulfat mit rauchender H_2SO_4 u. erhält $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. (A. P. 1559113 vom 14/6. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Lillian D. Wooster, Manbasset, N. Y. und **Philip L. Wooster**, *Entfärbungsmittel*. Man erhitzt zum Entfärben bereits verwendete Knochenkohle u. setzt sie den Dämpfen eines unvollständig verbrannten KW-Stoffs aus. (A. P. 1558137 vom 19/11. 1919, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Arthur Wesley Smith, Baltimore, Maryland und **William W. Varney**, Baltimore, *Entfärbungskohle*. Faserige vegetabil. Stoffe werden mit einer Metallsalzlsg. (Salze des Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Os, Th, Al), imprägniert, bei F. 600—800° trocken dest. u. bei F. 1200—1400° verkohlt. (A. P. 1559054 vom 10. 3. 1920, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

J. H. Brégeat, Paris, *Aktive Kohle*. Man imprägniert Holzkohlenstaub o. dgl. mit einer Alkalisilicat- oder einer ein Al- oder Fe-Salz enthaltenden Lsg. u. einem Bindemittel (Casein, Gummi), formt die erhaltene Paste u. fällt dann mit HCl oder Alkali das Silicat, wäscht aus u. calciniert die M. schließlich in einem geschlossenen

Behälter zwischen 600 u. 1000°. (E. P. 239744 vom 6/12. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reaktivierung fester Absorptionsmittel*, wie mit Bzn. beladene Kohle. Man benutzt die Kondensationswärme der das Reaktivierungsgefäß verlassenden Dämpfe zur Erzeugung frischer Dämpfe. (E. P. 239889 vom 14/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 15/9. 1924.) KAUSCH.

A. A. Backhaus, Baltimore, *Regenerieren von Absorptionsmitteln*. Absorptionsmaterial, wie zur Reinigung der Gärungskohlensäure verwendete aktive Kohle, wird durch Hindurchleiten von Dampf u. Trocknen durch ein h. Gas (Luft, N₂, CO₂) bei 50—150° regeneriert. (E. P. 240126 vom 4/6. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 17/9. 1924.) KAUSCH.

A. A. Backhaus, Baltimore, *Apparat zum Regenerieren von Absorptionsmaterial* bestehend aus einem durch 2 durchlochte Platten in 3 Kammern geteilten Behälter u. U-förmigen Rohren für Heiz- oder Kühlmittel. (E. P. 240127 vom 4/6. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 17/9. 1924.) KAUSCH.

Paul Marie Alfred Lebeau, Frankreich, *Aktive Kohle*. Man führt das zu verkohlende Material in Körperform (Kuben, Prismen, Zylinder, Pastillen usw.) über, taucht sie in H₂SO₄ (20—30° Bè), die ein Metallsulfat in Lsg. hält, das erst bei einer Rotglut übersteigenden Temp. reduziert werden kann. Die Verkohlung wird erst bei 500—600° u. dann bei 600—900° durchgeführt. (E. P. 595400 vom 18/6. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KAUSCH.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Calciumcarbid*, Ferrosilicium u. dgl. Die Ausgangsstoffe dienen als Widerstände u. die Elektroden, die fest angeordnet sind, werden mit einer M. aus körniger Kohle oder anderem unschmelzbaren Material bedeckt. (E. P. 240131 vom 13/7. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 19/9. 1924.) KAUSCH.

Carl Ehrenberg, Hermann Wiederhold, Fürstenwalde, Spreewald, **Carl Krug**, **Max Gerhard Holsboer**, Berlin-Friedenau, **Karl Fischer**, Zehlendorf, Wannseebahn, und **Studiengesellschaft für Ausbau der Industrie m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von Carbiden*, dad. gek., daß man Humuskohle oder humussäurehaltige Stoffe, wie Torf usw., mit Basen, wie Kalk, mit oder ohne Wasserzusatz mischt, die M. trocknen läßt, unter Umständen brikkettiert, verkocht u. die verkochte M. in dem Carbidofen auf Carbid bzw. auf Kalkstickstoff weiterverarbeitet. (D. R. P. 421268 Kl. 12i vom 30/11. 1923, ausg. 9/11. 1925.) KAUSCH.

Berthold Redlich, Feldkirchen b. München, *Carbidabstichpfanne*. Blockform für schmelzfl. Carbid, gek., durch einen beweglichen Boden u. eine schmale Rast an den Seitenwänden. (D. R. P. 421269 Kl. 12i vom 14/9. 1924, ausg. 9/11. 1925.) KAUSCH.

Thomas Ewan, Glasgow, *Entfernen von Alkalimetallen aus ihren Amalgamen*. (Schwz. P. 110523 vom 2. 4. 1924, ausg. 16. 6. 1925. E. Prior. 3/4. u. 8/12. 1923. — C. 1925. I. 748 [E. P. 222718].) KÜHLING.

Rössler & Hasslacher Chemical Company, New York, *Elektrolytische Gewinnung von Alkalimetallen und Halogenen aus Salzschnmelzen*. Die Elektrolyse erfolgt in offenen Behältern, die Zuführung des Salzes zu der Schmelze von oben her, so daß das Salz, ehe es in das elektr. Feld gerät, völlig entwässert ist. Die Anode befindet sich in der Mitte des Bades unter einer Glocke, durch welche das Halogen abgeführt wird; oberhalb der ringförmigen Kathode, welche die Anode umgibt, ist eine nach unten geöffnete Rinne angeordnet, welche das Alkalimetall auffängt u. von der aus es durch ein gebogenes Rohr in einen Sammelbehälter gelangt. (Schwz. P. 111355 vom 31/5. 1924, ausg. 1/8. 1925.) KÜHLING.

National Magnesia Manufacturing Co., San Francisco, Californien, übert. von: **George Nelson Libby**, Redwood, City, Californien, *Alkalicarbonat*. Man gibt MgO zu einer gesätt. Lsg. von Trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). (A. P. 1558901 vom 25./5. 1922, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Enrico Niccoli, Tripolis, *Kalisalze aus Seewasser*. Aus dem Trockenrückstand des durch Sonnenwärme eingedampften Seewassers erhält man ein Salzgemisch, das auf das Doppelsalz $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ verarbeitet wird, aus dem MgSO_4 als Nd. u. K_2SO_4 als Lsg. gewonnen wird. (F. P. 594904 vom 10/3. 1925, ausg. 23/9. 1925.) KAUSCH.

Gewerkschaft Einigkeit I, Ehmen b. Fallersleben, *Herstellung von Streusalz aus Steinsalzpuder*, 1. dad. gek., daß der Salzpuder mit einer gesätt. Salzlg. so angefeuchtet wird, daß die Salzkörnchen in einer gesätt. Salzlg. eingebettet sind, worauf die M. in einer Trockenvorr. derart schnell getrocknet wird, daß ein zusammenbackendes Konglomerat von Salzkörnchen entsteht, das durch Vermahlen wieder zu zerkleinern ist. — 2. dad. gek., daß der Salzpuder gewaschen, darauf von dem größten Teil der Waschlfl. befreit, hierauf schnell getrocknet u. wieder vermahlen wird. (D. B. P. 421788 Kl. 121 vom 13/9. 1924, ausg. 17/11. 1925.) KA.

National Chemical Company, Syracuse, N. Y., übert. von: **Joseph A. Bradburn**, Syraeuse, *Vereinigung von calcinierter Soda mit Wasser*. Man führt die Na_2CO_3 u. W. (10—50%) durch einen mit harten Kugeln oder dgl. beschickten Behälter von kreisförmigem Querschnitt (Trommel, Drehrohr) unter Drehen des Behälters, wobei der Behälter außen von W. berieselt wird. (A. P. 1557974 vom 14/7. 1921, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabriken Kunheim & Co. A.-G., Deutschland, *Natriumsulfid oder analoge chemische Verbindungen, sowie krystallinische oder kolloide organische Substanzen in Kornform oder in Gestalt kleiner Stücke*. Man läßt eine Schmelze der betreffenden Substanz in Tropfenform auf Flächen von geeigneter Temp. fallen. (F. P. 595282 vom 18/3. 1925, ausg. 30/9. 1925. D. Priorr. 1/5. 1924 u. 10/2. 1925.) KAUSCH.

Hermann Frischer, Zehlendorf, Wannseebahn, *Vorrichtung zur Darstellung von Sulfat und Salzsäure* aus NaCl u. H_2SO_4 oder NaHSO_4 , 1. bestehend aus einer beheizten Reaktionstrommel mit im Innern angeordnetem Rührwerk u. von diesem bei der Umdrehung des Rührwerks oder der Trommel hochgehobenem Rollkörper. — 2. dad. gek., daß man Stangen bzw. Rohre als Rollkörper anwendet. (D. B. P. 421319 Kl. 121 vom 6/8. 1919, ausg. 10/11. 1925.) KAUSCH.

Borax Consolidated, Ltd. und **A. A. Kelly**, London, *Natriumpentaborat*. B-Erze wie Boronatrocalcit wird mit SO_2 behandelt bis zur Sättigung, dann eine berechnete Menge unbehandeltes Erz zugesetzt u. das Ganze in Ggw. von W. u. am besten Na_2SO_4 erhitzt. (E. P. 239758 vom 18/12. 1924, ausg. 8/10. 1925. Zus. zu E. P. 180110; C. 1922. IV. 624 [A. A. KELLY u. B. C. JONES].) KAUSCH.

Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, *Herstellung von aus festen löslichen Alkalisilicaten bestehenden Formlingen*. (Schwz. P. 111494 vom 24/3. 1924, ausg. 17/8. 1925. D. Prior. 2/5. 1923. Zus. zu Schwz. P. 109703; C. 1925. II. 2578. — C. 1924. II. 1388.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln, **Hermann Oehme** und **Ernst Herrmuth**, Köln-Kalk, *Elektrolytische Darstellung von Erdalkalimetallen* mit einer sich allmählich hebenden Berührungskathode, 1. dad. gek., daß man den Erdalkalimetallstab oberhalb der Berührungsstelle mit der Salzschnmelze von außen kühlt. — 2. dad. gek., daß man die Kühlung durch Zuleitung eines Gasstromes vornimmt. — Z. B. umgibt man den Erdalkalimetallstab mit einem von W. durchströmten Zylinder oder Ring, der so viel Kälte ausstrahlt, daß das Abschmelzen des Stabes vermieden wird. (D. B. P. 420042 Kl. 40c vom 24/11. 1923, ausg. 15/10. 1925.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Entwässerung von Calciumhypochloritverbindungen* durch Hitze u. gegebenenfalls Vakuum, bis sie nur noch einen bestimmten Wassergehalt aufweisen (z. B. 1%), worauf man sie mit wasserfreiem Verb. (CaO) mischt. (F. P. 595277 vom 18/3. 1925, ausg. 30/9. 1925. D. Prior. 15/4. 1924.) KAUSCH.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: **Paul Cottringer** und **William B. Collings**, Midland, *Wasserfreies Magnesiumchlorid*. Man vermischt teilweise entwässertes $MgCl_2$ mit n. entwässertem Salz in fester Form u. erhitzt das Gemisch bis zum Austreiben des Krystallisationswassers. (A. P. 1557660 vom 10/3. 1921, ausg. 20 10. 1925.) KAUSCH.

Gewerkschaft Burbaoh und **F. Wienert**, Beendorf b. Helmstedt, *Herstellung von Thenardit und Glaubersalz*, gemäß welchem $NaCl$ u. $MgSO_4$ zu Vanthoffit umgesetzt werden, dad. gek., daß Kieserit auch in schwerl. Form mit Steinsalz in beliebigen Verhältnissen oder kieserithaltige Kalisalzlöserückstände von beliebiger Zus. zu Vanthoffit umgesetzt werden u. dieser durch Schlämmen von den unzersetzten Ausgangsprödd. getrennt u. sodann gel. wird, worauf aus dieser Lsg. in an sich bekannter Weise nach Sättigung mit Steinsalz in der Hitze Thenardit oder durch Abkühlung Na_2SO_4 gewonnen wird. (D. R. P. 421325 Kl. 121 vom 6/12. 1923, ausg. 10/11. 1925.) KAUSCH.

Glen Lenardo Williams, Detroit, Michigan, *Tonerdehydrat*. Man fällt eine Kaliumaluminatlsg. mit Kesselfeuerungsgasen, die gebundenes N_2 enthaltende Verb. CO_2 , KW-Stoffe u. H_2 enthalten. (A. P. 1559489 vom 29/12. 1923, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Henry J. Lea, Santa Monica und **Clifford W. Humphrey**, Burlingame, Californien, *Aluminiumchlorid*. Man zersetzt entwässertes $Al_2(SO_4)_3$ in Al_2O_3 u. $3SO_3$ u. läßt letzteres auf ein Chlorid enthaltendes W. einwirken. Das Al_2O_3 wird mit Cl_2 , das aus der HCl gewonnen wurde, behandelt. (A. P. 1558897 vom 20,6. 1923, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

L. G. Patrouilleau und **Soc. Anon. Alumine et Dérivés**, Paris, *Aluminiumsulfat*. Rohe, Fe-haltige $Al_2(SO_4)_3$ -Lsgg., aus Bauxit erhalten, werden erhitzt u. elektrolysiert. Es bildet sich $FeSO_4$ u. bas. $Al_3(SO_4)_3$, vorhandenes Ti fällt als TiO_2 aus. Dann wird die Lsg. in W. gegossen, wobei das bas. Sulfat ausfällt, das mit H_2SO_4 in das $Al_3(SO_4)_3$ übergeführt wird. (E. P. 240435 vom 8/9. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 29/9. 1924.) KAUSCH.

Louis Gabriel Patrouilleau und **Société Anonyme Alumine et Dérivés**, *Aluminiumsulfat, Tonerde usw.* Bauxit oder dgl. wird mit H_2SO_4 behandelt u. die erhaltene Fe_3 -Salze enthaltende Lsg. elektrolysiert. Die Lsg. wird dann zwecks Abscheidung von bas. $Al_3(SO_4)_3$ verd. (F. P. 595062 vom 13/3. 1925, ausg. 25/9. 1925.) KAUSCH.

Canadian Westinghouse Co. Ltd., Ontario, Canada, übert. von: **John W. Marden**, East Orange, N. J., *Metallhalogenide*. Man gewinnt wasserfreie Halogensalze hochwiderstandsfähiger Metalle, indem man das hydratisierte Salz in W. löst u. das W. in dem positiven Kern des Salzes durch eine flüchtige Substanz unter Erhitzen ersetzt, worauf die Lsg. zwecks Verjagung der flüchtigen Substanz u. des W. behandelt wird. (Can. P. 248304 vom 12 3. 1923, ausg. 31/3. 1925.) KAUSCH.

Heddernheimer Kupferwerk und **Süddeutsche Kabelwerke, A.-G.**, Abteilung **Süddeutsche Kabelwerke** (Erfinder: **Adolf Kirchner**), Mannheim, *Herstellung eines von freien Säuren völlig freien künstlichen Eisenoxydes* (Eisenrot, Eisenmennige u. dgl.) zwecks Verwendung als Farbstoff u. dgl., aber mit Ausschluß der Verwendung für Emailierungszwecke u. zur Herst. keram. Glasuren, gek. durch einfaches Hinzumischen von trockenem $BaCO_3$ bei gewöhnlicher Temp. — Das

durch Umsetzung mit der vorzugsweise in Betracht kommenden H₂SO₄ entstehende BaSO₄ hat wegen seiner Unlöslichkeit u. geringen Menge keinen ungünstigen Einfluß auf die färberischen Eigenschaften des Fe₂O₃. (D. R. P. 420280 Kl. 22f vom 23/4. 1921, ausg. 22/10. 1925.) KÜHLING.

Kalmus, Comstock & Wescott, Inc., Boston, übert. von: **Ernest W. Wescott**, Niagara Falls, V. St. A., *Eisenoxyd aus oxydischen eisenhaltigen Rohstoffen*. Fein zerkleinerte oxydische Eisenerze, eisenhaltige Bauxite, Tone, Sande u. dgl. werden mit einer Menge Kohle gemischt, welche nur zur Red. von etwa 12—13% des vorhandenen Fe₂O₃ ausreicht u. die M. entweder unmittelbar oder nach vorangehender Red. dieses Anteils an Fe₂O₃ bei 400—450° mit einem Strom von gegebenenfalls stickstoffhaltigem Cl₂ oder Br₂ behandelt. Die dest. Halogenide werden in eine auf 100—150° erhitze Vorlage geleitet, wo sich Eisenhalogenid, flüchtige Schwermetallchloride u. Flugstaub niederschlagen, während überschüssiges Halogen, Schwefel-, Phosphorhalogenide usw., entweichen. Das Destillat wird unter Durchleiten eines Luftstroms auf etwa 450° erhitzt, wobei sich nur Eisenhalogenid verflüchtigt, das in einem angeschlossenen, auf 700—800° erhitzten Behälter mittels Luft zu Fe₂O₃ u. Cl₂ verbrannt wird. Letzteres wird, in Mischung mit dem unverbrauchten N₂ der Luft, zur Chlorierung weiterer Rohstoffmengen verwendet. (A. P. 1552786 vom 14/7. 1922, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

Pomilio Brothers Corporation, New York, übert. von: **Umberto Pomilio und Francesco Giordani**, Neapel, *Entfernung von Eisen aus Leucitgestein gewonnenen Lösungen*. Leucit wird mit einer Säure (HCl) behandelt, das SiO₂ aus der erhaltenen Lsg. abgeschieden u. diese zwecks Abscheidung der Fe elektrolysiert. (A. P. 1559179 vom 25/8. 1922, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Naamlooze Vennootschap Philips' Gloeilampen Fabrieken, Eindhoven, Holland, *Hafnium und Zirkoniumverbindungen*. Hf u. Zr-Phosphate, die man aus den Erzen durch Behandeln mit H₂SO₄ u. H₃PO₄ erhalten kann, werden von der Mutterlauge getrennt u. in Alkali unter Zusatz von H₂O₂ oder gewissen organ. Verbb. gel., die mehrwertige Alkohole oder A. u. Carboxylgruppen als Komplexverbb. (Glycerin, Glucose, Rohrzucker, Pyrocatechin, Pyrogallol, Milch- u. Weinsäure u. verschiedenartige Alkohole) enthalten. (E. P. 238543 vom 8/8. 1925, Auszug veröff. 7/10. 1925. Prior. 13/8. 1924.) KAUSCH.

A. S. Cachemaille, London, *Hochschmelzende Metalle*. Die Oxyde der hochschm. Metalle, z. B. von Zr, U, Th, V, Ta oder Cr werden mit einem Halogensalz eines Alkali- oder Erdalkalimetalles u. einem freien Alkalimetall, welches von dem Metall des verwendeten Halogensalzes verschieden ist, in einer inerten Atm. innerhalb eines geschlossenen Gefäßes erhitzt. Die Erzeugnisse werden nacheinander mit A., W. u. verd. Säure ausgezogen u. gegebenenfalls noch mit Aceton oder A. nachgewaschen. (E. P. 238347 vom 7/7. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KÜHLING.

S. C. Smith, London, *Bleicarbonat*. PbSO₄ wird mit überschüssiger wss. Lsg. von NH₃ u. gleichzeitig oder anschließend mit CO₂ oder CO₂ enthaltenden Gasen oder mit einer wss. Lsg. von NH₃ behandelt, welche vorher teilweise oder ganz mit CO₂ gesätt. worden war. Die Temp. wird zweckmäßig allmählich von 30° auf 70° gesteigert. Zur Behandlung des PbSO₄ kann zunächst eine Ammoniaklg. dienen, welche von einem vorangehenden gleichartigen Verf. (NH₄)₂SO₄ enthält; sie wird nach Absättigung des NH₃ durch H₂SO₄ durch frische Ammoniaklg. ersetzt. Die Filtrate vom PbCO₃ werden auf (NH₄)₂SO₄ oder freies NH₃ verarbeitet. (E. P. 239257 vom 5/5. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KÜHLING.

S. C. Smith und Chemical & Metallurgical Corporation, Ltd., London, *Blei- und Zinksalze, sowie Ammoniumchlorid*, PbCl₂ oder PbOCl oder ein solches enthaltendes Doppelsalz mit Zn wird mit einem Sulfit oder Bisulfit oder einem Oxyd u. Carbonat u. SO₂ behandelt. Nach Abscheidung des ZnSO₄ wird die Mutterlauge

geteilt. Ein Teil wird auf NH_4Cl verarbeitet u. der andere Teil für das ursprüngliche Verf. verwendet. Auf analoge Weise werden Pb-Zn-Erze verarbeitet. (E. P. 239558 vom 15/3. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KAUSCH.

S. C. Smith and Chemical & Metallurgical Corporation, Ltd., London, Bleisulfat. Auf eine Suspension von PbCl_2 läßt man ZnSO_4 unter solchen Bedingungen einwirken, daß eine 20%ig. ZnCl_2 -Lsg. erhalten wird. Man kann auch festes PbCl_2 mit kryst. ZnSO_4 auf 300—400° erhitzen u. das erhaltene ZnCl_2 ausziehen aus der M. (E. P. 239559 vom 15/3. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KAUSCH.

Consortium für Nassmetallurgie, Oker, Harz, Bleisalze. Pb-Erze, -Schlacken usw. werden mit HCl , wenn erforderlich, angesäuert u. mit einer konz. Lsg. von Alkali- oder Erdalkalichlorid behandelt. Die Pb enthaltende Lsg. wird vom Fe mit metall. Pb gefällt. Dann setzt man ein Alkali- oder Erdalkalioxyd, -hydroxyd oder -carbonat hinzu um PbOCl_2 zu erhalten. Letzteres wird in W. suspendiert u. mit Säure das entsprechende Pb-Salz gebildet. (E. P. 240401 vom 11/11. 1924, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 23/9. 1924.) KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: Frank W. Hall, Port Arthur, Texas, Regenerieren von Fullererde. Man wäscht den Ton mit einem Gemisch von Aceton u. Bzl. (A. P. 1558163 vom 8/1. 1925, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, übert. von: Robert E. Wilson, Chicago, Regenerieren von Fullererde. In der verbrauchten Fullererdemasse wird in einem Teil eine lokale Verbrennung herbeigeführt u. letztere durch hindurchgeblasene Luft in Ggw. eines inerten Gases durch die ganze M. getrieben. (Can. P. 248400 vom 19/11. 1924, ausg. 31/3. 1925.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

A. F. Gorton und W. H. Groves, Neuer Typ von Sauerstoff-Acetylen-Schmelzöfen mit Angaben über das Verhalten von feuerfesten Stoffen bei SK 40. Ein kleiner Ofen aus elektr. geschmolzener Magnesia enthält einen seitlichen Schlitz zur Beobachtung des Niedergehens der Segerkegel. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 768 bis 774. 1925.) SALMANG.

D. C. Lindsay und W. H. Wadleigh, Einige Beobachtungen über die Trocknung von Tonen. Vf. untersuchten die Einw. von Gestalt, Temp., Dampfdruck, Feuchtigkeit u. Luftströmung auf den Trockenvorgang. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 677 bis 694. 1925. Bur. of Stand.) SALMANG.

Louis Anderson, Vergleich der Methoden zur Feststellung der Garung von Terrakotta. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 762—68. 1925. Ill.) SALMANG.

D. Tschernobajew, Berechnung des Kohlebedarfs in Zementdrehöfen. Versuchsergebnisse über den Wärmearaufwand bei B. der Zementklinker u. eine Formel für den Kohleverbrauch. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 702—08. 1925. Kiew, Polytechn. Inst.) SALMANG.

Samuel J. Mc Dowell und Hobart M. Kraner, Die Einwirkung der Hitze auf die Festigkeit von gebrannten Kieselgur-Portlandzementmischungen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 784—88. 1925. Flint Mich., A. C. SPARK PLUG CO.) SALMANG.

Oliver Bowles, Wässerung von Anhydrit. Ein Zusatz von Anhydrit zu Gips hat keinen Einfluß auf das Abbinden des letzteren. (Engin. Mining Journ.-Press. 120. 778—79. 1925.) ENSZLIN.

D. A. Moulton, Bericht über die Untersuchung von Pflastersteinen aus Jowatonen. Der Einfluß der verschiedenen Verformungsarten u. von Zusätzen von Magnesia u. Kolloiden wurden untersucht. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 694—702. 1925. Ames, Iowa, Iowa State Coll.) SALMANG.

Richard Moldenke, Erfordernisse feuerfesten Materials in der Graugußgießerei. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 712—20. 1925.) SALMANG.

H. A. Schwartz, *Die wichtigsten Anforderungen an feuerfeste Stoffe in der Gießerei von schmiedbarem Guß.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 708—12. 1925. Cleveland Ohio, Nat. Malleable Casting Co.) SALMANG.

E. Schürmann und W. Böhm, *Beitrag zur Untersuchung von feuerfesten Materialien und anderen tonerdereichen Stoffen.* Die Ausfällung des Al durch Einleiten von HCl in seine Lsg. (vgl. SCHÜRMAN u. SCHOB, Chem.-Ztg. 48. 97; C. 1924. I. 2189) läßt sich auf *Tonerdesilicate* anwenden. Der Aufschluß erfolgt nach BERZELIUS mit H₂SO₄/HF. Vor dem Fallen muß die HF entfernt werden. Der genaue Analysengang u. Beleganalysen werden mitgeteilt. (Chem.-Ztg. 49. 933—34. 958—59. 1925. Berlin-Dahlem.) JUNG.

—, *Keramik im Bureau of Standards.* Es wird die Unters. u. Entwicklung von widerstandsfähigen Materialien für die Zement- u. Glasindustrie behandelt. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 867—69. 1925.) ENSZLIN.

A. C. Harrison, *Ein Apparat zur Bestimmung der Bruchfestigkeit von Tonen und Glasproben.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 774—84. 1925. Bur. of Stand.) SALM.

Kurt Bamberger und Robert Schweizer, Würzburg, *Herstellung von Kupferspiegeln auf Glas u. anderen nichtmetall. Stoffen* durch Niederschlagen des Metalles aus Salzlsgg. mit Hilfe von Reduktionsmitteln in Abwesenheit organ. Stoffe, z. B. mit Hilfe von Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalzen, dad. gek., daß man bei einer bestimmten Alkalität — bei Anwendung von Hydrazinsalzen Alkalität von etwa 0,5% — u. in Ggw. von suspendiertem Cu(OH) arbeitet. — Es können beliebige anorgan. Kupferverb. verwendet werden; die Spiegel besitzen hohen Glanz u. haften gut. (D. R. P. 420469 Kl. 32b vom 6/2. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KÜH.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. (Erfinder: Heinz Nachod), Berlin, *Leicht schmelzbare Gläser und Emailen.* (D. R. P. 420716 Kl. 32b vom 2/2. 1924, ausg. 2/11. 1925. — C. 1925. I. 888. [E. P. 223837.]) KÜHLING.

Deutsche Rotawerke G. m. b. H., Aachen, *Zuschmelzen von Hohlgefäßen aus Glas u. dgl. in denen sich ein Überdruck befindet*, dad. gek., daß das Zuschmelzen in einem Raume vor sich geht, in dem mindestens der gleiche Druck wie in dem zuzuschmelzenden Gefäße herrscht u. in dem, falls der Inhalt des zuzuschmelzenden Gefäßes ein durch Druck u. Kälte verflüssigtes Gas oder eine bei niedriger Temp. sd. Fl. ist, nicht nur mindestens der gleiche Druck, sondern auch höchstens die gleiche Temp. herrscht wie in dem Gefäß selbst. — Weitere 4 Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 420757 Kl. 17g vom 21/11. 1923, ausg. 31/10. 1925.) KAUSCH.

Corning Glass Works, übert. von: William C. Taylor, Corning, V. St. A., *Gläser*, welche gegebenenfalls neben Al₂O₃, Na₂O u. B₂O₃ enthalten SiO₂, ZrO₂ u. Li₂O, z. B. 70% SiO₂, 10—15% B₂O₃, 1—5% Al₂O₃, weniger als 6% Na₂O, bis 2% Li₂O u. bis 6% ZrO₂. (Can. P. 243316 vom 28/7. 1924, ausg. 31/3. 1925.) KÜ.

V. Skola, Pilsen, *Glas.* Bei der Herst. von Magnesiumborosilicatglas wird das dem Ansatz zuzufügende Mg in Form von Magnesiumborat oder -pyroborat verwendet, welches durch Glühen einer Mischung von B₂O₃ u. MgO oder solcher Verb. erhalten wird, die beim Glühen B₂O₃ u. MgO bilden. (E. P. 239349 vom 20/8. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KÜHLING.

F. M. Ekert, Blasewitz, *Glas, Porzellan u. dgl.* SiO₂, Aluminiumsilicat oder Gemischen von beiden werden AlF₃ oder Siliciumaluminiumfluorid als Flußmittel zugesetzt. Soll mehr steinartige Ware erzeugt werden, so wird MgF₂ oder Siliciummagnesiumfluorid verwendet. (E. P. 238690 vom 5/8. 1924, ausg. 11/9. 1925.) KÜHLING.

Bullers Ltd., London, **F. R. Pennell** und **E. J. Hackley**, Stoke-on-Trent, England, *Entlüften von Töpferton*. Die Entlüftung geschieht durch Evakuieren innerhalb eines dicht schließenden Gefäßes, welches zwischen einer senkrecht u. einer wagrecht stehenden Mühle angeordnet ist. (E. P. 236 687 vom 28/4. 1924, ausg. 7/8. 1925.) KÜHLING.

Woldemar Martinoff, Riga, Lettland, *Herstellung von Kunststoffen, wie Kunstholz, Kunststein usw.* In einer Mischung von Chlormagnesiumlg. mit gebranntem Magnesit wird ein Fällstoff eingetragen, gerührt, ohne Druck u. Wärme in die Form gebracht u. sich selbst überlassen, zur Herst. von künstlichem Marmor setzt man der Mischung getrockneten, gesiebten Sand zu; zur Herst. von Kunstholz trägt man in die Mischung fein zerkleinerten Holzfasernstoff, Sägespäne usw. ein. (Schwz. P. 110439 vom 24/3. 1924, ausg. 1/6. 1925.) FRANZ.

G. Polysius Eisengießerei und Maschinenfabrik, Dessau, *Brennen von Zement u. dgl. in einem Drehofen*, dad. gek., daß die Vorbehandlung des Gutes durch elektr. Widerstandsheizung erfolgt, während durch eine Brennstoffeuerung beliebiger Art der Sinterzone nur soviel Wärme von hoher Temp. zugeführt wird, wie zur Durchführung der Sinterung notwendig ist. — Das Verf. ist für Gegenden wichtig, in denen große Wasserkräfte zur Stromerzeugung vorhanden sind. (D. R. P. 420 005 Kl. 80c vom 9/3. 1924, ausg. 20/10. 1925.) KÜHLING.

Oskar Nickel, Mülheim, Ruhr, und **Reinhold Markwitz**, Duisburg, *Herstellung von Hochofenschlackenzement*. (D. R. P. 420 850 Kl. 80b vom 28/1. 1922, ausg. 2/11. 1925. — C. 1923. IV. 408.) KÜHLING.

G. E. A. Cuyllits, Haag, Holland, *Zement*. Zur Herst. von Zement bestimmte Schlacken werden mit geringen Mengen von Kontaktstoffen vermisch, welche einen höheren Sinterungspunkt oder F. besitzen als das zu erbrennende Gut, u. dann in einer reduzierenden oder abwechselnd in einer reduzierenden u. oxydierenden Atm. gesintert. (E. P. 238 340 vom 2/7. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KÜHLING.

Flintkote Co., Boston, übert. von: **Albert Lewis Clapp**, Danvers, V. St. A., *Zement-Asphaltmischung*. Verflüssigter Asphalt wird mit Portlandzement gemischt u. die Mischung in einen wss. Brei von Portlandzement u. gegebenenfalls Alkalisilicat eingerührt. Die Mischung bindet zu einer harten M. ab. (Can. P. 248326 vom 16/5. 1924, ausg. 31/3. 1924.) KÜHLING.

J. U. A. Ohlsen, Kopenhagen, *Bindemittel*, bestehend aus Sorelzement oder anderen hydraul. Bindemitteln, mit bituminösen oder harzigen Stoffen getränkter Kieselgur o. dgl. u. gegebenenfalls Füllmitteln, wie Asbest oder Schlackenwolle, z. B. aus 1 Teil Sorelzement, 3 Teilen Diatomcenerde, 1 Teil Bitumen u. 2 Teilen Füllmittel. (E. P. 236 827 vom 16/1. 1925, ausg. 7/8. 1925.) KÜHLING.

William H. Crume, Dayton, V. St. A., *Baustoffe*. Grobkörnige Schlacke oder kohlefreie Feuerungsrückstände werden mit Kieselgur, Ca(OH)₂ u. soviel W. gemischt, daß die M. breiig wird. Die Mischung wird dann geformt u. in geschlossenen Gefäßen unter hohem Druck der Einw. von Dampf ausgesetzt. (A. P. 1552 051 vom 6/1. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

British & Foreign Lime & Powder Corp. Ltd., Birmingham, und **T. A. Reid**, London, *Brennen von Kalk*. Ein Teil der erforderlichen Kohle wird in dem Kalkbrennofen getrennt vom Kalk gehalten u. durch den zwischen dem Kalkstein brennenden Brennstoff erhitzt. (E. P. 238 929 vom 22/5. 1924, ausg. 18/9. 1925.) KAUSCH.

David R. Bone, Oglesby, Texas, *Gelöschter Kalk*. Kalk wird in Klumpenform in einen Wagen mit Netzboden eingebracht, der Wagen in W. gebracht u. das fiberschüssige W. durch den Boden abfließen gelassen. (A. P. 1556 670 vom 21/9. 1923, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Charles L. Mc Kenzie, Pittsburgh, übert. von: **Douglas M. Harrison**, East St. Louis, V. St. A., *Härten und Wasserfestmachen von Kalkmischungen*. Den zu

behandelnden Stoffen werden Mischungen zugesetzt, welche einen wasserabstoßenden Stoff, ein wasserbindendes Halogensalz u. Eisenstaub oder ein Metallcarbonat enthalten. (Can. P. 247396 u. 247397 vom 11/6. 1924, ausg. 3/3. 1925.) KÜHLING.

Wladimir Orlovsky, Wien, *Baustoffe*. Mischungen von organ. Stoffen, Gipspulver u. unvollkommen gelöschtem CaO werden entweder in losem Zustand als Füllstoffe für Wände von Bauten benutzt oder geformt, aber vor völligem Abbinden aus der Form genommen. In beiden Fällen erfolgt das völlige Erhärten unter der gemeinschaftlichen Einw. der CO₂ u. Feuchtigkeit der Luft. (Can. P. 248242 vom 19/5. 1924, ausg. 31/3. 1925.) KÜHLING.

Dr. North A.-G., Hannover, *Herstellung von Silicasteinen* aus Felsquarzen oder Sanden u. dem üblichen Bindemittel, dad. gek., daß dem pulverigen oder gemahlene Quarz gut zerkleinerte Kohle mit dem Bindemittel zugleich beigemischt wird. — Der Kohlenzusatz bewirkt, daß die in der Hitze eintretende, unter Volumenvermehrung verlaufende Umwandlung in Tridymit u. Christobalit in wenigen Stdn. beendet ist. (D. R. P. 420851 Kl. 80b vom 30/10. 1921, ausg. 2/11. 1925.) KÜHLING.

James J. Burke, Tulsa, V. St. A., *Kunststeine*. 1 Teil Zement wird mit 2 Teilen gesiebt u. gewaschenem Sand gemischt, die M., gegebenenfalls unter Zusatz von Farbstoff, mit soviel einer wss. Lsg. von Wasserglas u. H₃BO₃ vermischt, daß ein plast. Erzeugnis entsteht, geformt u. während des etwa 10 Tage währenden Erhärtens täglich mehrere Male befeuchtet. (A. P. 1552270 vom 15/2. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

F. R. A. Sundell, Stockholm, *Kunststeine*. Eine verd. Leimlsg. wird mit einer Aufschwemmung von CaO in W. u. soviel Gips gemischt, daß eine breiige M. entsteht. Diese wird auf einer Glasplatte geformt u. die Oberfläche, um das Lösen von der Form zu erleichtern, mit h. Sand, Asche o. dgl. bedeckt. (E. P. 239497 vom 5/8. 1925, Auszug veröff. 28/10. 1925. Prior. 6/9. 1924.) KÜHLING.

Lucien Neu, Frankreich, *Herstellung von Ziegeln*. Zwecks Verkürzung der zum Trocknen u. Brennen erforderlichen Zeit wird eine der Oberflächen der Ziegel mit einigen mm hohen, schmalen Vorsprüngen versehen. (F. P. 593055 vom 5/2. 1925, ausg. 17/8. 1925.) KÜHLING.

Pierre Prevost, Paris, *Bindemittel*. Gekörnte Schlacke wird mit CaO u. Natriumsalz gemischt, die Mischung gemahlen u. mit weiteren Mengen Schlacke gemischt. (Can. P. 247069 vom 13/6. 1924, ausg. 24/2. 1925.) KÜHLING.

G. J. Fink, Washington, übert. von: J. A. McCormick, Kranklin Park, und C. A. Gabell, Washington, V. St. A., *Bindemittel*, bestehend aus einer Mischung von gelöschtem CaO, Al enthaltenden Stoffen, wie Calciumaluminat, Na-Aluminat oder Ton, Sulfaten, wie FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃, MnSO₄, NaSO₄ o. dgl., u., vorzugsweise unl., Carbonaten, wie ZnCO₃, PbCO₃, CaCO₃, BaCO₃ o. dgl. Es kann auch etwas Zucker zugesetzt werden, um das Abbinden zu verzögern. (E. P. 239504 vom 24/8. 1925, Auszug veröff. 28/10. 1925. Prior. 5/9. 1924.) KÜHLING.

H. Peace, Batley, England, *Mörtelmassen*. Sand, zerkleinerte Steine, Granit, Ziegel o. dgl. werden mit Portlandzement u. W. gemischt, in geölte wasserdichte Formen gebracht u. diese zwecks Entfernung von W. u. Luft häufigen Erschütterungen unterworfen. Das Abbinden der MM. läßt man unter vermindertem Druck erfolgen. (E. P. 239576 vom 4/6. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KÜHLING.

François Gaston Cros, Frankreich, *Mittel zum Wasserfestmachen von Mörtel, Beton o. dgl.* 1 Teil geschmolzener Talg wird bis zur Erzielung einer völlig gleichmäßigen Mischung mit etwa 3 Teilen käuflichen Wasserglases, besonders Kaliumwasserglas, verrührt. Das Erzeugnis wird dem zum Anmachen des Mörtels, Betons usw. verwendeten W. zugesetzt, in dem es sich leicht verteilt. (F. P. 594062 vom 12/5. 1924, ausg. 5/9. 1925.) KÜHLING.

Louis Grunewald, Frankreich, *Bindemittel*. Ton wird mit 1—3% seines Gewichtes an einer Mischung von CaO u. Casein u. mit W. gemischt. Die Mischung dient als wasserfestes mörtelartiges Bindemittel. (F. P. 595 035 vom 28/2. 1925, ausg. 25/9. 1925. Schwz. Prior. 13/2. 1925.) KÜHLING.

Kerament- und Kunststeinwerke C. H. Jerschke A.-G., Breslau, *Herstellung einer Kaltglasur auf Baustoffen, wie Beton, Sandstein, Ton, Mauerwerk u. dgl.*, nach Pat. 298378, dad. gek., daß an Stelle von in Ggw. von Alkalien oxydierten, von flüchtigen Ölen befreiten bituminösen Stoffen andere Massen verwendet werden, die zum Wasserdichtmachen von Beton oder Mörtel dienen, mit Ausnahme von bloßen Fettemulsionen, d. h. Fl., in denen das Fett nur fein verteilt, jedoch chem. unverändert enthalten ist. — Geeignet sind nicht oxydierte bituminöse, ferner wachs- u. harzartige Stoffe, Mischungen von ammoniakal. Zinklsgg. u. Seife, von bas. ölsaurem Ca u. Lsgg. von Al₂(SO₄)₃ u. dgl. (D. R. P. 419902 Kl. 80b vom 17/8. 1920, ausg. 13/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 298 378; C. 1917. II. 443.) KÜHLING.

Charles E. Kraus, New York, *Herstellung bildsamer Massen*. (D. R. P. 420552 Kl. 80b vom 3/6. 1923, ausg. 26/10. 1925. — C. 1925. I. 888.) KÜHLING.

Heinrich Brunk, Dortmund-Brackel, *Bildung von Körpern aus Schlackenwolle* nach Pat. 331675, dad. gek., daß die durch Lockerung, Separierung u. Reinigung auf einem Rüttelsieb zu Kugelschrot verfilzte Rohmasse entweder in feuchter Beschaffenheit mit Pulver tier. oder pflanzlicher Leime, wasserl. Harz o. dgl. bestreut oder in wss. Lsgg. dieser Stoffe oder in Laugen von Salzen geschleudert wird, worauf sie mit oder ohne Herst. eines wasserdichten Überzuges unter leichtem Druck in Formen gepreßt u. zur Abbindung gebracht wird. — Die Erzeugnisse sollen als Wärmeschutzmittel verwendet werden. (D. R. P. 420553 Kl. 80b vom 23/12. 1924, ausg. 26/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 331675; C. 1921. II. 638.) KÜHLING.

Corning Glass Works, übert. von: Gordon S. Fulcher, Corning, V. St. A., *Feuerfeste Massen*, bestehend aus Schmelzen, welche SiO₂, Al₂O₃ u. ZrO₂ in annähernd dem dem Aluminium- u. Zirkonsilicat entsprechenden Verhältnis u. gegebenenfalls noch Alkalisilicat enthalten. (Can. P. 248315 vom 31/5. 1924, ausg. 31/3. 1925.) KÜHLING.

V. Lefebure, London, *Wandbelag*. Man bringt Kunstharze oder andere in der Hitze hart werdende Stoffe auf Asbestzement oder ähnliche Stoffe auf u. erhitzt mit oder ohne Druck bis zur Erhärtung des Kunstharzes; dem Kunstharz können Füllmittel, wie Sägemehl, CaSO₄ u. Farbstoffe zugesetzt werden. (E. P. 237320 vom 6/2. 1924, ausg.-21/8. 1925.) FRANZ.

V. Lefebure, London, *Fußbodenbelag*. Man befestigt Kautschukschichten auf einer Unterlage, die sich auf dem Boden verlegen läßt, man bringt z. B. eine Kautschukschicht auf Asbest, Zement, Holz, Stein usw. u. vulkanisiert, zum Befestigen der Kautschukschicht auf der Unterlage verwendet man eine Kautschuklsg., Kautschukschicht oder Kunstharze. (E. P. 237981 vom 6/5. 1924, ausg. 28/8. 1925.) FRANZ.

Alexandre Sacha Blacharovitch, Paris, *Baustoffe*. Stoffe, wie Papier, Korkmehl, Glimmer, Metallpulver o. dgl., werden mit Gips, einer verschiedene Gelatinearten enthaltenden wss. Lsg. u. der Lsg. eines oder mehrerer Härtungsmittel für Gelatine, wie Kalium- oder Chromalaun, Bichromat oder Formalin gemischt u. die Mischung geformt. Die Erzeugnisse sind wasser- u. kältebeständig, ausreichend elast. u. können zur Herst. von Außenwänden u. dgl. dienen. (Schwz. P. 111307 vom 22/8. 1924, ausg. 17/8. 1925. E. Prior. 23/8. 1923.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

D. Meyer, *Die Wirkung des Stickstoffs und der Phosphorsäure auf schlesischen Böden im Jahre 1924*. Unter Mitwirkung von K. Wodarz und F. Meißner.

A) Im Mittel wurden durch 20 kg N (als Leunasalpeter) pro ha folgende Mehrerträge erzielt: a) bei Weizen und Roggen 3,61 dz Körner u. 8,02 dz Stroh. b) Bei Kartoffeln (N als $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$) 13,0 dz Knollen. c) Bei Zuckerrüben (N wie bei Kartoffeln) 22,2 dz Rüben. B) Die Wrkg. der P_2O_5 als Superphosphat war die folgende: a) 40 kg P_2O_5 ergaben bei Winterroggen einen Mehrertrag von 4,14 dz Körner u. 7,59 dz Stroh pro ha, bei Sommergerste bis 3,0 dz Körner. b) bei Kartoffeln mit normaler Stalldüngergabe wurde keine P_2O_5 -Wrkg. beobachtet. c) Bei Zuckerrüben ohne Stalldünger erbrachten 60 kg P_2O_5 einen Mehrertrag von 48,4 dz Rüben. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 479—502. 1925.) TRÈ.

E. Blanck und F. Alten, *Ein weiterer Beitrag zur Wirkung des Zeotokols (Doloritmehls) auf die Pflanzenproduktion.* (Vgl. Journ. f. Landw. 72. 145; C. 1925. II. 2084.) Vff. wiederholten ihre Verss. u. wandten das Doloritmehl nach Angaben des Herstellers an, indem sie es nicht, wie es gewöhnlich üblich ist, dem Düngestoff mit der obersten Bodenschicht mischten, sondern ihn mit dem gesamten Boden vermengten. Erst so sollte die Kolloidwrkg. zustandekommen. — Vff. konnten keinen nennenswerten Unterschied im Hygroskopizitätswert, den sie nach RODEWALD-MITSCHERLICH bestimmten, feststellen, ganz gleich, ob sie trockenes Zeotokol oder solches, daß 6 Wochen in einem stark feuchten Keller gelagert hatte, benutzten. — Die Verss. waren in der Anordnung ganz dieselben des Vorjahres. Als Pflanze diente wieder Hafer. Die Versuchsergebnisse lassen wieder erkennen mit einer einzigen Ausnahme, daß Zeotokol als bodenverbessernd für Untergrundböden, gleich welcher Art, nicht in Betracht kommt. Die beobachteten Unterschiede lagen stets in den Grenzen der Versuchsfehler. Die Ausnahme war ein Mehrertrag an Stroh auf Untergrundlehm, bei dem Zeotokol auf die Oberfläche gestreut worden war; die Steigerung betrug ca. 12%. (Journ. f. Landw. 73. 213—18. 1925.) HAASE.

Werner Huxdorff, *Untersuchungen über Entwicklung und Zusammensetzung der Kartoffelpflanze unter dem Einfluß verschiedener Düngung.* Entgegen früheren Annahmen stellte Vf. fest, daß bei Ggw. sehr großer Kalimengen auch schon die Kartoffeln in der ersten Wachstumsperiode diesen Nährstoff sehr reichlich aufzunehmen vermögen, d. h. bevor die Knollenb. diese Aufnahme erforderlich machen würde. Stickstoff bewirkt ebenfalls ein schnelles Wachsen in der ersten Periode, d. h. vor der Knollenb.; letztere wird durch N-Düngung verzögert u. das Ausreifen erfolgt später. Vf. kommt überhaupt zu der Ansicht, daß die Kartoffel diejenigen Nährstoffe vorzugsweise aufnimmt, mit denen sie am stärksten gedüngt wird. Der Gehalt an Trockensubstanz ist dementsprechend auch höher als bei normalen Verhältnissen. Der Stärkegehalt der Knollen wird nicht beeinflusst durch große N- bzw. K-Düngung. — Abgesehen von rein äußerlichen Veränderungen, die eine starke Kalidüngung auf die Kartoffelpflanze ausübt, wie dicke, kräftige Blätter, Stärkung der Epidermis, der Chlorophyllschicht, der Markstrahlen, der Kollenchymzellen usw. bewirkt dieselbe eine Zunahme im Gewicht der Knollen. Phosphor bewirkt eine langsame Anfangsentwicklung des Krautes u. er wirkt reifebeschleunigend im Gegensatz zum Stickstoff. Phosphor allein wirkt nachteilig in ziemlich jeder Hinsicht. Auffällig ist die dicke Schale der Knollen. Eine K-N-P-Düngung wirkt kräftigend auf alle Teile der Pflanze. (Journ. f. Landw. 73. 177 bis 212. 1925.) HAASE.

W. A. Albrecht und R. E. Uhland, *Die Nitratanreicherung unter Strohmist.* An Feld- u. Gewächshausverss. studieren Vff. die Gründe für die geringere Nitratbildung in einem Boden unter Strohmist im Vergleich zu einem Boden ohne Stallung. Da in einem Boden unter Stallung der NH_3 -Gehalt größer ist als in einem ohne Dung, kann die Herabsetzung der Nitratbildung nicht durch N-Verluste hervorgerufen sein. Durch Lüftung des Bodens; u. durch Anwendung von luft-

trocknem u. wiederbefeuchtetem Stallung wurde die Nitratbildung erheblich gesteigert. Die ungünstige Wrkg. der Stallmistbedeckung beruht danach auf Verhinderung des Luftaustauschs, auf Erhöhung des Wassergehalts u. Herabsetzung der Bodentemp. (Soil Science 20. 253—65. 1925. Univ. of Missouri.) TRÉNEL.

J. W. White und F. J. Holben, *Endwirkungen von vierzigjähriger beständiger Düngung*. II. Über die Wirkung von Ätzkalk auf mit Stallmist gedüngtem Boden. Die Gesamterträge des 4 „acre“ großen — in 40 Jahren mit 20 t Ätzkalk u. 120 t Stallmist p. „acre“ gedüngten — Versuchsfeldes waren um 13120 Pfd. Trockensubstanz höher als die des ungekalkten Feldes. Die günstige Wrkg. der Kalkung kommt im Analysenmaterial besonders durch den Gesamtstickstoffgehalt zum Ausdruck. (Soil Science 20. 313—27. 1925. Pennsylvania State College.) TRÉNEL.

W. F. Gericke, *Die Beziehung zwischen gewissen erblichen Eigenschaften des Weizens und ihrer Fähigkeit, den Eiweißgehalt des Kornes zu erhöhen*. Vf. weist auf die Bedeutung hin, die der Herkunft des Weizens bei Düngungsverss. zukommt. (Journ. Agricult. Research. 31. 67—70. 1925. Univ. of California.) TRÉNEL.

J. Wityn, *Über die bessere Ausnutzung der im Boden befindlichen Phosphorsäure*. Die Bodenrk. hat besonders große Bedeutung für die Form der im Boden befindlichen P₂O₅-Verbb.; bei neutraler bis schwachalkal. Rk. sind die Ca-Verbb. beständig, bei saurer die mit Fe, Al u. organ. Stoffen. In sauren Böden ist gewöhnlich mehr P₂O₅ vorhanden als in neutralen. In Ackerböden, deren frühere „Sauerkeit“ durch Kalkung beseitigt ist, leiden die Pflanzen weniger unter P-Mangel als in sauren. Besonders groß ist die Anreicherung an P₂O₅ in sauren Niederungsmooren u. Wiesen. Für stark saure Böden empfiehlt Vf. die Anwendung von Rohphosphaten vor der Kalkung. (Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten Abt. A. 6. 27—51. 1925. Lab. d. Katasteramts Riga.) TRÉNEL.

A. F. Joseph, *Alkali-Untersuchungen im Sudan*. Analyt. Material über Baumwollböden des Sudans, deren hohe alkal. Rk. — bis p_H 9,55 in 2 Fuß Tiefe — durch Na₂CO₃ hervorgerufen wird; die Beziehungen zwischen Salzgehalt des Bodens u. Baumwollerträgen sind nicht eindeutig; mit steigender Alkalinität sinken die Erträge. (Journ. Agricult. Science 15. 407—19. 1925. Wellecome Trop. Res. Lab. Khartum.) TRÉNEL.

John S. Burd, *Beziehung biologischer Vorgänge zur Kationenkonzentration in Böden*. Vf. bestimmt analyt. u. durch Leitfähigkeitsmessungen die Salzkonz. in Verdrängungslsgg. von rohen Böden und von solchen, die der Nitrifikation u. Denitrifikation unterworfen wurden. Bei der Nitrifikation entspricht der Zunahme der Nitrate eine Basenvermehrung in der Bodenlsg., bei der Denitrifikation jedoch findet mit abnehmender Nitratkonz. keine entsprechende Abnahme der Basen statt. Der Nitratgehalt ist also für den Basengehalt eines bestellten Bodens nicht kennzeichnend; daher müssen auch die beobachteten großen Schwankungen im Nitratgehalt während der Vegetationsperiode ohne Einfluß auf das Wachstum der Pflanzen sein. (Soil Science 20. 269—83. 1925. Univ. of California.) TRÉNEL.

William B. Haines, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Böden*. II. u. III. Mitt. Zur Kenntnis der Kohäsion, die durch Capillarkräfte in einem „Idealboden“ hervorgerufen wird. Unter Annahme eines „Idealbodens“ wird aus der Oberflächenspannung, die zwischen den kugelförmigen gedachten kleinsten Teilchen in feuchtem Zustand besteht, folgende Formel abgeleitet:

$$\text{Kohäsion} = \frac{\pi T}{a} \cdot \frac{1 - 2 \operatorname{tg} \theta}{1 + 2 \operatorname{tg} \theta},$$

in der T die Oberflächenspannung, a den Radius der Teilchen u. θ den Randwinkel der benetzenden Fl. bedeutet. Die Theorie wird mit dem Atterbergschen App. experimentell verifiziert. — III. *Beobachtungen über die elektrische Leitfähigkeit*

von Böden. Vf. untersucht die Leitfähigkeit verschiedener Böden mit Wechselstrom u. Telefon nach KOHLRAUSCH in ihrer Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt. Die Kurven zeigen, daß die einfache Widerstandsmessung mit Wechselstrom bei ein u. demselben Boden den W.-Gehalt von 5% an (der Zone der hygroskop. Feuchtigkeit) richtig angibt; doch kommen Böden vor, deren Leitfähigkeitskurve schon von 15% W.-Gehalt so flach verläuft, daß eine W.-Best. unmöglich ist. Eine Erklärung dieser Ausnahmen ist einer genaueren Kenntnis der Bodenkolloide vorbehalten. (Journ. Agricult. Science 15. 529—43. 1925. Soil Phys. Dep. Rothamsted. Exp. Stat.) TRÉNEL.

John R. Skeen, *Über die kritische p_H für die Ortsteinbildung in sauren Tonböden.* Im Felde wurde Ortstein in sauren Tonböden bei p_H 4,7—4,95 beobachtet. Ortstein ähnliche Bildungen konnten in Glaszylindern künstlich erzeugt werden. Als zementierende Agenzien wurden Fe- u. Al-Salze verwendet; das Eisen wird etwa bei p_H 4,4—5,0 ausgefällt. (Soil Science 20. 307—11. 1925. Univ. of Pennsylvania.) TRÉNEL.

W. H. Pierre, *Die Wasserstoffionenkonzentration von Böden eine Folge der Kohlensäure und des Verhältnisses Boden zu Wasser und über die Natur dieser Bodenacidität.* Die $[H^+]$ der durch die Verdrängungsmethode gewonnenen Bodensgg. von bestellten u. unbestellten Böden ist die gleiche; selbst mit CO_2 behandelte Böden zeigen auf diese Weise die gleiche p_H , ein Beweis, wie stark Böden gegen CO_2 gepuffert sein können; gering ist die Pufferwrkg. von gekalktem Quarzsand. Eine Änderung des Verhältnisses Boden zu W. von 1:2 bis 1:50 ist bei vielen Böden ohne jeden Einfluß auf die $[H^+]$, nach Auswaschen des Bodens konnte diese Beobachtung in allen Fällen gemacht werden. Aus diesem Grunde wird die Adsorptionstheorie von SALTER u. MORGAN zur Erklärung der Bodenacidität abgelehnt. — In method. Hinsicht wird die colorimetr. Best. der $[H^+]$ von Bodensgg. der elektrometr. vorgezogen, weil sich diese nicht für gering gepufferte — außerdem die Elektroden vergiftende — Bodensgg. eignet. In Filtraten, Suspensionen u. Verdrängungslsgg. haben Vf. bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln die gleiche $[H^+]$ erhalten. (Soil Science 20. 285—305. 1925. Univ. of Wisconsin.) TRÉ.

A. M. Smith, *Die austauschbaren Basen in schottischen Böden.* In 20 Böden aus verschiedenen Gegenden Ost-Schottlands werden 1. die in 1-n. NH_4Cl -Lsg. „austauschbaren“ Basen, 2. der „Kalkbedarf“ durch Schütteln mit Ca-Bicarbonat u. 3. die $[H^+]$ bestimmt. Nur in Böden gleichen Charakters besteht eine Beziehung zwischen p_H u. dem „Kalkbedarf“ einerseits u. zwischen p_H u. dem Gehalt an austauschbaren Basen andererseits. Austauschfähiges Al u. Fe konnte in 3 Fällen nachgewiesen werden; diese Böden zeigten die sauerste p_H . Der Sättigungsgrad eines Bodens wird nicht hinreichend durch den Gehalt an austauschfähigen Basen gekennzeichnet. Die sauersten Böden hatten auch den größten Kalkbedarf. (Journ. Agricult. Science 15. 466—75. 1925. Ministry of Agr. Res. Scholár Edinburg.) TRÉNEL.

W. W. Pate, *Der Einfluß von Betrag und Natur der austauschbaren Basen auf die Benetzungswärme der Böden und Bodenkolloide.* Vf. bestimmt die Benetzungswärme mit der Methode von ANDERSON-BOYDUCOS (vgl. Journ. Agricult. Research 28. 927; C. 1925. I. 759) nach Sättigung der Böden mit ein- u. zweiwertigen Kationen; durch einwertige Basen wird in allen Fällen die Befeuchtungswärme verringert; der Einfluß der zweiwertigen ist gering. Boden-Kolloide mit hohem Gehalt an austauschbaren Basen geben hohe Befeuchtungswärme. Vf. weist aus Arbeiten von ANDERSON, ROBINSON u. Mitarbeitern nach, daß SiO_2 - Al_2O_3 -Verhältnis, Befeuchtungswärme, Farbstoff-, NH_4 - u. W.-Adsorption proportionale Größen sind. (Soil Science 20. 329—34. 1925. Alabama Agr. Exp. Stat.) TRÉNEL.

F. Hardy, *Durchlässigkeit in Bodenkolloiden in Beziehung zur Quellung und Zähigkeit.* Vf. bestimmt die Durchlässigkeit verschiedener Böden in wagerechten

u. senkrechten Röhren für Petroleum u. W. Die Durchlässigkeit des Bodens für W. steht in Beziehung zu den Quellungs- u. Zähigkeitskoeffizienten des Bodens. Die Formeln von GREEN u. AMPT für nichtkolloidale Böden konnten nicht bestätigt werden. (Journ. Agricult. Science 15. 434—43. 1925.) TRÉNEL.

F. Hardy, *Kohäsion in Bodenkolloiden*. Vf. bestimmt die Bruch-, Druck- u. Zerreißfestigkeit — letztere mit einem besonderen App. („Ceuco“ der Central Sc. Comp.) — von Preßblöcken, die aus Böden verschiedener Herkunft, mit wechselndem Kalk- u. W.-Gehalt geformt wurden. Hoher Kalkgehalt verringert die Festigkeit. Die Kohäsionskräfte in Bodenkolloiden hängen bis zu einem gewissen Grade von der Ggw. bestimmter Ionen ab, die die Oberflächenspannung verändern; die beobachteten Erscheinungen sind Analoga zur Sedimentation in wss. Aufschlammungen. (Journ. Agricult. Science 15. 420—33. 1925. Imp. Coll. of Trop. Agr. Trinidad.) TRÉNEL.

Nagendra Nath Sen-Gupta, *Die Zersetzung von Phenol im Boden*. Die Vf. zeigen, daß die phenolzersetzende Kraft des Bodens auf der Ggw. oxydierender Agenzien — in erster Linie auf MnO₂ — beruht. (Journ. Agricult. Science 15. 497—515. 1925. Rothamsted Exp. Stat.) TRÉNEL.

R. H. Robinson, *Über Zerstäubungsmittel und die Beziehung der Oberflächenspannung zu ihren spezifischen Eigenschaften*. Zwischen der Oberflächenspannung u. den zerteilenden Eigenschaften von Zerstäubungsmitteln konnte keine eindeutige Beziehung erkannt werden. In W. l. Eiweißstoffe — wie z. B. abgerahmte Milch mit Kalkwasser neutralisiert — sind für die Praxis gut geeignet. Die günstigste Konz. hängt von einer Reihe wechselnder Faktoren ab. Die Menge des am Blatt haftenden Bleiarseniats ist von dem zugefügten Zerteilungsmittel unabhängig. (Journ. Agricult. Research. 31. 71—81. 1925. Oregon, Agr. Exp. Stat.) TRÉNEL.

J. Krauss, *Nachdosierung von quecksilberhaltigen Beizmitteln für Getreide*. Zur Beurteilung der erforderlichen Nachdosierung bei Wiederverwendung der Beizfl. hat Vf. den Gehalt an Hg in der gebrauchten Beize von Urania, Germisan u. Uspulun sowie die Aufnahme des Hg bei einer Tauchzeit von 5 u. 60 Min. bestimmt (Tabellen im Original). Beim Beizen von Weizen (2 l Fl. auf 1 kg) sind bei 20° folgende Nachfüllkonz. erforderlich: Uspulun 0,25%ig: 0,65%; Uspulun 0,50%ig: 1,05%; Germisan 0,25%ig: 0,57%; Urania-Saatbeize 0,25%ig: 0,52%. Außerdem wurde die Entgiftung von 0,125%ig. Lsgg. festgestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1088—91. 1925.) JUNG.

Edward R. Speyer und O. Owen, *Eine langsame Cyanidräucherung zur Kontrolle von white-fly in Tomatentreibhäusern*. Zur Kontrolle von white-fly (Trialeurodes vaporariorum, Westw.) in Tomatenhäusern wird HCN-Gas aus einem Gemisch aus 3 Gewichtsteilen pulverisiertem NaHCO₃ u. 1 Teil 98%ig. NaCN langsam entwickelt. Das Gemisch wird auf die Wege gestreut. Diese Methode der langsamen Begasung ist zur Kontrolle besonders geeignet, sie erfordert weniger Arbeitskraft wie die schnelle Entw. von HCN aus NaCN u. H₂SO₄ u. ist ebenso wirksam. (Nature 116. 644. 1925. Cheshunt, Herts; Experimental and Research Stat.) JOSEPHY.

W. Goodwin und H. Martin, *Die chemische Einwirkung eines Verteilungsmittels auf die Kalkschwefel-Bleiarseniatmischung*. (Vgl. Journ. Agricult. Science 15. 307; C. 1925. II. 1712. 1. Die Zugabe von Casein u. Gelatine erhöht den Gehalt an l. As₂O₃ u. ist ohne Einfluß auf die Rkk. des Polysulfids-S. — 2. Kalk verringert nicht nur den Gehalt an l. As-Verbb., sondern auch die pilzvertilgende Kraft der Polysulfide. — 3. Die Wrkg. von Kalk-Casein hängt von dessen Zus. ab; ist freier Kalk zugegen, so treten die unter 2. genannten Wrkgg. ein. — 4. Alle Zusätze verzögern die Zers. des Zerstäubungsmittels. (Journ. Agricult. Science 15. 476—90. 1925.) TRÉNEL.

W. W. Yothers und John B. Winston, *Vorläufiger Bericht über kolloidale Tone als Zerteilungsmittel für Mineralöle, die als Zerstäubungsmittel in Citronenhainen benutzt werden.* Kaolin, FULLERS Erde können an Stelle von Seifen zur Herst. der Emulsion verwendet werden, ohne daß die insektenvertilgende Wrkg. des Zerstäubungsmittels beeinträchtigt wird. (Journ. Agricult. Research. **31.** 59—65. 1925. Bur. of Entomol. U. St. Dep. of Agr.) TRÉNEL.

E. Blanck und F. Alten, *Untersuchungen über die physiologische Bedeutung der Nährstoffauszüge, ein Beitrag zur Bestimmung des Düngedürfnisses des Bodens auf chemischem Wege.* Vf. wollten ohne Rücksicht auf frühere Unterss. die Menge an assimilierbarer Phosphorsäure eines Bodens einerseits durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsm. feststellen u. andererseits die Ergebnisse durch Vegetationsverss. kontrollieren. Als Extraktionsmittel dienten u. a. 1% HCl, 1% HNO₃, 1% Eg., 1/2% Citronensäure. Als Versuchspflanze Hafer, als Boden Reinhäuser Lehm u. reiner Quarzsand, als Phosphatdüngemittel CaHPO₄. Die zu den Vegetationsverss. gegebenen P₂O₅-Mengen entsprachen den durch Extraktion gewonnenen. Vf. stellten fest, daß 1% HNO₃, 1% Eg., 1/2% Citronensäure, ohne Rücksicht auf den Carbonatgehalt eines Bodens zu nehmen, als Extraktionsmittel angewandt, der Wahrheit am nächsten kommende Resultate liefern. (Journ. f. Landw. **73.** 219—30. 1925. Göttingen.) HAASE.

R. G. Warren, C. T. Gimingham und H. J. Page, *Die Chemie basischer Schlacken. I. Die Bestimmung von Fluor.* Da die Ggw. von Flußspat die Löslichkeit der P₂O₅ in Citronensäure herabsetzt, wenden Vf. die colorimetr. Methode nach STEIGER u. MERWIN zur Best. von F in bas. Schlacken an, die auf der bleichenden Wrkg. von Fluoriden auf die durch H₂O₂ erzeugte gelbe Farbe von Ti-Salzen beruht. Analyt. Vorschrift, Standardlsgg. u. Eichungskurve im Original. (Journ. Agricult. Science **15.** 516—28. 1925. Rothamsted Exp. Stat.) TRÉNEL.

Ernest Vanstone, *Eine neue Methode zur Wertbestimmung von basischen Schlacken und Mineralphosphaten.* (Vgl. Journ. Agricult. Science **15.** 1. 36; C. 1925. 229. 1086.) Analyt. u. in Topfverss. wird nachgewiesen, daß die Löslichkeit der P₂O₅ in verd. Oxalsäure (10 g in 500 ccm W.) eine bessere Beurteilung der von der Pflanze aufnehmbaren P₂O₅ erlaubt als die Löslichkeitsbest. in 1%ig. Citronensäure. (Journ. Agricult. Science **15.** 491—96. 1925. Scale-Hayne Agr. Coll. Newton Abbot.) TRÉNEL.

Ernest Vanstone, *Das verfügbare Phosphat in Böden.* Vf. bestimmt das Verhältnis der citronenl. P₂O₅ zur Gesamt-P₂O₅ nach LEMMERMANN in sauren u. gekalkten Böden. Werden die analyt. Werte in einem Koordinatensystem graph. dargestellt, so sind diese „Verhältniskurven“ charakterist. für jeden Boden u. geben einen besseren Anhalt als die bloße Best. der citronenl. P₂O₅. Kalkung vergrößert die Löslichkeit der P₂O₅. (Journ. Agricult. Science **15.** 460—65. 1925. Scale Hayne Agr. Coll. Newton Abbot.) TRÉNEL.

D. V. Bal, *Die Stickstoffbestimmung in schweren Tonböden.* Bei der N-Best. schwerer schwarzer Baumwollböden nach KJELDAHL ist wichtig, daß feuchter Boden angewendet wird, da diese Böden zementierende, von konz. H₂SO₄ nicht angreifbare Stoffe enthalten, die die Organ. Substanzen dem Aufschluß entziehen. (Journ. Agricult. Science **15.** 454—59. 1925. Dep. of Agr., C. P. and Besar India.) TRÉNEL.

H. Kappen und R. W. Beling, *Über die Chinchhydronmethode und über die Beziehungen ihrer Resultate zu den Aciditätsformen der Böden.* Die [H⁺] von wss. Bodensuspensionen, die in hohem Maße von dem zufälligen Elektrolytgehalt abhängt, sowohl als auch die [H⁺] von 1-n. KCl-Aufschlammungen geben keinen Anhalt für das Basenbedürfnis eines Bodens. Wenn der Quotient $\frac{\text{„Austauschacidität“}}{\text{„hydrolyt. Acidität“}} > 6$ wird, wird die „Austauschacidität“ durch die Daikuhara-Methode nur unvollkommen be-

seitigt, weil ein wechselnder Anteil der zugefügten $\frac{1}{25}$ -n. Ca(OH)_2 von der „hydrolyt. Acidität“ verbraucht wird. Die Unterss. sprechen dafür, daß die durch KCl erhöhte Acidität durch AlCl_3 hervorgerufen wird, das primär durch Austauschvorgänge in die Bodenlsg. übergeht, u. nicht durch primären H^+ -Austausch mit sekundärer Al -Auflösung. — In method. Hinsicht wird das Verhältnis Boden: Lsg. = 10:25 vorgeschlagen; für 100 g Boden sollen 500 mg Chinhydrin zur Einstellung konstanter Potentiale notwendig sein. Die elektrometr. Titration von Bodensuspensionen bietet keinen Vorteil vor den üblichen Titrationsmethoden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A 6. 1—26. 1925. Landw. Hochschule Bonn.) TRÉNEL.

Ernesto Möller-Arnold, *Die Feststellung und Kontrolle des Kali- und Phosphorsäurezustandes der Äcker in der Praxis*. Vf. schlägt zur raschen Feststellung des K - u. P_2O_5 -Zustandes des Ackerbodens vor, für die Verss. das Getreide vom Zeitpunkt der Blüte an grün zu ernten, da nach WILFARTH-RÖMER-WIMMER die Getreidepflanzen zu diesem Zeitpunkt ihren Bedarf an K u. P bereits völlig gedeckt haben. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 4. 503—11. 1925.) TRÉNEL.

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses des Bodens nach Mitscherlich*. Polemik zu den Angriffen GERLACHS (vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 4. 273; C. 1925. II. 1557). (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 473—78. 1925.) TRÉNEL.

C. C. Hamilton und C. M. Smith, *Colorimetrisches Verfahren, um die Verteilung und Menge von Bleiarсенat auf besprengten und bestäubten Oberflächen zu zeigen*. Das nicht näher beschriebene Verf. beruht auf der Umwandlung des Bleiarсенats in -sulfid, die auch dem Kopierverf. (printing out method) zugrunde liegt. Wegen weiterer Angaben wird auf Journ. Econ. Entomol. 18. 502 [1925] verwiesen. (Journ. Franklin Inst. 200. 540. 1925.) BÖTTGER.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Mannheim, Düngemittel. Rohphosphat wird mit solchen Mengen von Alkalisulfat oder -chlorid, SiO_2 u. einer Erdalkaliverb., wie CaCO_3 , gemischt, daß 1 Mol. Alkalioxyd auf 1 Mol. P_2O_5 u. genügend SiO_2 vorhanden ist, um mit dem gesamten, nicht an P_2O_5 gebundenen CaO Calciumorthosilicat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zu bilden. Die Mischung wird bei Ggw. von Dampf auf 900—1000° erhitzt. Wie SiO_2 können auch Al_2O_3 u. Fe_2O_3 , bezw. diese Verb. enthaltende Phosphate wirken. (E. P. 235860 vom 27/5. 1925, Auszug veröff. 12/8. 1925. Prior. 23/6. 1924.) KÜHLING.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Mannheim, Düngemittel. Um Düngemittel zu erhalten, welche $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, Magnesiumcalcium- oder Magnesiumalkalicalciumphosphat enthalten, wird Rohphosphat mit MgCl_2 oder MgSO_4 , gegebenenfalls einem Alkalisalz u. mit soviel SiO_2 bei Ggw. von Wasserdampf auf etwa 900—1100° erhitzt, als erforderlich ist, um mit dem Ca , welches durch Mg u. Alkalimetall ersetzt werden soll, Calciumorthosilicat zu bilden. Der im Rohphosphat vorhandene Gehalt an SiO_2 ist hierbei zu berücksichtigen, vorhandenes Fe_2O_3 u. Al_2O_3 wirkt in gleichem Sinne. (E. P. 237875 vom 27/5. 1925, Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 1/8. 1924.) KÜHLING.

A. G. Bryon, Stourport, England, Düngemittel, bestehend aus einer gepulverten Mischung von CaO , NaCl , Ruß u. gegebenenfalls trockenem Geflügelmist. Das Mittel wirkt zugleich Pflanzenschädlinge vernichtend. (E. P. 235802 vom 22/1. 1925, ausg. 16/7. 1925.) KÜHLING.

Nicolaus Krantz, Luxemburg, und Léon de Moltke-Huitfeldt, Frankreich, Zersetzung von Phosphorsäure enthaltenden Stoffen. Rohphosphate werden in großen Stücken in Türmen mit HCl behandelt. (E. P. 595133 vom 10/3. 1925, ausg. 26/9. 1925. D. Prior. 11/3. u. 22/4. 1924.) KAUSCH.

E. L. Pease, Darlington, England, *Düngemittel*. Mischungen von Torf u. Abwasserschlämme werden mit Kaliumsalzen u. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ in fester Form oder in Lsg. versetzt. Die $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ -Lsg. kann durch Einleiten von rohem Leucht- oder Schiefergas in eine wss. Lsg. von H_3PO_4 erhalten werden. (E. P. 238481 vom 20/2. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KÜHLING.

L. Adelantado, Barcelona, *Düngemittel*. Rohphosphat wird bei gewöhnlicher Temp. mit einem oder mehreren Alkalisulfaten, einschließlich $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, u. H_2SO_4 , vorzugsweise mit je 1 Mol. Sulfat u. H_2SO_4 gemischt. Das Erzeugnis, dessen Phosphatgehalt citronensäure- oder citratl. ist, wird gegebenenfalls mit Torf, Abwasserschlämme, Gerberei- bezw. Brauereiabfall o. dgl. versetzt. (E. P. 239551 vom 5/3. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KÜHLING.

Emile Charles Camille Roubaud und Raymond Alexandre Veillon, Paris, *Mittel zur Zerstörung von Insektenlarven*. (D. R. P. 420159 Kl. 451 vom 13/11. 1923, ausg. 17/10. 1925. F. Prior. 30/11. 1922. — C. 1925. I. 567.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

George L. Walker, *Altes Kupferbergwerk und Schmelze in Zentralafrika*. Im Kongo (Haut-Katanga) wurden Spuren eines vorgeschichtlichen Bergbaus auf Cu gefunden. Beschreibung der Einzelheiten des Fundes. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 811—16. 1925.) ENSZLIN.

Robert Hadfield, *Einige Bemerkungen bezüglich des Zusammengehens des Verfassers mit der französischen Metallurgie (1889—1925) und über den hervorragenden Anteil Frankreichs in der Vergangenheit. Einige seltsame und unerklärliche Tatsachen beim Manganstahl*. Der erste Teil ist geschichtlicher Natur u. streift die Arbeiten von RÉAUMUR, BERTHOLLET, VAUQUELIN, BERTHIER, LAVOISIER, OSMOND, POURCEL, LE CHATELIER u. GUILLET u. betont das gute Zusammenarbeiten Vfs. mit der franzö. Wissenschaft u. Industrie. Im zweiten Teil wird darauf hingewiesen, daß man Mn-Stahl, der von 1000° in W. abgeschreckt wurde u. dann eine Brinellhärte von 200 besitzt, durch Wärmebehandlung bei 500° oder durch Anwendung von Zug auf 600 Brinell bringen kann. (Chemistry and Ind. 44. 1029—44. 1925.) WILKE.

Kuno Wolf, *Aufbereitungsmethoden, insbesondere Schaumswimmverfahren und elektroosmotische Ton- und Kaolinreinigung*. Einleitend werden die Grundlagen der naßmechan., elektromagnet. u. elektrost. Aufbereitung skizziert. Es wird sodann der heutige Stand der Flotationstechnik, insbesondere Erzzerkleinerung, Flotationsapp., Flotationsmittel u. Reagenzien, Flotationsvorgänge besprochen. Die mit Bleiglanz, Teichschlämme (aus dem Harz), Kupferkies (aus Deutschland, Serbien, Chile), Molybdänlanz (Norwegen) u. carbonat. Bleierz (Deutschland) erhaltenen Ergebnisse der Schwimmverf. der Maschinenbau-Anstalt HUMBOLDT u. der Minerals Separation Ltd. werden in Gegenüberstellung zu denen der naßmechan. Aufbereitung tabellar. zusammengefaßt u. die Bedeutung der Flotation für die Rentabilitätserhöhung von Aufbereitungsanlagen hervorgehoben. Die naßmechan. Aufbereitung versagt bei komplexen Erzen infolge des geringen Unterschiedes in D., während durch magnet. Aufbereitung nur eine ungenügende Trennung zu erzielen ist. Hier setzt die Flotation ein, indem sie die Trennung von Bleiglanz u. Zinkblende, Zinkblende u. Schwerspat, Zinkblende u. Breunerit, Zinkblende u. Grünstein, Kupferkies u. Scheelit ermöglicht. Aus Blei-Zinkschlämme einer naßmechan. Aufbereitung im Westerwald, wovon 71,8 Gew.-Proz. unter Sieb Nr. 250 fein waren u. einem Gehalt von 9,6% Pb, 10,0% Zn u. 0,8% Cu wurde durch Flotation gewonnen: ein Pb-Konzentrat mit 77,41% Pb, 1,95% Zn u. 1,24% Cu, ein Zn-Konzentrat mit 52,59% Zn, 4,8% Pb u. 2,2% Cu, Berge mit 0,79% Pb, 0,50% Zn u.

0,08% Cu. Das Ausbringen betrug bei diesem Material an Pb 73,2%, an Zn 86,9%. — Durch selektive Flotation von blei-zinkhaltigen Schlämmen aus dem Harz, die im Aufgabegut 2,8% Pb u. 8,9% Zn enthielten, wurden gewonnen: ein *Pb-Konzentrat* mit 52,54% Pb u. 6,0% Zn, ein *Zn-Konzentrat* mit 47,5% Zn u. 4,0% Pb, *Berge* mit 0,14% Pb u. 1,0% Zn. Das Ausbringen war hierbei 72% Pb u. 87,5% Zn. Obige Ergebnisse wurden erhalten unter Anwendung der Standard- u. Unterluftmaschine der Minerals Separation bzw. der Humboldtflotationsmaschine (System H. BARTSCH). Als Flotationsmittel wurden neutrale, saure u. alkal. Elektrolyte, sowie Schutzkolloide benutzt u. zwar 0,5 bis 1 Kilo pro Tonne trocknes Aufgabegut. An Ölen gelangten arom. KW-stoffe, Kresole zur Anwendung. Auch hierbei betrug die Zusätze nur ausnahmsweise mehr als 1 Kilo pro Tonne trocknes Aufgabegut.

Zum Schlusse werden die Grundlagen der elektroosmot. Ton- u. Kaolinreinigung in Anwendung auf tonhaltige Abgänge der Kohlenflotation erörtert, u. der klass. Kupfertopfvers. von SCHWERIN beschrieben. Der Name „Osmosemaschine“ ist lediglich als Herkunftsbezeichnung aufzufassen. Durch Elektrophorese erfolgt anod. Abscheidung der Teilchen, durch Elektroendosmose Entwässerung des Anodensatzes, sodaß die Osmosemaschine gereinigtes Material mit ca. 18—25% W. liefert. (Metall u. Erz 22. 474—80. 1925. Charlottenburg.) K. WOLF.

Schneider & Cie., *Das Verfahren von Dwight und Lloyd zur Aufbereitung zerkleinerter Mineralien*. Die Brikettierung der Mineralien geschieht in der Hitze. Das Verf. ist ein kontinuierliches, welches ein poröses, haltbares Prod. liefert, ohne daß die h. Gase eine Zers. der Mineralien (Sulfide) hervorrufen. Beschreibung einer Anlage, welche in Montchanin (Saône et Loire) in Betrieb ist. (Rev. de Métallurgie 22. 703—10. 1925.) ENSZLIN.

A. Cousin, *Die Aufbereitung von Mineralien in den Werken John Cockerill und Seraing*. Beschreibung einer Brikettierungsanlage mit Heißdampftrocknung. (Rev. de Métallurgie 22. 697—702. 1925.) ENSZLIN.

G. Spackeler, *Die Aufbereitung der Trümmer-, Bohn- und Oolitherze*. Es wird die Schwierigkeit der Aufbereitung, welche eine planmäßige Zerkleinerung der Erze notwendig macht, an der Hand von Versuchsergebnissen der Erze von Salzgitter u. bayrischen Doggererzen, klargelegt. (Glückauf 61. 1521—28. 1925. Breslau.) ENSZ.

B. Bogitch, *Über die Reinigung der Schmelzflüsse. Wirkung des Natriumsulfats*. Vf. berichtet von einigen Verss., *Fe, Ni, Cu, Pb*, durch Erhitzen zusammen mit Sand u. Na_2SO_4 bei ca. 1400—1500° u. einer Dauer von 20—25 Min. zu oxydieren u. somit von Verunreinigungen zu befreien. Vf. geht näher auf die einzelnen sich abspielenden Prozesse ein, die Oxydation, die Sulfurierung u. das Rösten, bei Cu u. Pb wird ein fast reines Metall erhalten, auf Ni u. Co ließ das Verf. sich nicht anwenden, auf Grund der großen Affinität des Ni u. Co zum Schwefel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 666—68. 1925.) HAASE.

Edmund S. Leaver und **Horace M. Lawrence**, *Bariumpolysulfid als Sulfierungsmittel für oxydische Erze beim Flotationsverfahren*. Die Erze wurden soweit zerkleinert, daß sie durch ein 65-Maschensieb hindurchgingen. Zur Schaumbildung diente Steinkohlenteer für sich oder mit Teer von hartem Holz gemischt, o-Toluidin, Thiocarbanilid (T u. T-Mischung) u. Kiefernöl (1—3 Pfund auf eine Tonne Erz). Bariumpolysulfid scheint ein brauchbares Sulfierungsmittel namentlich für Cu-, in geringerem Maße für Pb-Erze zu sein, dessen Anwendung sich in Gegenden empfiehlt, in denen Schwespatlager vorkommen. Von anderen Sulfierungsmitteln sind Na-Sulfid u. -Polysulfid brauchbar, Ca-Polysulfid nur im Gemisch mit Na-Sulfid für gewisse Cu-Erze. Unbrauchbar ist H_2S . (Journ. Franklin Inst. 200. 543—44. 1925.) BÖTTGER.

A. Brünninghaus, *Die Gewinnung und Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft im Hüttenbetriebe.* (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 17. 68—70. 73—75. 81—84. 1925. — C. 1925. II. 494.) JUNG.

James T. Mac Kenzie, *Die Wirkung von Veränderungen im Kuppelofenbetrieb auf die Lebensdauer des feuerfesten Futters.* Feststellung der schädlichen Wrkg. dünner oder rostiger Metallstücke u. übergroßer Windgeschwindigkeit. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 720—35. 1925. Birmingham Ala. Metallurgist, Americ. Cast Iron Pipe Co.) SALMANG.

Dudley Willcox, *Neue Hoehfrequenzinduktionsöfen.* Die Öfen sind bis jetzt bis zu 15 Pfund Einschmelzgewicht hergestellt worden u. sollen alle Vorteile eines guten Ofens in sich vereinen. Der Ofen kann mittels Zug herabgelassen werden, so daß der Tiegel, der auf einem unterstützten Boden steht, frei wird u. bequem entfernt werden kann. (Metal Ind. [New York] 23. 401—2. 1925. Ajax Electrothermic Corp., Trenton [N. J.]) WILKE.

Konrad Hofmann, *Die Entwicklung der Roheisenerzeugung innerhalb der letzten Jahrzehnte in technischer und chemisch-metallurgischer Hinsicht.* (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 1058—64. 1925. Breslau, Techn. Hochsch.) JUNG.

Axel Hultgren, *Die Darstellung von ternären Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* Vf. knüpft an den Aufsatz von A. v. VEGESACK (vgl. Stahl u. Eisen 45. 458; C. 1925. II. 428) an, u. gibt eine andere Art, ternäre Fe-C-Legierungen in korrekter Weise deutlich graphisch darzustellen, bekannt. Er verwendet dabei ein senkrechtes Koordinatensystem. (Stahl u. Eisen 45. 1854. 1925. Gothenburg.) LÜDER.

Jacques Varlet, *Die mechanischen Eigenschaften von Sonderroheisen.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der Eigenschaften von Roheisen verschiedener Zus., u. tritt der Ansicht entgegen, daß die durchschnittliche Qualität des Roheisens in den letzten Jahrzehnten schlechter geworden sei. (Stahl u. Eisen 45. 1815—16. 1925. Düsseldorf.) LÜDER.

J. H. Whitney, *Eisenoxyd bei der Stahlherstellung.* Die Menge des in der Schlacke enthaltenen Eisenoxyds geht während der Entkohlungsperiode oft weit unter den Betrag von 1% herunter u. steigt mit dem Nachlassen der Kohlenstoffabscheidung, so daß scheinbar das Eisenoxyd der Schlacke den Übergang des O₂ aus den Ofengasen an das Metallbad vermittelt. Im sauren Prozeß ist allgemein der Fe-Gehalt der Schlacke höher als beim bas. Außerdem soll zwischen den Gehalten Phosphorsäure + Kieselsäure u. Eisenoxyd eine gewisse Beziehung bestehen. (Iron Age 116. 1031—83. 1925.) WILKE.

—, *Über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit und Gießtemperatur auf das Gußeisen.* Es wird der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit u. der Gießtemp. auf die Eigenschaften des Gußeisens erörtert, insbesondere auf die B. des Graphits, Menge der gel. Gase, Festigkeit. (Gießereiztg. 22. 658—64. 1925. Berlin.) LÜDER.

Hans Malzacher, *Folgeerscheinungen der gehinderten Schwindung an Stahlformgußstücken.* Vf. betrachtet an prakt. Beispielen die Erscheinung der Schwindung von Stahlgußstücken u. die sich widersetzenden Kräfte, die infolgedessen auftretenden maßlichen Unstimmigkeiten, Warmrisse u. Spannungen. (Gießereiztg. 22. 653—57. 1925. Jernitz [N.-Österreich.]) LÜDER.

E. Maurer, *Zur Kenntnis der Vanadinstähle.* (Stahl u. Eisen 45. 1629—32. 1925. — C. 1926. I. 216.) WILKE.

Conrad Wolff, *Die Verwendung von siliciertem und unsiliciertem Stahl zur Herstellung von nahtlosen Rohren nach dem Schrägwalz- und Pilgerschrittverfahren.* An Walzverss. mit silicierten u. unsilicierten Rundblöcken verschiedenen Durchmessers wird gezeigt, welchen ungünstigen Einfluß die Blasenbildungen in nicht siliciertem Stahl ausüben, u. daß beim Schrägwalzverf. eine Auseinanderzerrung u. Schweißung

des Stahls, wie man früher angenommen hat, nicht eintritt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß für die Herst. nahtloser Rohre nach dem Schrägwalz- u. Pilgerschritt-Verf., silicierter, d. h. ruhiger, blasenfreier Stahl zu empfehlen ist. Die Frage, ob sich unsilicierter Stahl überhaupt für die Rohrherst. eignet oder nicht, wird nicht entschieden. (Photogramme u. Tabellen im Original). (Stahl u. Eisen 45. 1958—61. 1925. Mülheim-Ruhr.)

FREITAG.

J. Cournot und K. Sasagawa, *Über die Viscosität einiger Legierungen in der Wärme*. Vf. untersuchten bei verschiedenen Temp. die Dehnungsgeschwindigkeiten u. die Grenzen der Viscosität für folgende Legierungen: gewöhnlicher weicher u. halbweicher Stahl, Schnelldrehstahl mit 14% W, eine Eisen-Nickel-Chromlegierung mit 63% Ni u. 11% Cr, ein Si-Cr-Stahl mit 2% Si u. 12% Cr. Aus nachstehender Tabelle sind die kg-Gewichte ersichtlich, die notwendig sind, um eine Verlängerung um eine Einheit hervorzubringen:

	350	400	450	500	550	600	700	800	850°
Gewöhnlicher Stahl	31	20	—	8	—	4	—	—	—
Halbharter Stahl	32	21	—	9	—	4	1	—	—
Schnelldrehstahl	—	—	49	30	—	14	7	2	—
Chromnickelstahl	—	—	—	—	42	32	17	7	3
Chromsiliciumstahl	—	—	—	60	45	30	8	1	—

Hieraus ist leicht die Brauchbarkeit der einzelnen Stahlsorten für verschiedene Temp. ersichtlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 661—62. 1925.) HAASE.

Brenier, *Wirkungen der Säurebeizung auf die „rondelles Belleville“*. Da Säurebeizung längere Zeit gelagerte Gegenstände im Bad auseinander fallen ließ, wurden Unterss. über diesen eigenartigen Vorgang angestellt u. dazu 2 Eisensorten (0,475% C, 1,644% Si u. 0,680% C, 0,190% Si) benutzt. Alles in allem hat es den Anschein, daß innere Spannungen, die bei der Herst. der Fe-Gegenstände entstanden sind, die Ursache des Zerbrechens beim Beizen sind. (Rev. de Métallurgie 22. 568—70. 1925.)

WILKE.

Canand, *Die elektrothermische Industrie des Zinks*. Nach Besprechung der im Ofen herrschenden Bedingungen werden die einzelnen Verf. u. Ofentypen behandelt. (Rev. de Métallurgie 22. 571—79. 1925.)

WILKE.

Hubert Altwicker, *Über den Einfluß von Kupferoxydul auf Elektrolyt- und Raffinadekupfer*. Es wurden während des Raffinierprozesses von verschiedenen Kupfersorten Proben entnommen u. der Einfluß des Cu₂O auf die mechan. Eigenschaften des Cu bestimmt. Beim Warmwalzen machten sich 0,23% O₂ kaum bemerkbar, während beim Kaltwalzen bei einer Konz. von 0,12% O₂ Korrosion auftritt. Die Qualitätswerte werden durch Cu₂O nachteilig beeinflusst. Die Zerreißfestigkeit zeigt die geringsten Abweichungen mit zunehmendem Gehalt Cu₂O. Die Dehnung u. Querkontraktion werden durch Zunahme an Cu₂O erheblich vermindert. Die erstere nimmt bei 0,387% O₂ um 360% gegen Material von 0,01% O₂ ab. Für das weiche Material sind die Abweichungen der Zerreißfestigkeit größer als für hartes. Die Härte steigt mit zunehmendem Gehalt an Cu₂O. Die Tiefungsprobe verbessert sich mit einem Gehalt an Cu₂O. Die Wärmebiegeprobe wird wenig beeinflusst. Bei Ziehversuchen schadet das Cu₂O. Die Leitfähigkeit sinkt gegenüber reinem Material. Vf. hat diese Veränderung der Eigenschaften zahlenmäßig bestimmt. (Metall u. Erz 22. 583—94. 1925.)

ENSZLIN.

E. Seidl und E. Schiebold, *Das Verhalten inhomogener Aluminium-Gußblöckchen beim Kaltwalzen*. Vf. haben gründliche Walzverss. an verschiedenartigen Al-Gußblöcken gemacht. Das chem. gleiche Metall verhält sich beim Walzen teils hochplast., teils spröde, je nach Krystallart u. Walzrichtung. Es wurden dabei weitgehende Zusammenhänge der inneren zur äußeren Formänderung des Materials be-

obachtet. Der innere Aufbau der verformten Blöcke wurde mkr. u. röntgenograph. untersucht. Der Arbeit sind eine große Anzahl Tabellen, Schlißbilder, Röntgen-diagramme u. sonstiger Figuren beigelegt. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 221—26. 283—88. 320—28. 365—68. 1925. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann, *Untersuchungen über die Rekristallisation gewalzter Silberbleche*. Vf. haben stark gewalzte u. bei verschiedenen Temp. rekristallisierte Ag-Bleche auf ihre Festigkeit u. ihr Gefüge untersucht. Letzteres geschah mkr. u. röntgenograph. Durch die Röntgenuntersuchung wurde vornehmlich die Korngröße u. -lagerung ermittelt, so daß sich die drei Verf. der Prüfung weitgehend ergänzen. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 353—57. 1925. Stuttgart.) LÜDER.

F. C. Ninnis, *Einzelheiten aus einem Cyanidwerk*. Es werden einige maschinelle Verbesserungen beschrieben u. abgebildet, welche in einer Cyanidanlage ausgearbeitet wurden. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 856—58. 1925.) ENSZLIN.

Edward Hodges Robie, *Produktion von Gold und Arsenik in Jardine, Mont.* Beschreibung der Gewinnung u. Verarbeitung der Erze eines umgestellten, alten Werks auf Au u. Arsenik. (Engin. Mining Journ.-Press. 120. 765—72. 1925.) ENSZL.

A. Portevin und P. Chevenard, *Einfluß des Kaltstreckens und des Härtens auf die elastischen Eigenschaften verschiedener Metalle und Legierungen*. Zweck der Verss. war, kaltgestreckte u. gehärtete Metalldrähte auf Drehung zu prüfen, wobei sie fortschreitenden Wärmeeinflüssen unterworfen wurden. Im Verlauf dieser Einflüsse wurde die Änderung des Drehmoduls u. der inneren Reibung beobachtet. Vom prakt. Standpunkte aus läßt sich sagen, daß die durch die Wärme- u. mechan. Behandlung hervorgerufenen Änderungen für den Drehmodul verhältnismäßig schwach sind, nämlich unter 20%, im Gegensatz zu der inneren Reibung, die sich bis zum Dreifachen ändern kann. Diese Eigenschaft hat für Stücke Bedeutung, die mit schnellem Fallen verbundene Wechselbeanspruchung unterzogen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 716—18. 1925.) KALPERS.

A. Petit, *Beitrag zur Untersuchung der Aluminium-Silicium-Legierungen*. Vf. hat den Einfluß einer großen Reihe von Metallen auf die Eigenschaften der unter dem Namen *Silumin* bekannten Al-Si-Legierung in bezug auf die Härte, Scherfestigkeit, Biegung usw. untersucht u. kommt dabei zu dem Ergebnis, daß außer Na nur Mg, Cu, Cu-Mg u. Mg-Zn die Eigenschaften bessern können, u. zwar kommen Gehalte dieser Metalle bezw. Legierungen von 2—5% in Frage. Die Ergebnisse sind folgende:

Alpax	Geh. %	Gußart	Behandlung	Brinell-Einheit.	Scherfestigkeit mm ²	Durchbiegung mm	spez. Schlagarbeit kg
Mg	2	Kokille	roh gegossen	89	17,5	0,8	0,4
Mg	5	Sand	gehärtet 500° angel. 150°	92	14,5	0,8	0,3
Mg	5	Kokille	gehärtet 500° angel. 100°	93—99	17	1,2	0,2
Cu-Mg	2	"	gehärtet 500° angel. 125°	93	19	1,7	0,6
Cu-Mg	5	Sand	gehärtet 500° angel. 125°	96	15,5	0,7	0,3
Cu-Mg	5	Kokille	roh gegossen	105	20	0,5	0,2
Cu-Mg	5	"	gehärtet 500° angel. 100°	105	23	0,6	0,2
Mg-Zn	2	"	gehärtet 500° angel. 100°	93	19	1,5	0,4
Gewöhnl. Alpax, in Kokillen			geg. 60	14		2,6	0,6

(C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 718—19. 1925.)

KALPERS.

Léon Guillet, *Einfluß der Deformierungen auf die Umwandlung einiger leichter Legierungen mit Aluminium als Hauptbestandteil*. Einige leichte Legierungen, deren Hauptbestandteil Al ist, gewinnen neue Eigenschaften durch Härtung bei 500° u. durch Anlassen. Vf. wollte nun diese Eigenschaften näher auf Zug u. Schub untersuchen u. fand, daß die Deformierung durch Zug die Umwandlung des Duraluminiums herbeiführte, jedoch war diese Umwandlung keine vollständige. Schon nach 7 Tagen bei Zimmertemp. zeigten sich Härteänderungen. Eine Legierung, bestehend aus Al, Cu u. Mn gab nicht dasselbe Resultat. Es zeigte sich, daß schon ein ganz schwacher Zug eine recht ansehnliche Härtung des Materials hervorrief. Bei diesen Unterss. konnte das Mikroskop nicht als Hilfsmittel benutzt werden, da sich die Umwandlungen ohne Änderung der Struktur vollzogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 639—40. 1925.) IIAASE.

K. L. Meißner, *Der Einfluß der Alterungstemperatur auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Lautals*. Vf. untersuchte die Veredlungsvorgänge des Lautals, einer Al-Legierung, deren Veredelungszusätze Cu u. Si sind. Die Legierung wurde bei 500° ausgeglüht, in W. abgeschreckt, u. das Altern der Proben bei verschiedenen Temp. bis 200° vorgenommen. Die Dauer der Alterung betrug in einer Versuchsreihe 16 Std., in der zweiten 24 Std. Dann wurden Brinellhärte, Streckgrenze, Zugfestigkeit, Dehnung, Tiefung, Biegefähigkeit u. Korrosionswiderstand bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Abhängigkeit von der Alterungstemp. in Kurven zusammengestellt. Zum Vergleich werden die Eigenschaften des Duralumins herangezogen. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 369—73. 1925. Berlin.) LÜ.

K. L. Meissner, *Die Wirkung des künstlichen Alterns auf die gealterten Aluminiumlegierungen*. Die Unterss. wurden an 2 Al-Legierungen, die bei Zimmertemp. altern, ausgeführt. Der grundlegende Unterschied zwischen den beiden Legierungen war, daß die eine Cu enthielt u. die andere nicht. Beide Legierungen konnten zuerst bei Zimmertemp. altern u. wurden dann künstlichem Altern unterworfen, das in 16stdg. Anlassen bei verschiedenen Temp. u. darauffolgender Luftkühlung bestand. Die Feststellung der physikal. Eigenschaften bei den Versuchsstücken ließ eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften der nicht Cu enthaltenden Legierung erkennen, während die Cu-haltige dies nicht zeigte. Die günstigste Temp. war in diesem Falle 125°. Der Unterschied kommt nach Vf. durch die relative Trägheit der Verb. CuAl₂ zustande, die eher keine Härtewirkg. zeigt bis die anderen Eigenschaften hineinflußt werden. Hierauf wird die Behandlung besprochen, ohne daß für alle Vorgänge restlose Erklärungen gegeben werden. — Auf diese Arbeit bezieht sich dann die Kritik von MARIE L. V. GAYLOR (Metal Ind. [London] 27. 30; C. 1925. II. 1384). (Metal Ind. [London] 26. 623—26. 1925. Berlin.) WILKE.

K. L. Meissner, *Die Wirkung des künstlichen Alterns auf die gealterten Aluminiumlegierungen*. Eine Erwiderung auf die Kritik von MARIE L. V. GAYLOR (Metal Ind. [London] 27. 30—32; C. 1925. II. 1384) über denselben Gegenstand. (Metal Ind. [London] 27. 333—37. 1925. Berlin.) WILKE.

S. W. Miller, *Gufeisenschweifung mit Bronze*. Vorteile u. Nachteile dieses Schweißens werden mit einigen Anwendungen aufgeführt. Am besten hat sich ein Messing bewährt von folgender Zus.: 57—62% Cu, 38—41% Zn, bis 1% Fe, bis 0,5% Mn u. bis 1,0% Sn. Das Fe gibt Festigkeit, Mn bewirkt gesunden Guß u. Sn erhöht die Flüssigkeit der Legierung. (Acetylene Journal 27. 192—94. 1925. Union Carbide & Barbon Research Lab., New-York.) WILKE.

Ancel St. John, *Gußstähle und Röntgenstrahlen*. Bei direkter Durchleuchtung von Gußblöcken mit harten Röntgenstrahlen können Fehlstellen u. Hohlräume im Guß gefunden werden. (Iron Age 116. 802—04. 1925.) BECKER.

K. Heindlhofer, *Mechanische und magnetische Härte*. Die vereinfachte Methode von A. V. DE FOREST zur Ermittlung der Härte auf magnet. Wege hat im

Vergleich zur Rockwell- u. Scleroscope Härte an einigen Untersuchungsgegenständen durchaus befriedigende Resultate geliefert. (Iron Age 116. 606—08. 1925. S. K. F. Industries, Inc., New York.) WILKE.

C. F. Jenkin, *Prüfungen auf Hochfrequenz-Ermüdungen*. Vf. untersucht die „Ermüdungseffekte“, d. h. das Nachlassen der elast. Eigenschaften bei mechan. Durchbiegungen an verschiedenen Materialien, vor allem an *Kupfer*, „Armed“-Eisen u. *weichem Stahl* in Abhängigkeit von der Frequenz der Durchbiegungsprozesse pro Sekunde. Letztere werden mittels period. elektr. Beanspruchungen hervorgerufen. Die Frequenz der Durchbiegungen wird bis zum Bruch der Probestücke gesteigert. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 109. 119—43.) FRANKENBURGER.

R. L. Binney, *Die Temperaturbestimmung bei den Nichteisenlegierungen*. Aufzählung der Vor- u. Nachteile der bisher bekannten Meßmethoden. (Metal Ind. [New York] 23. 405—06. 1925. Bunting Brass and Bronze Co., Toledo, Ohio.) WILKE.

—, *Merckblatt zur Messung hoher Temperaturen*. Das vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute herausgegebene Blatt gibt eine Anleitung zur Messung hoher Temp., sowie einen krit. Vergleich der 3 Meßverf. mit Hilfe von Thermoclement, Wannerpyrometer u. Holborn-Kurlbaum-Pyrometer. (Stahl u. Eisen 45. 1850—54. 1925. Düsseldorf.) LÜDER.

H. Meyer und **F. Nehl**, *Die grundlegenden Vorgänge der bildsamen Verformung*. Die theoret. Grundlagen des Druckversuches werden erläutert u. eine Übersicht über die wichtigsten Forschungsarbeiten des Gebietes gegeben. Insbesondere wird die Druschkegeltheorie u. die Theorie von der Behinderung der Verformung eines Druckkörpers durch Endflächenreibung besprochen. (Tafel der Kraftlinien-Unters. Seigerungs-Ätzungen von Flußeisenproben, sowie Tabellen im Original.) (Stahl u. Eisen 45. 1961—72. 1925. August Thyssen Hütte, Gewerkschaft Hamborn.) FREIT.

S. W. Miller, *Was geht beim Acetylen-Sauerstoffschneiden von Stahl vor sich?* Das beste Verf. u. die Kontrolle der Ausführung, so daß die besten Ergebnisse erzielt werden können, sollten festgelegt werden. Im vorliegenden Falle sollte Eisen, 10—15 cm stark mit 0,50% C, zerschnitten werden. Bei verschiedenen Temp. wurde dementsprechend geschnitten u. die Stücke durch Makro-, Mikroätzung u. chem. Analyse untersucht. Das Ergebnis läßt sich kurz zusammenfassen: Starke Stücke müssen vor dem Schneiden auf Rotglut erhitzt werden, um Spannungen an der Schneidestelle zu vermeiden. Die durch Wärme veränderte Zone, die vielleicht kleine Sprünge enthält, muß entfernt werden, am besten maschinell, wenn das Arbeitsstück stärkeren Zugbeanspruchungen, besonders Wechselbeanspruchungen oder Stößen, ausgesetzt werden soll. Ist Anlassen oder eine andere Wärmebehandlung nötig, so soll dies immer nach dem Schneiden u. vor dem maschinellen Bearbeiten gemacht werden. Alle diese Vorsichtsmaßregeln sind nicht so wichtig, wenn der C-Gehalt des zu schneidenden Stückes unter 0,35% liegt. (Acetylene Journal 27. 222—32. 1925. Union Carbide and Carbon Research Lab., Inc., Long Island City [N. Y.]) WILKE.

W. J. Beardon, *Gießen von Metallen*. Verf. zwecks Vermeidung von Schwierigkeiten beim Gießen besonders geformter Gegenstände aus Mn-Bronze, Nickel-Legierungen u. von Lagermetallen. (Metal Ind. [New York] 23. 409—410. 1925.) WIL.

R. Black und **C. L. Shafer**, *„Atomized“ Kohle in der Nichteisenschmelze*. Während bei Kohlenstaub 75% durch ein 200 Maschensieb auf 2,5 cm gehen u. bei 80 Maschen alles, muß bei der „atomized“ Kohle durch das 200 Sieb alles gehen u. Körnchen von noch geringerer u. unendlicher Feinheit vorhanden sein. Dieser Unterschied ist sehr wesentlich, denn Vf. berichtet über gute prakt. Resultate, die nicht mit Kohlenstaub, wohl aber mit der anderen Kohlensorte erhalten werden. Beim Anheizen tritt zuerst keine vollständige Verbrennung ein, dies beginnt erst nach 3—4 Min. Die flüchtigen Bestandteile der Kohle werden dann unmittelbar nach

Eintritt in den Ofen vergast u. geben eine Flamme. Der fixe Kohlenstoff wird verkocht u. verbrannt. Die Asche wird geschmolzen u. als Schlacke auf die Wände des Ofens, die Außenseite des Tiegels u. die Oberfläche der Charge niedergeschlagen. Die Anhäufung der Schlacke ergibt keine Schwierigkeiten, da sie lose u. zerbröckelnd ist u. nur einmal wöchentlich entfernt zu werden braucht. Die Herst. der Kohle sowie die zur Verbrennung geeigneten Öfen u. Kosten werden besprochen. (Metal Ind. [New York] 23. 403—04. 1925. Gibraltar Bronze Comp., Cincinnati, O.) WIL.

Robert J. Anderson, *Behandlung poröser Aluminiumgufstücke*. Allgemein werden folgende Methoden angewandt zwecks Schließung von Löchern, Entfernung der Porosität usw. 1. Bakelit, das aufgetragen oder mit Druck angewandt wird. 2. Bakelit in Al-Pulver. 3. gekochtes Leinsamenöl, unter Druck u. nachfolgendem Erhitzen. 4. Natriumsilicatlg. 5. ZnCl₂-Lsg. 6. AlCl₃-Lsg. 7. AmCl-Lsg. 8. Anlassen auf rund 300°. 9. Al-Pulver u. S. 10. Walzen oder Löten usw. Größere Fehler können allgemein nicht mit Lsgg. behandelt werden, nur Walzen oder Löten ist hier zu versuchen. Bei der Natriumsilicatmethode benutzt man Natriummetasilicat mit größerem Vorteil als das gewöhnliche Wasserglas. Die beiden Ausführungswege — die englische u. amerikan. Methode — werden dann ausführlich besprochen. (Metal Ind. [London] 27. 363—64. 1925.) WILKE.

F. H. Hurren, *Temperguß*. Vf. erläutert das Wesen des Tempergusses u. gibt prakt. Beispiele. (Gießereiztg. 22. 667—68. 1925. Berlin.) LÜDER.

Heinz Bablik, *Beitrag zur Theorie und Praxis des Metallspritzverfahrens*. Die von TURNER u. BALLARD veröffentlichte Arbeit (Journ. Inst. Metals 32. 291; C. 1925. I. 1449) wird wiedergegeben mit einigen weiteren Ausführungen des Vf. (Korrosion u. Metallschutz 1. 126—29. 1925. Wien.) WILKE.

Charles H. Proctor und **Oliver J. Sizelove**, *Die elektrolytische Vernickelung*. Die Arbeit vergleicht den Wert von MgSO₄ u. Na₂SO₄ als Badzusatzmittel, ohne zu einem abschließenden Werturteil zu kommen. Z. B. hat sich in einem Werk folgende Zus. bewährt: 4,5 l W., 340 g einfaches Ni-Salz, 43 g Borsäure, 440 g Na₂SO₄ u. 57 g NH₄Cl. Cd-Metallstücke oder CdCl₂ können als glänzendmachende Mittel zugesetzt werden, von letzterem werden 320 mg/4,4 l zugesetzt. p_H soll allgemein 5,4 betragen, Temp. 27°, 4—5 V, HF als Säuerungsmittel, Anoden aus elektrolyt. oder gewalztem 99%ig. Ni. Das vernickelte Prod. bedarf keiner nachträglichen Polierung. Der glänzende Überzug ist schon beim Herausnehmen aus dem Bade da. Milde alkal. Elektroreinerer, die niedrigen Natrium- oder Kaliumhydroxydgehalt haben, sind bei der Vorreinigung am besten anzuwenden. Sollte mit Trichloräthylen, CCl₄, Bzl. oder Bzn. gereinigt werden, so wirkt eine vertikale Bewegung sehr günstig. Allgemein kann gesagt werden, daß Na₂SO₄ bis zum Betrag von rund 440 g/4,5 l oder ein gleicher Betrag MgSO₄ gleich gute Ergebnisse liefern. Der Ni-Nd. ist bei Zusatz von MgSO₄ zweifelsohne weißer, vielleicht durch Mitabscheidung von Mg. (Metal Ind. [New York] 23. 415—16. 1925.) WILKE.

E. Maaß, *Verzinnungsverfahren*. Vf. gibt eine Übersicht — ähnlich wie bei der Verzinkung (Korrosion u. Metallschutz 1. 27; C. 1925. II. 1385) — der üblichen Verzinnungsverf.: Feuerverzinnung, galvan., Spritzverzinnung nach SCHOOF u. Verzinnung mit Streuzinn. (Korrosion u. Metallschutz 1. 124—26. 1925.) WILKE.

H. G. Wolfram und **W. N. Harrison**, *Einfluß der Zusammensetzung auf die Eigenschaften von Stahlblechemailen*. Diejenigen Emailen, die sowohl Flint wie Feldspat enthalten, eignen sich am besten. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 735—56. 1925. Bur. of Stand.) SALMANG.

W. E. Hughes, *Untersuchungen über galvanische Metallabscheidung*. VI. *Abscheidung im drehenden Behälter*. 2. (VI. 1. vgl. S. 217) Die Haupttypen der Behälter, die Einrichtung einer Anlage sowie die Vor- u. Nachteile der verschiedenen

Typen im prakt. Betriebe werden besprochen. (Metal Ind. [London] 27. 379—82. 403—05. 429—30. 1925.) WILKE.

G. Delbart, *Vergleichende Untersuchung der Korrosion der Gußeisen in Schwefelsäure von verschiedenem Konzentrationsgrad.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1942; C. 1925. II. 1216.) Verschiedene Gußeisensorten wurden auf ihre Korrosion durch H_2SO_4 verschiedenster Konz. untersucht. Am stärksten werden P-, Si- u. Mn-reiches Gußeisen korrodiert; am widerstandsfähigsten sind die weißen stahlartigen. Im allgemeinen werden zu Gefäßen nur die Stähle zu verwenden sein, da bei den gewöhnlichen Sorten die Korrosion zu groß ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 786—88. 1925.) ENSZLIN.

A. Billaz, *Das Zink und die Frage der Korrosion.* II. (I. vgl. Ind. chimique 12. 202; C. 1925. II. 984.) Es werden zusammenfassend an Hand des Schrifttums die Korrosion nach PROST 18 verschiedener Zn-Sorten verschiedener Zus. u. die Korrosion des Zn in sauren Lsgg., sowie einschlägige Unterss. der Anaconda Copper Mining Co. u. von PROST besprochen. (Ind. chimique 12. 440—42. 1925.) RÜHLE.

E. Staudt, *Korrosionen von Kupferrohr durch Petroleum.* Ein durch die Auspuffgase erhitztes Kupferrohr eines Traktors wurde von dem durchgeleiteten Petroleum in kurzer Zeit zerfressen unter B. von Cu_2S . (Chem.-Ztg. 49. 952. 1925.) JUNG.

G. Masing, *Die Korrosion des Messings in Kondensatorrohren nach den Arbeiten des englischen Korrosionskomitees.* Zusammenfassende Behandlung obigen Themas an Hand der Arbeiten von BENGOUGH (vgl. BENGOUGH u. MAY, Journ. Inst. Metals 32. 81; C. 1925. I. 1524. (Naturwissenschaften 13. 941—44. 1925. Berlin.) JOSEPHY.

R. Thews, *Korrosionsfeste Legierungen für Grubenwasserpumpen.* Durch Zusatz von Pb zu Bronzen hat man versucht, die Korrosionsfestigkeit zu erhöhen, ohne die mechan. Eigenschaften zu verschlechtern. Gießtechn. ist die Herst. solcher Legierungen schwierig, da nur 0,25% Pb legiert werden, u. bei höherem Gehalt ein Saigern von Pb-Kügelchen stattfindet. Cu-Ni-Legierungen mit geringem Pb-Gehalt haben bis jetzt noch nicht restlos befriedigt. Aber bei Weißmetallen ist es wiederholt durch geeignete Zusätze gelungen, dem Gußeisen ähnliche mechan. Eigenschaften zu erhalten, dabei darf der Pb-Gehalt nicht unter 50% sinken. Ni-Cu-Legierung als Zusatz war bis jetzt von Vorteil. (Korrosion u. Metallschutz J. 129—30. 1925.) WILKE.

Julius Swoboda, *Über Rostschutzmittel.* Zusammenfassende Darst. (Chem.-Ztg. 49. 977—79. 994—97. 1925. Hamburg.) JUNG.

May Krump Coddington, San Francisco, *Metallgewinnung.* Auf dem Boden eines mit Rührvorr. ausgestatteten Behälters wird eine Schicht Hg u. über diese ein aus dem ausziehenden, fein gemahlener Erz u. einer wss. Fl. bereiteter Brei gebracht, der durch die Rührvorr. mit dem Hg innig vermischt u. dann entfernt wird. (Can. P. 247 649 vom 24/4. 1924, ausg. 17/3. 1925.) KÜHLING.

Minerals Separation North American Corp., New York, übert. von: **Cornelius H. Keller**, San Francisco, Calif., *Konzentration von Erzen durch Schaumflotation.* Ein in geeigneter Weise aus dem Erz hergestellter Brei wird in Ggw. eines Alkalixanthats dem Schaumschwimmverfahren unterworfen. (A. P. 1554 216 vom 23/10. 1923, ausg. 22/9. 1925.) OELKER.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **Carl Pierce Lewis**, Burlingame, Calif., V. St. A., *Konzentration von Erzen durch Flotation.* Man unterwirft die Erze in Breiform u. in Ggw. eines Xanthats dem Schaumschwimmverf. (A. P. 1554 220 vom 27/3. 1924, ausg. 22/9. 1925.) OELKER.

Badger Fire Extinguisher Co., Boston, Mass., übert. von: **Gustavus J. Esselen jr.**, Swampscott, Mass., *Schaumstabilisierungsmittel* bestehend aus eingedampfter, neutraler Sulfitablauge u. einem Alkaliresinat. (A. P. 1558599 vom 22/4. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

A. Carlson, Degerhamn, Schweden, *Brikettieren von Erzen*. Fe₂O₃ enthaltende, gemahlene Erze oder Konzentrate werden mit höchstens 6%, zweckmäßig nur 2—3% CaO gemischt, zu Briketts gepreßt u. mittels Dampfes gehärtet. (E. P. 233731 vom 9/5. 1925, Auszug veröff. 8/7. 1925. Prior. 10/5. 1924.) KÜHLING.

Guyon F. Greenwood, Georgeville, und **Robert S. Hutcheson**, Montreal, Kanada, *Reduzieren von Erzen*. Die Red. erfolgt mittels Kohle bei Temp., welche oberhalb derjenigen liegen, bei denen sich Carbide der betreffenden Metalle bilden. Erz u. Kohle werden für sich auf eine die Reduktionstemp. überschreitende Temp. erhitzt, dann vermischt u. die Red., gegebenenfalls unter Zusatz von mit dem ausschm. Metall sich legierenden Stoffen durchgeführt. (A. P. 1558262 vom 31/1. 1923, ausg. 20/10. 1925.) KÜHLING.

R. L. Gamlen, Hyderabad, Indien, *Reduktion von Erzen*. Die zerkleinerten Erze sinken durch einen Schacht in einen Herd herunter, wobei sie durch Abgase teilweise reduziert werden, welche bei der im Herde erfolgenden völligen Red. der Erze entfallen. Diese Red. geschieht mittels gepulverten Brennstoffes, welcher durch auf mehr als 800° vorerhitzte Luft zerstäubt, teilweis verbrannt u. gegen das herabsinkende Erz geblasen wird. Die Vorerhitzung der Luft erfolgt in einer Wärmeaustauschvorr., durch welche die Abgase des Herdes vor ihrem Eintritt in den Schacht geleitet werden, durch den die Erze herabsinken. (E. P. 239557 vom 15/3. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KÜHLING.

Oscar B. Hofstrand, Salt Lake City, V. St. A., *Aufbereitung oxydischer und sulfidischer Erze*. Die feingemahlene Erze werden mit Schwefel, NaCl u. Kohle gemischt, geröstet u. das chlorierende Rösten unter jedesmal erneutem Zusatz von Schwefel, NaCl u. Kohle mehrmals wiederholt. An Stelle von freiem Schwefel empfiehlt sich die Anwendung von Pyrit. Die durch Auslaugen erhaltenen Lsgg. werden zwecks Gewinnung von Ag mit Cu, zwecks Gewinnung von Cu mit Fe behandelt. Dem Rückstand wird Au mittels Cyanidls. entzogen. (A. P. 1556822 vom 18/4. 1922, ausg. 13/10. 1925.) KÜHLING.

Dorr Co., übert. von: **Edwin W. Hale**, Greenwich, und **Colin G. Fink**, Yonkers, V. St. A., *Gewinnung von Metallen*. Fein gemahlene Erze, Konzentrate u. dgl. werden mit Lsgg. von Br₂ in Lsgg. von Halogensalzen ausgelaut, die Lsgg. von Gangart u. etwa ausgeschiedenem Schwefel getrennt u. elektrolysiert. Um Verluste an Br₂ zu vermeiden, wird die Elektrolyse vor völliger Abscheidung des Metalles unterbrochen u. die Lsg. zum Ausziehen weiterer Mengen von Erz usw. verwendet. (A. P. 1554575 vom 8/6. 1922, ausg. 22/9. 1925.) KÜHLING.

Hector Zanicoli, Frankreich, *Gewinnung von Metallen aus metallurgischen Schlacken*. Die Schlacken werden in feurigfl. Zustand in einer Kammer eines Behälters, der durch eine Brücke geteilt u. mittels Flammen hoch erhitzt ist, mit reduzierenden Gasen oder Dämpfen, z. B. Dämpfen schwerer Petroleumkohlenwasserstoffe, behandelt. Hierbei wird die Hauptmenge der vorhandenen Schwermetallsilicate zu Metall reduziert. Das Erzeugnis fließt über die Brücke u. wird mechan. getrennt. (F. P. 594928 vom 10/3. 1925, ausg. 23/9. 1925.) KÜHLING.

William Jackson Mc Millen, Washington, übert. von: **Ellery F. Coffin**, Muirkirk, V. St. A., *Betrieb von Hochöfen*. Es wird in den Hochofen ein reduzierendes Gas eingeblasen, dessen Temp. u. Druck gleich oder höher ist als die in der Zone herrschenden, in welche hinein das Einblasen erfolgt. (Can. P. 246985 vom 1/5. 1924, ausg. 17/2. 1925.) KÜHLING.

Jacob G. Aarts, Dongen, Holland, *Ofen zum Reduzieren von oxydischen Eisen-erzen*, die über eine Reihe von Stufen einem Strom h. reduzierender Gase entgegengeführt u. dabei abwechselnd auf den einzelnen Stufen von der Ofenmitte nach der Ofenwandung u. umgekehrt bewegt werden, dad. gek., daß die Stufen abwechselnd fest u. drehbar sind, u. daß zweckmäßig die festen Stufen mit einem mittleren Kern u. die drehbaren Stufen mit dem Außenmantel verbunden sind. In einem anschließenden Raum kann der entstandene Eisenschwamm gekühlt, gekohlt oder geschmolzen werden. (D. R. P. 420861 Kl. 18a vom 28/2. 1924, ausg. 31/10. 1925.) KÜHLING.

Franz Jordan, Wickede-Ruhr, *Enthärten von mit Aluminium überzogenem Eisen*. Das Metall wird in luftdichten Behältern, z. B. Muffeln, einige Zeit auf 750° erhitzt u. dann unter weiterem Luftabschluß möglichst langsam abgekühlt. Es läßt sich dann zu dünnsten Blättern auswalzen. (A. P. 1552744 vom 26/6. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

John E. Burns, Indianapolis, V. St. A., *Hitzebehandlung von Metallen*. Es werden Bäder verwendet, welche aus Mischungen verschiedener Alkalinitrate oder -nitrite bestehen, z. B. Mischungen von 75% NaNO₃ u. 25% KNO₃, je 33% NaNO₃, KNO₃ u. NaNO₂ oder 25% NaNO₃, 50% KNO₃ u. 25% NaNO₂. Die Mischungen sind innerhalb der Temperaturgrenzen von etwa 200—540°, 150—400° bzw. 160 bis 380° brauchbar. Das zu behandelnde Metallstück wird einige Zeit in dem Bade erhitzt u. dann abgeschreckt. (A. P. 1555400 vom 5/10. 1923, ausg. 29/9. 1925.) KÜ.

E. F. Houghton & Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **George W. Pressell**, Philadelphia, *Carburierungsmittel für Einsatzhärtung*, welches aus 80—90% einer Mischung von Koks u. Holzkohle u. 10—20% einer mit einem Alkalimetallecyanid u. einem Alkalimetallecarbonat imprägnierter Kohle zusammengesetzt ist. (A. P. 1556347 vom 13/3. 1924, ausg. 6/10. 1925.) OELKER.

Felten & Guillaume Carlswerk A.-G., Mülheim a. Rh., *Eisenlegierungen*. Die Legierungen enthalten Al u. Si. Der Gehalt an Al ist größer als der an Si, er beträgt z. B. 1% Al bei 0,7% Si. (E. P. 239231 vom 28/8. 1925. Auszug veröff. 28/10. 1925. Prior. 1/9. 1924.) KÜHLING.

Maschinenfabrik Eßlingen, Eßlingen b. Stuttgart, *Herstellung versand- und verarbeitungsfähiger Formlinge aus Ferrosilicium oder anderen, Eisen oder Silicium enthaltenden Legierungen*. (D. R. P. 420565 Kl. 18a vom 10/7. 1921, ausg. 27/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 315323; C. 1921. IV. 651. — C. 1923. II. 628 [E. P. 187729].) KÜ.

Salem Chas. Wilson, Springfield, und **J. A. Culpepper**, Eminence, V. St. A., *Gehärteter Stahl aus Roheisen*. Das auf Hellrotglut erhitzte Fe wird in eine Mischung von Fe, SiO₂, Mn u. schmelzbarer organ. M. getaucht, einige Minuten unter Aufrechterhaltung der Hellrotglut darin belassen u. dann abgeschreckt oder in anderer Weise gekühlt. (A. P. 1555736 vom 16/8. 1923, ausg. 29/9. 1925.) KÜH.

Soc. des Procédés Métallurgiques Constant-Bruzac, Frankreich, *Herstellung von Stahl*. Das zerkleinerte Erz wird auf die zur Red. erforderliche Temp. erhitzt u. dann ohne Mitverwendung von Kohle so lange mit CO behandelt, bis das entstandene Fe vollständig mit C gesätt. ist. Das völlig gleichmäßige Erzeugnis wird entweder vor oder nach dem unter Luftabschluß erfolgenden Schmelzen von der Gangart geschieden, mit Zuschlägen wie CaO, Fe₂O₃ o. dgl. behandelt, welche schädliche Metalloide abscheiden, dann der Gehalt an C in üblicher Weise auf denjenigen reduziert, welcher dem herzustellenden Stahl entspricht u. dabei aufgenommener O₂ mittels Mn entfernt, oder es wird das mit C gesätt. Fe mit der entsprechenden Menge von C-freiem Fe verschmolzen. (E. P. 594547 vom 19/5. 1924, ausg. 14/9. 1925.) KÜHLING.

Paul Richard Kuehnrich, Sheffield, England, *Salzbad zur Umwandlung von Eisen in Stahl*. (D. R. P. 420703 Kl. 18c vom 30/6. 1923, ausg. 30/10. 1925. E. Prior. 1/7. 1922. — C. 1924. I. 705.) KÜHLING.

Ludlum Steel Co., Watervliet, übert. von: Percy A. E. Armstrong, Loudonville, V. St. A., *Säurefeste Stähle*. Die Stähle enthalten Fe, Cr u. C. Die Menge des C kann zwischen 0,15 u. 3%, die des Cr zwischen etwa 8,2 u. 30% schwanken, das gegenseitige Verhältnis, in dem C u. Cr stehen müssen, ergibt sich aus einer der Patentschrift beigegebenen Kurventafel. Die Legierungen werden etwa 100 bis 300° über ihren oberen Umwandlungspunkt erhitzt u. dann rasch abgekühlt. Von in Nahrungsmitteln enthaltenen Säuren, wie CH_3COOH , werden sie nicht angegriffen. (A. P. 1554615 vom 1/12. 1922, ausg. 22/9. 1925.) KÜHLING.

Max Baeke, Deutschland, *Stähle*, welche neben Fe enthalten 8—25% Cr, 2—25% Mn u. 0,4—1,5% C. Die Stähle sind sehr beständig gegen Säuren, Alkalien u. Luftbestandteile. (F. P. 595530 vom 20/3. 1925, ausg. 5/10. 1925.) KÜHLING.

Walther Mathesius und Hans Mathesius, Charlottenburg, *Titanstahl*. (D. R. P. 408668 Kl. 18b vom 18/2. 1921, ausg. 27/10. 1925. — C. 1925. I. 571.) KÜHLING.

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-A.-G. und Hermann Schmidt, Dortmund, *Elektrisches Verschweißen von Stählen verschiedener Zusammensetzung*, 1. dad. gek., daß das in k. Zustande befindliche Flußmittel so zwischen den zu verschweißenden Flächen untergebracht wird, daß der Stromdurchgang nicht gehindert wird. — 2. dad. gek., daß das Flußmittel in Bohrungen bzw. Vertiefungen des einen Stahles gefüllt wird. — 3. dad. gek., daß die Bohrungen bzw. Vertiefungen geneigt zur Schweißfläche verlaufen. — Bei den üblichen Flußmitteln, wie Borax, tritt in der Kälte eine wesentliche Verminderung, gegebenenfalls sogar völlige Verhinderung des Stromdurchganges ein. (D. R. P. 420083 Kl. 21h vom 25/10. 1924, ausg. 24/10. 1925.) KÜHLING.

Ludlum Steel Co., Watervliet, übert. von: Percy A. E. Armstrong, Loudonville, und Ralph P. de Vries, Newtonville, V. St. A., *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 0,05—0,6% C, 5—9% Cr, Ni u. Si in solcher Menge, daß der Gesamtgehalt an Cr, Ni u. Si 12—15%, die Menge des Si mehr als 1% u. der Gehalt an Ni wenigstens $\frac{1}{4}$ des Gehalts an Si beträgt. Außerdem kann etwa 1% Mo anwesend sein. Die Legierungen zeichnen sich durch sehr große Beständigkeit gegen rostbildende Einflüsse aus. (A. P. 1555395 vom 10/1. 1921, ausg. 29/9. 1925.) KÜHLING.

Metal Research Corp., New York, übert. von: Charles E. Parsons, New York, und Samuel Peacock, Wheeling, V. St. A., *Reines Eisen*. Oxyd. Eisenerze werden gemahlen, durch im Gegenstrom zugeleitete, überschüssige reduzierende Gase bei 800—1000° in Metall verwandelt, abgekühlt u. von Gangart u. dgl. magnet. geschieden. Bei den angewendeten Reduktionstemp. erfolgt weder Sintern noch Schmelzen, so daß sich das entstandene nicht pyrophor. Eisen bis auf sehr geringe Reste — 0,11% — von allen Verunreinigungen trennen läßt. (A. P. 1555312 vom 17/10. 1923, ausg. 29/9. 1925.) KÜHLING.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: Frank G. Breyer, John P. Hubbell und Duncan M. Kerr, Palmerton, V. St. A., *Rösten zinkhaltiger sulfidischer Erze*. Die Erze werden erst fein gepulvert, dann zu größeren Stücken geformt u. in solchem Zeitmaß durch eine Entschwefelungsvorr. geleitet, daß die Entschwefelung allmählich erfolgt u. die Abgase einen annähernd gleichmäßigen Gehalt von 5—8% SO_2 enthalten. An mehreren Stellen wird ein die Verbrennung unterhaltendes Gas eingeführt, zunächst mit geringerer, später mit höherer Temp. (Can. P. 248370 vom 26/5. 1924, ausg. 31/5. 1925.) KÜHLING.

Inspiration Consolidated Copper Co., New York, übert. von: George D. van Arsdale, Los Angeles, V. St. A., *Gewinnung von Kupfer aus Erzen oder Konzen-*

traten. Sulfid. oder gemischte, d. h. neben Sulfid CuO, CuCO₃, Kupfersilicat u. gegebenenfalls metall. Cu enthaltende Kupfererze werden zweckmäßig unter allmählichem Erwärmen mit wss. Lsgg. im Gegenstrom ausgelaugt, welche freie H₂SO₄, CuSO₄ u. Fe₂(SO₄)₃, letzteres in einer bis zu 1,5% betragenden Menge enthalten. Die erhaltene Lsg. wird dann entweder über metall. Fe geleitet, wobei Zementkupfer ausfällt, oder mit Graphit- oder Graphit- u. Bleianoden elektrolysiert, wobei an den Kathoden Cu abgeschieden, an den Anoden beim Auslaugen entstandenes FeSO₄ zu Fe₂(SO₄)₃ zurückoxydiert wird. Ist die zu elektrolysierende Lsg. reich an Fe₂(SO₄)₃, so wird sie entweder neutralisiert u. unter Druck erhitzt, wobei bas. Fe₂(SO₄)₃ fällt oder es wird neben Graphit- eine verhältnismäßig große Anzahl von Bleianoden verwendet, welche FeSO₄ langsamer oxydieren als Graphitanoden. Die elektrolysierte Lsg. wird zum Ausziehen weiterer Mengen Kupfererz oder zum weiteren Auslaugen der vorher ausgezogenen u. gegebenenfalls nach dem Ausziehen gerösteten Erze benutzt. Die Elektrolyse muß bei Stromdichten von 7 bis 15 Amp. je □-Fuß, u. Tempp. von etwa 40–45° erfolgen. (A. P. 1553413, 1553414 u. 1553415 vom 18/5. 1923, 1553416 vom 28/9. 1923, ausg. 15/9. 1925.)

KÜHLING.

J. C. Hoal und Metals Production Ltd., London, *Gewinnung von Metallen*. Feuchte metallführende Stoffe, besonders kupferhaltige, werden mit zähfl. Brennstoffen, wie Holz- oder Kohlentee so gemischt, daß sie mit einer Schicht des Brennstoffes überzogen werden u. leicht vom W. getrennt werden können. Nach Abziehen des letzteren werden sie geglüht, wobei Metall erhalten wird, dem im Fall von kupferhaltigen MM. etwas Cu₂O beigemischt ist. (E. P. 235641 vom 19/3. 1924, ausg. 16/7. 1925.)

KÜHLING.

H. S. Mackay, London, *Kupfergewinnung*. Sulfid. Kupfererze werden geröstet u. mit verd. H₂SO₄ ausgelaugt, zweckmäßig mit einer schwächer sauren Lsg., welche weiter verarbeitet wird u. einer stärker sauren Lsg., welche nach Gebrauch mit frischer Säure versetzt u. zum Auslaugen weiterer Erzmengen gebraucht wird. Aus den weiter zu verarbeitenden Lsgg. wird Fe u. Al durch CaCO₃ oder CuO, CuCO₃ oder diese Verb. enthaltende Erze gefällt u. das Filtrat von den Ndd. mit Bleianoden u. Kupferkathoden elektrolysiert. (E. P. 238962 vom 29/5. 1924, ausg. 18/9. 1925.)

KÜHLING.

International Nickel Company, New York, übert. von: **Robert C. Stanley**, Staten Island, V. St. A., *Aufbereitung Nickel und Kupfer enthaltender Stoffe*. Die Stoffe werden mit einem Alkalisulfid verschmolzen u. von vorhandener Schlacke abgegossen. Sie scheiden sich in 2 Schichten, von denen die obere Sulfide des Cu, Fe u. von Alkali, die untere vorzugsweise NiS, neben wenig Cu, Fe u. Alkali enthält. Die untere Schicht wird erneut mit Alkalisulfid verschmolzen, wobei sich wieder 2 Schichten bilden u. die untere neben NiS nur noch geringe, etwa 1% betragende Mengen Cu enthält. Diese Schicht wird im Converter verblasen, das entstandene unreine metall. Ni zu Anoden gegossen u. diese elektrolyt gereinigt. Die kupferreiche Schicht wird direkt im Converter verblasen. (A. P. 1553197 vom 30/9. 1924, ausg. 8/9. 1925.)

KÜHLING.

Charles G. Richardson, Elizabeth, V. St. A., *Trennen von Kobalt und Nickel*. Von Fe, Pb, Cu u. anderen Beimengungen gereinigte Ni, Co, As u. Sb enthaltende Speisen werden soweit abgeröstet bezw. mit soviel As- u. Sb-freiem Ni vermischt, daß das Erzeugnis nur noch die dem Ni äquivalente Menge As u. Sb enthält u. dieses unter Zusatz eines Flußmittels, zweckmäßig Na₂S bezw. einer Mischung von Na₂SO₄ u. Kohle verschmolzen. Es bildet sich eine Schlacke, welche von den Bestandteilen des Ausgangsstoffes nur Co u. eine neue Speise, die Ni, As u. Sb enthält. (A. P. 1557879 vom 8/11. 1921, ausg. 20/10. 1925.)

KÜHLING.

August Eilert, Braunschweig, *Darstellung hochprozentiger Calciumamalgame durch Elektrolyse*, 1. dad. gek., daß sowohl das als Kathode zu benutzende Hg als auch das Elektrolysiergefäß vor dem Einbringen des Elektrolyten erwärmt wird. — 2. dad. gek., daß die zu elektrolysierende Lsg. von schwebenden festen Teilchen, wie ungel. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ befreit u. z. B. durch Erhitzen freigehalten wird. — Das gebildete Amalgam ist von Zeit zu Zeit zusammenzudrücken, um den Kontakt mit dem den Strom in das Hg führenden Draht aufrecht zu erhalten. (D. R. P. 420721 Kl. 40e vom 21/9. 1924, ausg. 30/10. 1925.) KÜHLING.

Wayne K. Worton, Ogden, V. St. A., *Edelmetalle aus Erzen*. Die fein gemahlene Erze werden mit Hg, Zn u. Lsgg. von CuSO_4 behandelt. (Can. P. 247955 vom 14/4. 1924, ausg. 24/3. 1925.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Siemensstadt, übert. von: **A. Miethe** und **H. Stammreich**, Charlottenburg, *Herstellung von Gold aus Quecksilber*. Hg wird der Einw. von Elektrizität ausgesetzt, z. B. indem ein Lichtbogen zwischen Quecksilberelektroden gebildet wird. (E. P. 233715 vom 7/5. 1925, Auszug veröff. 8/7. 1925. (Prior. 8/5. 1924.)) KÜHLING.

Patent-Trennhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Karl Schröter**, Berlin-Lichtenberg), *Gesinterte harte Metallegierung und Verfahren zu ihrer Herstellung*. (D. R. P. 420689 Kl. 40b vom 30/3. 1923, ausg. 30/10. 1925. — C. 1926. I. 223 [A. P. 1549615].) KÜHLING.

Willoughby Statham Smith, Newton Poppleford und **Henry Joseph Garnett**, Sevenoaks, England, *Legierungen*, bestehend aus 49—71% Ni, 17—25% Fe, 15 bis 25% Cu u. gegebenenfalls zwecks Erhöhung des elektr. Widerstandes weniger als 1% Mn, Mo, Cr, Si, V, Ti, W oder Al. Die Legierungen besitzen hohe magnet. Permeabilität, besonders bei geringen magnet. Kräften. (A. P. 1552769 vom 10/1. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

André Angelo Fresneau, Aubervilliers, Frankreich, *Leichte Legierung*, bestehend aus 93,3% Al, 3,4% Cu, 1% Ni, 1,8% Zn u. 0,5% Mg. Zur Herst. legiert man zunächst Cu, Ni u. Zn, reduziert mittels Ba, trägt in die geschmolzene M. Al ein, gibt das Mg hinzu u. behandelt mit Na_2O . Die Legierung besitzt eine D. von etwa 2,9 u. beträchtliche Festigkeit. (A. P. 1555959 vom 6/3. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Zay Jeffries**, Cleveland Heights, und **Robert S. Archer**, East Cleveland, V. St. A., *Aluminiumlegierungen*. Siliciumreiche Legierungen des Al werden unter Bedingungen gegossen, bei denen Si in Form kleiner Teilchen in der M. ausgeschieden wird, u. es wird die M. längere Zeit auf eine unterhalb des F. des Eutektikums liegende Temp. erhitzt. Hierbei ändern die Siliciumteilchen ihre Form u. die Eigenschaften der Legierungen verbessern sich. (Can. P. 247102 vom 19/10. 1921, ausg. 24/2. 1925.) KÜHLING.

N. V. Hybinette, Wilmington, V. St. A., *Legierungen*, welche neben Fe 18 bis 40% Ni, 28—40% Cr u. gegebenenfalls bis zu 10% Co oder bis zu 2% Cu enthalten. Besonders günstige Eigenschaften besitzen Legierungen von 1,5% C, 1% Si, 0,5% Al u. 0,5% Mn enthaltendem Fe mit 30% Cr u. 20 oder 35% Ni. Aus diesen Legierungen hergestellte Gegenstände werden, zweckmäßig durch oxydierendes Erhitzen bei Ggw. von Alkali, mit einer Schutzschicht von Oxyd bedeckt. Die Erzeugnisse sind durch Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet. (E. P. 236931 vom 1/7. 1925, Auszug veröff. 2/9. 1925. Prior. 12/7. 1924.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen-Ruhr, *Lagermetallegierung mit Bronzegrundlage*, bestehend aus 12—25% Pb, 2,5—5% Ni, 2—10% Sn, das teilweise durch Sb u. Zn ersetzt werden kann, Rest Cu. — Der Zusatz kleiner Mengen Phosphorkupfer zur Desoxydation wirkt häufig, besonders durch Verbesserung der Vergießbarkeit,

günstig. (D. R. P. 420068 Kl. 40b vom 6/7. 1921, ausg. 15/10. 1925 u. F. P. 594914 vom 10/3. 1925, ausg. 23/9. 1925.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Lagermetalle*. Die Legierungen enthalten neben Pb bis 0,1% Li u. bis 0,5% Na, sie können außerdem bis 0,1% K, bis 0,5% eines Erdalkalimetalls, sowie kleine Mengen Cu, Ni, Co, Zn, Mg, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Al, Si, Se, P u. Schwefel enthalten. (E. P. 237583 vom 3/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 25/7. 1924.) KÜ.

J. Neurath, Wien, *Lagermetalle*, bestehend aus 65—67% Pb, 3—14% Sn, 10—27% Sb u. 0,7—2,5% As. (E. P. 238895 vom 21/8. 1925, Auszug veröff. 14/10. 1925. Prior. 23/8. 1924.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Georg Masing, Berlin), *Vergütung mechanisch vorbehandelter Metalle*, dad. gek., daß das Metall vor weiterer mechan. Bearbeitung oder sonstiger Deformation, z. B. beim Gebrauch, schnell auf eine erheblich über der höchsten in Betracht kommenden Gebrauchs- oder Bearbeitungstemp. liegende Temp. gebracht u. auf dieser eine kurze Zeit gehalten wird. — Die Dauer der Erhitzung bestimmt sich nach dem Zweck, das auf Rekristallisation beruhende Brüchigwerden u. dgl. zu verhüten, welches sonst nach weiterer mechan. Bearbeitung oder Deformation auftritt. (D. R. P. 420337 Kl. 40a vom 22/5. 1919, ausg. 27/10. 1925.) KÜHLING.

Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri Norsk Industri Hypothekbank, Oslo, *Elektrischer Schmelzofen mit selbstbrennenden Elektroden* mit längsgehenden, zum Abführen der Ofengase dienenden Kanälen, 1. dad. gek., daß im oberen nicht verbrannten Teil der Elektrode Einrichtungen getroffen sind, durch welche das Brennen der Elektrodenmasse reguliert bzw. verhindert werden kann. — 2. dad. gek., daß im oberen nichtgebrannten Teil der Elektrode ein gekühltes oder mit Wärmeisolation versehenes Rohr angebracht ist. — Der Ofen vereinigt die Vorzüge eines offenen u. geschlossenen Ofens. (D. R. P. 420035 Kl. 21h vom 5/4. 1924, ausg. 14/10. 1925. N. Prior. 16/5. 1923.) KÜHLING.

Fred H. Chapin, Cleveland, Ohio, *Schwindkopfgehäuse*. Man mischt Hochofenschlacke u. ein Bindemittel (7:1), formt das Gemisch u. erhitzt die Form auf eine Temp. zwischen 200 u. 250° F. (A. P. 1558237 vom 20/4. 1925, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Hartstoff-Metall A.-G. (Hametag), Cöpenik, *Körnen von Metallen*. Die in dünnem Strahl aus einem Behälter fließenden geschmolzenen Metalle werden von einem in rascher Drehung befindlichen Schläger in Form kleiner Kugeln in eine indifferente Fl., wie Tetralin oder Paraffin hinein verstreut. Die Fl. befindet sich in einem ebenfalls rasch gedrehten Behälter, infolge der Drehung steigt sie an den Wänden empor u. bildet einen Hohlraum, innerhalb dessen sich der Schläger bewegt. Dieser Hohlraum wird mit einem nicht oxydierenden Gas, wie CO₂ gefüllt, die Arme des Schlägers werden mit Tetralin usw. befeuchtet. (E. P. 233720 vom 7/5. 1925, Auszug veröff. 8/7. 1925. Prior. 7/5. 1924.) KÜHLING.

Rheinische Eisengießerei & Maschinenfabrik A.-G., übert. von; **F. Doeblin**, Mannheim, *Gießen von Ferrosilicium*. Beim Gießen 10 u. mehr % Si enthaltenden Ferrosiliciums werden erhitzte Formen verwendet. Bei 10 mm bzw. 50 mm dicken Güssen 10%_{ig}. Ferrosiliciums wird auf 500° bzw. 350°, bei 10 mm dicken Güssen 20%_{ig}. Ferrosiliciums auf 150° erhitzt. (E. P. 237554 vom 27/2. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 26/7. 1924.) KÜHLING.

P. J. Martin und **G. F. Bertels**, Antwerpen, *Entkohlen von Metallen*. Gasförmige Verbrennungserzeugnisse, welche CO₂, O₂ u. gegebenenfalls CO enthalten, werden zunächst über reduzierende Mittel, wie h. Eisendrehspäne u. dann über oxydierende Stoffe, wie h. Fe₂O₃ geleitet, um erst O₂ zu entfernen u. darauf CO in

CO₂ zu verwandeln. Das so behandelte Gas wird zum Entkohlen von Fe, Mo, U, Cr, V o. dgl. gebraucht. (E. P. 239716 vom 3/10. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KÜ.

Dominion Oxygen Co., Ltd., Toronto, Kanada, übert. von: **James H. Crichtett**, New York, *Lötstab*. Der Lötstab besteht aus einer Eisenlegierung, welche 0,2 bis 0,6% C, 0,75—1,5% Cr, 0,5—1,75% Mn u. 0,3—1,5% Si enthält. (Can. P. 246912 vom 8/10. 1924, ausg. 17/2. 1925.) KÜHLING.

A. L. Penner, Winnipeg, Canada, *Lötmittel für Aluminium*. Etwa gleiche Mengen von Pb u. Sn werden zusammengeschmolzen, geringere Mengen Zn, Al u. Sb zugefügt u. die Schmelze durchgerührt. Geeignete Mengenverhältnisse sind 13 Teile Pb, 11 Teile Sn, 4 Teile Zn, 1 Teil Sb u. 0,25 Teile Al. (E. P. 236747 vom 7/8. 1924, ausg. 7/8. 1925.) KÜHLING.

Frederick M. Crapo, Muncie, V. St. A., *Verzinken von Eisen oder kohlenstoffarmem Stahl*. Das Fe bzw. der Stahl wird fl. in eine Form gegossen, deren Innenwände mit Kohle ausgekleidet sind oder es wird in Blockform in eine geschmolzene Mischung gehängt, welche neben anderen Salzen Cyanide enthält, u. längere Zeit darin belassen. Hierbei reichern sich die äußeren Teile der M. an C an. Nach Entfernung aus der Form bzw. der Schmelze werden die Stücke in üblicher Weise verzinkt u. zu Drähten o. dgl. verarbeitet. Der Zinküberzug soll fester haften als bei Eisen, welches nicht in der beschriebenen Weise vorbehandelt ist. (A. P. 1552042 vom 21/10. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

Eiji Aoyagi, Kyoto, Japan, *Verfahren, um Stäbe aus Wolfram, Molybdän, Tantal u. dgl. für das Duktilmachen durch mechanische Bearbeitung vorzubereiten*. (D. R. P. 419899 Kl. 40a vom 7/7. 1920, ausg. 10/10. 1925. Jap. Prior. 26/9. 1918. — C. 1921. IV. 749.) KÜHLING.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., übert. von: **Christian John Wernlund**, New York, *Rostschützende Überzüge*. Die zu schützenden Metalle oder Legierungen werden als Kathoden bei der Elektrolyse von alkal., NaCN enthaltenden Lsgg. von Zn u. Cd oder Zn, Cd u. Hg verwendet. Die Temp. des Elektrolyten kann z. B. 25°, die Spannung 3—6 V, die Stromdichte 25 Amp. je Quadratfuß betragen. Die Mengenverhältnisse von Zn u. Cd sind so zu wählen, daß der entstehende Überzug wesentlich mehr Zn als Cd enthält, z. B. 70—75% Zn u. 30 bis 25% Cd oder 70—97% Zn, 2—30% Cd u. 1—2% Hg. Die Schutzwrkg. der Überzüge steht derjenigen von aus reinem Cd bestehenden Belägen nicht nach. (A. PP. 1556271 u. 1556272 vom 5/1. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Kenneth C. Bailey, *Die Farben der alten Römer nach der Beschreibung in der Naturgeschichte des älteren Plinius*. (Chemistry and Ind. 44. 1135—37. 1925. Dublin.) JUNG.

Fritz Mayer, *Die Fortschritte der Farbstoffchemie im Jahre 1924*. (Chem.-Ztg. 49. 949—50. 970—72. 985—87. 1001—3. 1025—26. 1029—30. 1925. Frankfurt a. M.) JU.

E. Elöd, *Zur Theorie der Färbvorgänge*. Bei Verss., den Einfluß der Wasserstoffionenkonz. auf den Färbvorgang bei Verwendung bas. u. saurer Farbstoffe potentiomet. zu verfolgen, ergab sich, daß der Endwert des p_H nach Einstellen des Gleichgewichtszustandes denselben, für die gewählte Wollsorte charakterist. Wert erreicht, gleichgültig, ob man bei An- oder Abwesenheit von Farbstoffen, aber unter sonst gleichen Bedingungen die Lsgg. auf die Wolle einwirken läßt. Weder die Farbstoffkonz. noch die Anfangskonz. der H-Ionen in der Lsg. noch die Menge verwendeter Wolle beeinflussen den sich schließlich einstellenden p_H-Wert der Lsg. Die Menge des aufgenommenen Farbstoffs steht in dem untersuchten Bereich mit der Änderung der p_H-Werte der Lsgg. in keinem direkten Zusammenhang. Echtfärbung der Wolle erfolgt auch dann, wenn die Wolle an die

Ausgangslsg. von bestimmtem p_{H} -Wert Hydroxyionen abgibt. Die Konz. der Cl-Ionen ändert sich bei Anwendung von Farbstoffchloriden nicht. Bestst. der abgebauten Wollsubstanz ergaben, daß durch Lsgg. mit einem p_{H} -Wert von z. B. 4,6 kein merklicher Abbau der Wollsubstanz erfolgt, während oberhalb u. unterhalb dieses p_{H} -Werts Eiweißsubstanz abgebaut wird. Der p_{H} -Wert 4,6 scheint ein Gleichgewichtswert der angewandten Wolle zu sein, der sogenannte isoelekt. Punkt, der bei den verschiedenen Wollsorten verschiedene Werte hat oder auch bei einer u. derselben Wolle kein scharfer Punkt, sondern ein Durchschnittswert der isoelekt. Werte der verschiedenen, die Wollsubstanz aufbauenden amphoterer Körper ist. Die Fähigkeit der amphoterer Wollsubstanz in elektrolyt. dissoziiertem Zustande Ionenrefraktionen einzugehen, kann bei der Deutung der Färbvorgänge nicht außer acht gelassen werden. (Melliands Textilber. 6. 742—43. 1925. Karlsruhe.) SÜVERN.

Kurt H. Meyer, *Zur Physik und Chemie der Färbvorgänge*. Quantitative Verss. mit o-Nitranilin u. Acetatseide zeigten, daß unabhängig von der Verdünnung der gleiche Prozentsatz gel. Farbstoffs aufgenommen wird. Das Gleichgewicht zwischen Acetylcellulose u. W. gehorcht dem Henryschen Gesetz. Es handelt sich also um kein Adsorptionsgleichgewicht, das o-Nitranilin verhält sich vielmehr so, wie wenn es aus W. mit Bzl. oder Essigester ausgeschüttelt würde. Daß wir es mit einer Lsg. des Farbstoffs in der Seide zu tun haben, zeigt auch das mikroskop. Bild, Schnitte durch die gefärbte Faser zeigten sich vollkommen gleichmäßig durchgefärbt. Nitranilin, das sich in Tetralin gut löst, läßt sich durch Tetralin aus Acetatseide nicht herauswaschen, erst bei Zusatz von W. tritt Färbung bzw. Auswaschen ein. Schnitte mit Aminoanthrachinon gefärbter Acetatseide zeigen, daß auch hier eine ganz gleichmäßige Durchfärbung erzielt werden kann. Eine Bestätigung der Lösungstheorie ist auch darin zu sehen, daß alle Stoffe, die aus wss. Lsg. sich durch Essigester ausschütteln lassen, auch in die Acetatseide eindringen, ob sie gefärbt sind oder nicht. Bei bas. Farbstoffen, die nur an der Oberfläche fixiert sind, ist der Ausdruck „Adsorption“ berechtigt. Den bas. Farbstoff können wir uns so auf der Acetatseidenoberfläche angeordnet denken, daß der arom. Teil in die Acetatseide hineinragt, während die Ammoniumgruppe dem W. zugekehrt bleibt. Beim Färben mit der „Beize für Acetatseide“ B. A. S. F. wird wahrscheinlich das Salz aus Beize u. Farbstoff in der Faser gelöst, während außerdem Oberflächenbedeckung eintritt. Hier lagern sich beide Vorgänge, Lsg. u. Adsorption, übereinander. (Melliands Textilber. 6. 737—39. 1925. Ludwigshafen.) SÜ.

B. Waeser, *Aktivin und Perborat*. (Vgl. FEIBELMANN, Chem.-Ztg. 48. 297. 685; C. 1924. II. 118. 2376, HEERMANN, Melliands Textilber. 5. 181; C. 1924. I. 2316, HALLER, Melliands Textilber. 5. 389; C. 1924. II. 565.) Aktivin ist ein Cl₂-Träger, es ist äußerst beständig u. zers. sich unter Zwischenbildung von Hypochlorit. Seine Anwendung in der Wäscherei u. zu dem Stärkeaufschluß u. die Desinfektionswrkgg. des Aktivins werden besprochen. Es kann keine Rede davon sein, daß Aktivin dem Perborat als Bleich- u. Stärkeaufschlußmittel in jeder Beziehung überlegen ist. (Chem.-Ztg. 49. 853—55. 1925. Berlin.) SÜVERN.

—, *Nußholzbeize als Massenprodukt*. Angaben über die Herst. einer sodaalkal. Lsg. von Kasselerbraun u. eines Trockenpräparates daraus. (Farbe u. Lack 1925. 483.) SÜVERN.

S. H. Higgins, *Entwicklung des Bleichens*. VI. *Das Tennant-Patent*. Das 1798 erteilte Patent hatte die Herst. von Bleichflüssigkeit durch Einleiten von Cl₂ in Kalkmilch zum Gegenstande. (Journ. Textile Inst. 15. T 39—T 42. 1925.) SÜVERN.

Wilhelm Sieber, *Über eine Natronlauge-Ätze, welche weder Rackel noch Druckwalze angreift*. Trägt man NaOH-Lauge von 36—40° B. nach u. nach in sehr kleinen Anteilen in eine Verdickung aus Gummi arabicum oder Senegalgummi

unter gutem Rühren ein u. vermeidet dabei wesentliche Temperaturerhöhung, so erhält man eine homogene, richtig fließende Druckfarbe, die tadellos arbeitet. Daß auskristallisierte Salze Rackel oder Druckwalze angreifen, ist unbewiesen. Wahrscheinlich bildet sich, wenn ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhungen gearbeitet wird, aus NaOH-Lauge u. Verdickung ein Kitt, der sehr festsetzt. (Melliands Textilber. 6. 829—30. 1925.) SÜVERN.

Walter Kosche, *Das Bleichen von Kunstseidenabfällen*. Das Bleichen der Abfälle aus der Kunstseidenherst., aus dem Füllen mit nur 1 Bade, aus den Spinnereien u. Webereien u. der als Kehrlicht oder Putzmaterial gesammelten Abfälle ist beschrieben. (Melliands Textilber. 6. 827—28. 1925.) SÜVERN.

L. Kollmann, *Indanthrenblauservens*. Bemerkungen zu dem Aufsatz von POKORNY (Melliands Textilber. 6. 510; C. 1925. II. 1390.) (Melliands Textilber. 6. 839—40. 1925.) SÜVERN.

Gustav Durst und Hans Roth, *Über das Färben mit Indanthrenblau GCD*. Es sollte festgestellt werden, in welcher Weise das Aufziehen des Farbstoffs auf der Faser erfolgt, welche Veränderungen in der Zus. des Farbbades auftreten, welchen Einfluß Färbedauer u. Temperaturänderungen haben. (Melliands Textilber. 6. 837—39. 1925.) SÜVERN.

Siegfried Marian, *Die Velourhutfärberei. Erwiderung an den Aufsatz von Jack Schweig* (vgl. S. 504). Kritik u. Einzelheiten über die Haarhutfärberei. (MELLIANDS Textilber. 6. 824—27. 1925. Wien.) SÜVERN.

Erich Böhm, *Über das Färben von Haarhutfilzen von Ing. Marian und die Velourhutfärberei von Schweig. Eine Erwiderung*. (Vgl. Melliands Textilber. 6. 30. 104. 581; C. 1925. I. 1651 u. S. 504.) Hinweis auf verschiedene, von MARIAN nicht erwähnte Punkte. Neue Gedanken sind von SCHWEIG nicht gebracht. (Melliands Textilber. 6. 743—44. 1925.) SÜVERN.

Paul W. Richter, *Die Entstehung der Erdfarben-Müllerei*. Angaben über Bockwindmühlen, Schüttelwerke, Mahlsteine. (Farben-Ztg. 31. 223. 1925. Coswig-Anhalt.) SÜVERN.

Erich Stock, *Schwerspät*. Die Farbenindustrie muß aus fabrikator. u. anstrichtechn. Gründen den Schwerspät zur Verfügung haben. Daß Schwerspätzusatz die Haltbarkeit der Farben herabsetzt ist nicht bewiesen, er kann vielmehr die entgegengesetzte Wrkg. haben. Eine gesetzliche Regelung bezüglich des Schwerspätgebrauchs könnte stattfinden. (Farben-Ztg. 31. 341—42. 1925.) SÜVERN.

Rud. Karl Goselitz, *Etwas von Kobaltfarben*. Geschichtliche Angaben u. ältere u. neuere Vorschriften zur Herst. der Farben. (Farbe u. Lack 1925. 491 bis 492. 1925.) SÜVERN.

Holtmann, *Über die Bedeutung der hütten technischen Herstellung weißer Zink- und Bleifarben*. Vf. zeigt, daß die großen Mengen Metall (Pb u. Zn), welche auf Farben verarbeitet werden, gespart werden können, da sich aus minderwertigen Erzen leicht auf direktem Weg die Oxyde bzw. bas. Sulfate gewinnen lassen. Es werden die Vorteile der Farben bestehend aus Mischungen von ZnO u. bas. PbSO₄ besprochen. Sie sind beinahe ungiftig, reagieren nicht mit H₂S, haben größere Deckkraft bei geringerem Ölverbrauch u. sind billiger. (Metall u. Erz 22. 566—68. 1925. Duisburg.) ENSZLIN.

—, *Farbstoffe und Musterkarten*. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning bringen im *Dianilgelb 5 G* einen neuen substantiativen Farbstoff, der auch für Stroh u. Seide empfohlen wird. *Alizarindirektcyanin GA u. 3 GA pat.* sind neue saure Wollfarbstoffe derselben Firma. Moderne Farben auf Wollmusselin weiß u. bunt geätzt werden in einer Karte gezeigt. In einem Rundschreiben werden 4 direktziehende Baumwollfarbstoffe für Mischgewebe aus Baumwolle u. Acetatside besprochen. Ein Nachtrag zu einer früheren Musterkarte behandelt

Dianilfarbstoffe auf Baumwollgarn, weitere Karten bas., Beizen- u. Küpenfarbstoffe im Garndruck sowie ferner lichtechte Färbungen auf Wollstück. *Leonil S* der Firma läßt sich auch in der Wollwäsche, der Walke, zur Herst. von Spinneschmalzen, von wasserdichten Appreturen u. a. m. verwenden. — Die Verkaufsgesellschaft *Agfa-Griesheim G. m. b. H.* weist auf *Schwefelgrau GL*, einen neuen einheitlichen S-Farbstoff von guter Licht- u. Waschechtheit hin, ferner auf die neuen substantiven Farbstoffe *Solaminbraun GB pat.* u. *Solaminorange 4 RL pat.* *Guinealichtblau A2G* ist ein neuer einheitlicher saurer Alizarinfarbstoff, der auch für Seide u. Halbwoleinbadfärberei von Interesse ist. Für gedecktes Marineblau ist das *Metachromblau DL pat.* von Wert. *Schwefelschwarz CLB* derselben Firma ist verhältnismäßig gut chlorecht. (Melliands Textilber. 6. 744. 828. 1925.) SÜVERN.

Arnold Schedler, *Chemische Konstitution und Eigenschaften von Azofarbstoffen*. An zahlreichen Beispielen wird gezeigt, wie Charakter u. Eigenschaften von Azofarbstoffen von der Zahl u. Stellung der Chromophore u. der Auxochrome abhängen u. wie sie durch die Zahl u. Stellung anderer Gruppen verändert werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 392—400. 1925.) SÜVERN.

r., *Die Bleisätze und ihre Verwendung in der Farbenfabrikation*. Angaben über Herst. u. techn. Anwendung von neutralem essigsauerm Pb, Pb-Zucker u. über $Pb(NO_3)_2$. (Farben-Ztg. 31. 26—28. 1925.) SÜVERN.

r., *Die Verwendung des Berlinerblaus in der Mal- und Anstrichtechnik*. Angaben über Herst. u. Eigenschaften der wichtigsten Marken des Farbstoffs. (Farben-Ztg. 31. 218—20. 276—79. 1925.) SÜVERN.

Hugo Kühn, *Maltechnik und Kolloidchemie*. Angaben über Frescomalerei, verschiedene Anwendungsweisen von Casein, Ölmalerei auf Holz. (Farben-Ztg. 31. 154—55. 1925. Berlin-Schmargendorf.) SÜVERN.

R. G. Browning, *Über Schiffsanstriche*. Einzelheiten über Anstriche für Oberbau u. Inneres sowie den Außenanstrich auf brit. Schiffen. (Farbe u. Lack 1925. 481. Nach Journal of the Oil and Colour Chemists Association 1925. 173—81.) SÜV.

B. Kaul, *Fabrik chemisch-technischer Erzeugnisse*, Neckargerach i. Baden, *Fleckenentfernungsmittel*, dad. gek., daß es aus einer Paste besteht, in der sich etwa 10—20 Tle. saures oxalsaures Kali u. etwa 20—25 Tle. Pottasche in etwa 60 Tln. mit Na_2CO_3 übersätt. Kernseife innig einverleibt befinden. — Es gelingt, mit diesem Mittel Flecke aller Art, u. zwar auch bereits ältere eingetrocknete u. verharzte Flecke aus Geweben zu entfernen, ohne daß die letzteren selbst darunter leiden. (D. R. P. 419928 Kl. 23e vom 28/9. 1923, ausg. 13/10. 1925.) OELKER.

Fabrique de Produits Chimiques S.-A., Yverdon, Schweiz, *Nichtentflammbares Mittel zum Entfernen von Flecken*. Das Mittel besteht aus einer Mischung von Bzn. mit CCl_4 u. Pentachloräthan. (Schwz. P. 108917 vom 6/2. 1924, ausg. 1/4. 1925.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ferdinand Münz**, Fechenheim a. M.), *Färben mit wasserunlöslichen oder schwerlöslichen Farbstoffen bezw. farbstoffbildenden Körpern*. (D. R. P. 418939 Kl. 8m vom 15/7. 1923, ausg. 17/9. 1925. — C. 1925. I. 2659.) FRANZ.

Carl Jäger G. m. b. H., Düsseldorf-Derendorf (Erfinder: **Franz Pohl**, Düsseldorf), *Durchfärben und Konservieren von Knoten* oder stark abgeschnürten Stellen, dad. gek., 1. daß man das Gut mit bitumösen Stein- oder Schieferölen oder Braunkohlenteerölen oder ihren Destillationsprodd. färbt u. gegebenenfalls mit Säure oder säureabspaltenden Mitteln, Erdalkali- oder Schwermetallsalzen behandelt, — 2. daß die Ausfärbungen bei Anwesenheit wasserlös. oder fett- u. öllösl. Farbstoffe oder beider vorgenommen werden, — 3. daß die Ausfärbungen gleichzeitig bei Anwesenheit von emulgierend, konservierend u. imprägnierend wirkenden Mitteln vor-

genommen werden. — Die Ölsorten durchdringen das Gewebe sehr schnell, das Durchdringungsvermögen kann durch Zusatz von Seifen, sulfurierten Seifen usw. gesteigert werden. (D. R. P. 418941 Kl. 8m vom 24/11. 1923, ausg. 17/9. 1925.) FR.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder; **Gustav Petzold** und **Heinrich Rittner**, *Herstellung von Mischfäden auf der pflanzlichen Faser*. (D. R. P. 418943 Kl. 8m vom 30/1. 1924, ausg. 17/9. 1925. — C. 1925. I. 2658.) FRANZ.

Courtaulds Limited, London, *Vorrichtung zum Färben, Waschen u. dgl. von Fasergut in Strähnform* durch kurbelartige Bewegung der auf Tragstäben ruhenden Strähne unter gleichzeitigem Umziehen in der Flotte. Je zwei um einen festen Tragstab herumgeführte, den Strähnen auch als Aufleger dienende, bewegliche Tragstäbe sind durch einen in der Mitte gefaßten Bügel mit gegeneinander gerichteten, frei auslaufenden Schenkeln verbunden, so daß diese die in der Mitte gehaltenen festen Tragstäbe umkreisen können. Bei der Umkreisung werden die Strähnen fortgeschaltet u. gleichzeitig ohne großen Tauchhub in der Fl. umgezogen. (D. R. P. 419208 Kl. 8a vom 26/1. 1924, ausg. 21/9. 1925. E. Prior. 21/3. 1923.) MAL.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Krzikalla**, Mannheim, und **Roland Büsch**, Ludwigshafen a. Rh.), *Erzeugung von reibeichten Färbungen auf der Faser*. (D. R. P. 419430 Kl. 8m vom 5/10. 1923, ausg. 30/9. 1925. — C. 1925. I. 1018 [E. P. 221359].) FRANZ.

Know Mill Printing Co. Ltd. und **Ramsay John Hannay**, Entwistle b. Bolton, *Erzeugung von durchscheinenden, wollähnlichen usw. Effekten auf pflanzlicher Faser*. Man behandelt Baumwolle mit starker H₂SO₄, die Sulfonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe, der Phenole oder Naphthole enthält, der Zusatz der Sulfonsäuren ermöglicht, daß man die Baumwolle ohne Schädigung der Faser länger mit der Säure in Berührung lassen kann, als mit der reinen Schwefelsäure; die Sulfonsäuren können auch als Verdickungsmittel für die H₂SO₄ beim Bedrucken der Baumwolle verwendet werden; das Verf. ermöglicht ferner die Verwendung von H₂SO₄ geringer Konz.; die mit der Mischung behandelte Baumwolle ist weicher als die mit reiner H₂SO₄ behandelte, die Baumwolle kann vor oder nach der Behandlung mit dem Säuregemisch mercerisiert werden. (E. P. 236643 vom 9/4. 1924, ausg. 7/8. 1925.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., **Robert Fraser Thomson** und **John Thomas**, *Färben von pflanzlicher Faser*. Man färbt die pflanzliche Faser mit Ausnahme von Zellstoffbrei u. Baumwolle, mit Aminoanthrachinonen oder ihren Derivv. aus wss. Suspension oder Lsg. 1-Amino-2-methylantrachinon liefert orange, 1,4-Diaminoanthrachinon violette, 1-Chlor-2-aminoanthrachinon gelbe, 1-Methylaminoanthrachinon rötliche, Hexaaminodianthrachinonylthioäther blaue Färbungen, das Verf. eignet sich zum Färben von Jute, Hanf, Esparto, Flachs, Ramie, Stroh. (E. P. 238590 vom 24/4. 1924, ausg. 11/9. 1925.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Frank L. Remlein**, Penns Grove, New Jersey, V. St. A., *Färben von Seide mit Schwefelfarbstoffen*. Man reduziert die Alkalinität der Schwefelfarbstofflsg. durch Zusatz von Natriumhydrosulfit u. setzt der Farbflotte ein Schutzkolloid, wie Bastseifenlauge, Sulfitcelluloseablauge usw. zu; eine Schädigung der Seide findet nicht statt. (A. P. 1551330 vom 5/11. 1924, ausg. 25/8. 1925.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Walther Duisberg**, Wiesdorf, Eigenheim, und **Winfried Hentrich**, Wiesdorf), *Färben von künstlicher Seide aus Acidylcellulosen, Celluloseäthern oder ihren Umwandlungsprodukten*, dad. gek., daß man hierzu die Azofarbstoffe aus den Diazoverbb. von Aminen oder ihren Substitutionsprodd. gekuppelt mit Alkylaralkyl-

anilinsulfosäuren oder ihren Substitutionsprodd. verwendet. — Der Azofarbstoff aus diazotiertem 6-Nitro-2-toluidin u. N-Methyl-N-benzylanilinsulfosäure färbt *Celluloseacetatseide* in echten gelben Tönen, der Farbstoff aus diazotiertem 1-Naphthylamin u. Äthylbenzylanilinsulfosäure färbt orangerot, der Farbstoff aus diazotiertem 2,4-Dinitranilin u. Methylbenzylanilinsulfosäure färbt rot. (D. R. P. 418940 Kl. 8m vom 6/12. 1923, ausg. 17/9. 1925.)
FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Walther Duisberg**, Leverkusen, und **Winfried Hentrich**, Wiesdorf), *Färben von künstlicher Seide aus Celluloseestern und -äthern oder ihren Umwandlungsprodukten.* (D. R. P. 418989 Kl. 8m vom 14/12. 1923, ausg. 17/9. 1925. — C. 1925. I. 2662.)
FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., Manchester, **William Henry Perkin**, Oxford, und **Stanley Charles Bate**, Manchester, England, *Färben von Celluloseacetatseide.* Man färbt die Celluloseacetatseide mit Monoazofarbstoffen aus Nitroaminen, die eine „Sulfatgruppe“ (s. E. P. 181750; C. 1923. II. 191) enthalten. Man verwendet z. B. die Monoazofarbstoffe aus den Diazoverbb. von m- oder p-Nitranilin, Dinitranilinen, Chlornitranilinen, Nitro- u. Dinitronaphthylaminen u. Sulfatoäthyl-, Äthylsulfatoäthyl-, Benzylsulfatoäthylanilin, -toluidin, -naphthylamin usw.; verwendet man die durch Reduktion der Nitrogruppe mit Schwefelalkalien erhältlichen Aminoazofarbstoffe, so kann man die Farbstoffe auf der Faser diazotieren u. mit 2-Naphthol, 2,3-Oxynaphthoesäure, m-Phenylendiamin usw. entwickeln. (E. P. 237739 vom 22/8. 1924, ausg. 21/8. 1925.)
FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon bei Derby, *Färben von Celluloseacetat.* Man färbt mit unsulfonierten Nitroderiv. der Diarylamine, die noch OH-, Cl-, NH₂- oder andere Substituenten enthalten können aus wss. Suspension unter Zusatz von löslich machenden Stoffen; man verwendet z. B. 2,4-Dinitro-, 2,4-Dinitro-4'-oxy-, 2,4-Dinitro-3'-methoxy-, 2,4-Dinitro-4'-amino-, 2,4-Dinitro-4'-chlor-, 4-Mononitro-, 4-Chlor-2-nitro-, 4-Nitro-4'-chlor-, 4-Chlor-2-nitro-4'-amino-, 4-Chlor-2-nitro-4'-methoxy-, 4-Chlor-2-nitro-4'-oxy-, 4-Chlor-2-nitro-3'-amino-, 4,4'-Dinitro-, 4,4'-Dinitro-3'-oxy-, 2,4'-Dinitro-, 2,4-Dinitro-4'-dimethylamino-, 4,4'-Dichlor-2-nitro-, 4,4'-Dinitro-2'-oxydiphenylamin, 2,4-Dinitro-phenyl-β-naphthylamin, 2,4-Dinitrophenyl-4'-tolylamin, 4-Nitrophenyl-4'-tolylamin, 4-Nitrophenyl-4'-nitro-2'-tolylamin; die Verb. färben Celluloseacetatseide in grünstichig gelben, goldgelben, orange u. braunen Tönen. (E. P. 237943 vom 4/4. 1924, ausg. 28/8. 1925.)
FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., und **Harold Donald Mudford**, Manchester, *Färben von Celluloseacetatseide enthaltenden Geweben.* Gewebe aus Celluloseacetatseide u. Baumwolle oder anderen pflanzlichen Fasern werden mit Schwefelfarbstoffen aus schwefelalkal. Bade unter Zusatz von NH₄-Salzen gefärbt, durch den Zusatz der NH₄-Salze werden die auf die Celluloseacetatseide verseifend wirkenden Alkalien unschädlich gemacht, beim Färben aus dem ammoniakal. Bade wird die Baumwollfaser gefärbt, während die Celluloseacetatseide ungefärbt bleibt. (E. P. 238721 vom 19/9. 1924, ausg. 11/9. 1925.)
FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Fritz Günther** und **Fritz Lange**), *Färben von Celluloseestern*, dad. gek., daß man sie mit wasserlöslichen *Sulfaminsäuren von Farbstoffen* färbt u. die erhaltenen Färbungen gegebenenfalls nachträglich diazotiert u. darauf mit Chromogenen entwickelt oder sie mit Diazoverb. nachbehandelt. — Man färbt z. B. mit dem Azofarbstoff aus p-Aminophenylsulfaminsäure u. β-Naphthol, zweckmäßig bei Ggw. von Säuren oder saurer reagierenden Salzen, man erhält bräunlichrote Färbungen, die durch nachträgliches Diazotieren u. Entwickeln mit β-Naphthol ein rötliches Violett ergeben;

eine Vorbehandlung der Celluloseacetatseide ist nicht erforderlich. (D. R. P. 420 017 Kl. 8m vom 12/6. 1923, ausg. 15/10. 1925.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon bei Derby, *Färben von Celluloseacetat*. Man verwendet unsulfonierte Mono-, Di- oder Polynitroderiv. von Diarylaminen, mit Ausnahme von 2,4-Dinitrodiarylaminen, die OH-, Cl-, NH₂- oder andere Gruppen enthalten können, in wss. Lsg. oder Suspension, z. B. 4-Mononitro-, 4-Chlor-2-nitro-, 4-Nitro-4'-chlor-, 4-Chlor-2-nitro-4'-amino-, 4-Chlor-2-nitro-4'-methoxy-, 4-Chlor-2-nitro-4'-oxy-, 4-Chlor-2-nitro-3'-amino-, 4,4'-Dinitro-, 4,4'-Dinitro-3-oxy-, 2,4'-Dinitro-, 4,4'-Dichlor-2-nitro-, 4,4'-Dinitro-2'-oxydiphenylamin, 4-Nitrophenyl-4'-tolylamin, 4-Nitrophenyl-4'-nitro-2'-tolylamin; man erhält grünstichig gelbe, orange u. braune Färbungen, das Färbebad kann man durch Zugeben einer Lsg. der Nitroverb. in einem organ. Lösungsm. in W. herstellen, dem Schutzkolloide zugesetzt werden können. (E. P. 239 470 vom 4/4. 1924, ausg. 1/10. 1925.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Erich Müller**), *Färben von Celluloseestern*. (D. R. P. 420 974 Kl. 8m vom 30/1. 1924, ausg. 3/11. 1925. — C. 1925. I. 2664.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, (Erfinder: **Paul Onnert**, Berlin-Wilmersdorf), *Färben von Pelzen, Haaren u. dgl.* (D. R. P. 418 942 Kl. 8m vom 24/1. 1924, ausg. 19/9. 1925. — C. 1925. I. 2660.) FRANZ.

Wolf Kritchevsky und **William K. Nelson**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Pelz- und Haarfärbemittel*. Man verwendet die wss. Lsgg. von arom. Amino- oder Aminoxyarylsulfonsäuren, einem als Beize wirkenden Metallsalz, einem alkal. reagierenden, salzbildenden Körper u. einer den Überschuß an Alkali neutralisierenden Säure; man löst z. B. 1,2-Naphthylendiamin-4-sulfonsäure, KOH, Kaliumbichromat in W. oder 4,4'-Aminodiphenylaminsulfonsäure, Ferrosulfat, Borax u. NaHSO₄ oder Monobenzyl-p-aminophenolsulfonsäure, Natriumsulfit, Manganosulfat u. Natriumbisulfit; zum Färben trägt man die Lsg. durch Bürsten auf u. läßt an der Luft oxydieren oder man vermischt die farblosen Lsgg. kurz vor dem Gebrauch mit Wasserstoffsuperoxydls. (A. P. 1545 500 vom 30/12. 1924, ausg. 14/7. 1925.) FRANZ.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, A.-G., Berlin-Grünau, *Herstellung von reinem Blancface und Natriumthiosulfat*, dad. gek., daß man in bekannter Weise Schwefelbariumls. mit Natriumsulfatls. umsetzt, in die Reaktionsmasse bis zur nahezu vollständigen Entfärbung Luft einleitet u. alsdann in der Siedehitze SO₂ bis zur schwach sauren Rk. einführt. — Im Gegensatz zu der bekannten ohne Einleiten von Luft u. CO₂ arbeitenden Herst. wird schwefelfreies Blancface erhalten. (D. R. P. 420 251 Kl. 22f vom 10/8. 1924, ausg. 20/10. 1925.) Kt.

Otto Reitmair, Wien, *Erhöhung des Feinheitsgrades von vermahlener carbonathaltigen Mineralien*, dad. gek., daß man das vermahlene Gestein mit einem Mindestgehalt von etwa 3% gebundener Kohlensäure mit verd. Mineralsäure oder Lsgg. saurer Salze oder Gemischen beider in einer solchen Menge gründlich mischt, daß dabei im wesentlichen nur die Carbonate zers. werden. — Namentlich in Anwendung auf Gesteine, welche einen höheren Gehalt an Kalk gegenüber Magnesium aufweisen, kann noch ein Zusatz von Sulfaten erfolgen, falls zur Zers. der Carbonate nicht H₂SO₄, sondern eine andere Säure oder ein saures Salz einer solchen Säure verwendet wird, damit in allen Fällen die zur Trocknung des Endprod. auf chem. Wege erforderliche Gipsmenge gebildet wird. (D. R. P. 421 157 Kl. 22g vom 25/5. 1922; ausg. 6/8. 1925.) SCHALL.

Kalmus, Comstock & Wescott, Inc., Boston, übert. von: **Samuel F. Walton**, Cambridge, V. St. A., *Schwarze*. Der schwarze sodahaltige Verbrennungsrückstand abgedampfter Schwarzlaug von Natronzellstoffabriken wird mit W. ausgelaugt, die

ungel. Anteile feucht vermahlen, in W. aufgeschlämmt u. so lange mit Luftströmen behandelt, bis die B. von Schaum, der durch einen Überlauf entfernt wird, beendet ist. Man läßt dann kurze Zeit absitzen, trennt die abgesetzten größeren Teile ab, überläßt die Fl. längere Zeit der Ruhe, gießt von dem Bodensatz ab, vermahlt diesen, zieht ihn mit verd. HCl aus, wäscht mit W. u. mahlt von neuem. (A. P. 1552973 vom 5/5. 1922; ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

Colloisil Colour Co., Ltd. und **W. Eberlein**, Bredbury, England, *Deckfarbstoffe*. Fixiererden, wie Bentonit oder andere geeignete Silicate werden in Kolloidmühlen mit W., A. o. dgl. vermahlen, die Mischung erhitzt, zweckmäßig bis zum Kochen u. mit der Lsg. oder Suspension eines bas. Farbstoffes vermischt. (E. P. 238976 vom 6/6. 1924, ausg. 18/9. 1925.) KÜHLING.

G. E. Heyl, Westminster, *Deckfarbstoffe*. Bauxit oder andere Al₂O₃ enthaltende Stoffe werden mit Lsgg. von FeCl₂ oder FeCl₃ getränkt u. z. B. bei 400° geglüht. Der freiwerdende HCl wird zwecks Gewinnung weiteren Eisensalzes über Eisenabfälle geleitet. Die Farbe der Glüherzeugnisse hängt von der Menge der Eisensalze u. der Glühtemp. ab. (E. P. 239709 vom 26/9. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KÜ.

Scottish Dyes Ltd., Murrell Hill Works, Carlisle, Engl., *Herstellung von Farbstoffen*. (D. R. P. 417068 Kl. 22b vom 25/11. 1921, ausg. 18/8. 1925. E. Priorr. 27/11. 1920, 14. u. 23/7. 1921. — C. 1922. IV. 842.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Murrell Hill Works, Carlisle, Engl., *Herstellung von Farbstoffen und Zwischenprodukten*. (D. R. P. 418639 Kl. 22b vom 25/11. 1921, ausg. 10/9. 1925. E. Priorr. 27/11. 1920, 14. u. 23/7. 1921. — C. 1923. IV. 539.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Karl Heusner** und **Max Simon**), *Herstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 409564 Kl. 22a vom 26/5. 1923, ausg. 12/9. 1925. — C. 1925. I. 2662.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johannes Gürtler**, Offenbach a. M.), *Erzeugung dampfbeständiger Azofarbstoffe aus Nitrosaminfarben*, dad. gek., daß den Druckfarben arom. Nitro- oder Nitrosoverb. als Oxydationsmittel zugesetzt werden. — Man kann bei Verwendung solcher Nitrosaminfarben auch nach mehrstd. Dämpfen, wie es z. B. beim Mehrfarbendruck mit Tannin- u. den meisten Beizenfarbstoffen unerlässlich ist, den Farbstoff mit Sicherheit in voller Stärke u. reinem Farbton entwickeln; als arom. Nitro- bzw. Nitrosoverb. können nitrosulfosaure Salze der Benzol-, Naphthalin- oder Anthrachinonreihe oder deren Halogensubstitutionsprodd., nitronaphtholsulfosaure Salze, nitrophenolsulfosaure Salze usw. verwendet werden. (D. R. P. 419431 Kl. 8n vom 20/5. 1924, ausg. 30/9. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Werner Lange**, Berlin-Friedenau, und **Ludwig Neumann**, Berlin), *Darstellung substantiver grüner Azofarbstoffe*, dad. gek., daß man ein Gemisch äquivalenter Mengen eines blauen Trisazofarbstoffes vom Typus: A·N : N·M'·N : N·M''·N : N·M''', worin A den Rest einer Anfangskomponente, M' u. M'' Reste hydroxylfreier Mittelkomponenten u. M''' den Rest einer beim Behandeln mit Phosgen keinen inneren Ring bildenden Aminoxyverb. der Naphthalinreihe bedeuten, u. einer gelben Aminoazo-verb. in wss. Lsg. mit Phosgen behandelt. — Der blaue Trisazofarbstoff 1-Aminobenzol-2,5-disulfosaureazo-1-aminonaphthalin-7-sulfosaureazo-1-aminonaphthalinazo-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosaure, dessen Gehalt an reaktionsfähigem Farbstoff durch Titrieren mit Natriumnitrit bestimmt ist, u. die äquivalente Menge 1-Aminobenzol-3-carbonsäureazo-2-amino-1-methoxybenzol werden in h. W. gel. u. dann unter Zugabe von Soda bei gewöhnlicher Temp. unter lebhaftem Rühren Phosgen eingeleitet, der Farbstoff färbt Baumwolle in lichtechten grünen Tönen an. (D. R. P. 419585 Kl. 22a vom 22/2. 1924, ausg. 7/10. 1925.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: Hans Kämmerer, Mannheim), *Darstellung chromhaltiger Azofarbstoffe*, dad. gek., daß man chromierbare Azofarbstoffe erst mit Chromsalzen u. dann mit alkal. wirkenden Mitteln behandelt. — Die so erhaltenen Chromverb. lassen sich durch Aussalzen leicht von den nicht verbrauchten Chromsalzen trennen, sie färben Wolle u. Seide aus saurem Bade in echten Tönen an. (D. R. P. 419825 Kl. 22a vom 31/7. 1923, ausg. 10/10. 1925.) FRANZ.

Philip C. Scherer jr., Mount Sinai, *Azofarbstoffe*. Man vereinigt primäre arom. Amine mit Nitrosocarbazoldisulfonsäuren; man sulfoniert z. B. Carbazol in konz. H₂SO₄ verd. die erhaltene Lsg. von Carbazoldisulfonsäure mit W., setzt nach dem Abkühlen NaNO₂ zu u. kondensiert dann mit der berechneten Menge eines primären arom. Amins; der Farbstoff aus Nitrosocarbazoldisulfonsäure u. Benzidin färbt Wolle oder Seide gelb, mit Sulfanilsäure entsteht ein rotgelber, mit m-Phenyldiamin ein rotbraun, mit p-Nitranilin ein gelbbraun, mit Naphthylamin ein dunkelbraun, mit Toluidin ein gelber, mit Aminoazobenzol ein rotbraun, mit Dianisidin ein gelbbraun, mit p-Aminoacetanilid ein grünstichig gelb, mit p-Toluidin ein grünstichig gelb u. mit 8-Amino-1-naphthol-3,5-disulfonsäure ein violett färbender Farbstoff. (A. P. 1547526 vom 15/1. 1925, ausg. 28/7. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen und Acidyloxynaphthalin-1,2-diazoxyd-4-sulfonsäuren*. Man vereinigt die 6- oder 7-Acidylloxynaphthalin-1,2-diazoxyd-4-sulfonsäuren mit 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonen, die Farbstoffe färben Wolle in orange bis braunen Tönen, die beim Nachchromieren röter werden. Die Acidyloxynaphthalin-1,2-diazoxyd-4-sulfonsäuren erhält man durch Einw. der Säureanhydride oder -chloride, Acetyl-, Benzoyl- oder p-Toluolsulfochlorid, auf 6- oder 7-Oxynaphthalin-1,2-diazoxyd-4-sulfonsäure. (E. P. 237594 vom 15/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 28/7. 1924.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Chromverbindungen von o-Oxyazofarbstoffen*. Man behandelt o-Oxyazofarbstoffe aus o-Diazophenolen oder -naphtholen u. Acetessigsäurederiv. mit chromabgebenden Mitteln; die Farbstoffe färben die tier. Faser aus saurem Bade in gelben, orangen u. braunen Tönen; man verwendet z. B. Acetessiganilid, -toluidid, -anisidid, -chlor- oder -nitranilid, -naphthylamid. (E. P. 235862 vom 29/5. 1925, Auszug veröff. 12/8. 1925. Prior. 17/6. 1924.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *o-Oxyazofarbstoffe*. Man läßt 1 Mol. diazotierte 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfosäure oder 1 Mol. diazotierte 4-Chlor-2-amino-1-phenol-5-sulfosäure auf 2 Moll. β-Naphthylamin einwirken u. behandelt die aus dem Azofarbstoff u. β-Naphthylamin bestehende Doppelverb. mit verseifenden Mitteln, wie Natronlauge, hierbei entsteht unter Abspaltung von β-Naphthylamin eine Lsg. des Azofarbstoffes, aus der nach dem Filtrieren der Farbstoff durch Aussalzen abgeschieden wird, die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade in orangen Tönen, sie dienen auch zur Herst. anderer Farbstoffe. (Schwz. PP. 107204 vom 8/11. 1922, ausg. 16/10. 1924, 107520 [Zus.-Pat.] vom 8/11. 1922, ausg. 1/11. 1924.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt 2,4,6-Tri-p-oxynaphthyl-1,3,5-triazin in Substanz oder auf einer Unterlage mit den Diazoverbb. von 4-Chlor-2-aminodiphenyläther, Aminoazobenzol, 4-Amino-2-äthoxyphenylazonaphthalin oder der Tetrazoverb. von 4,4'-Diamino-2-methyl-5-methoxyazobenzol; man erhält echte bordeaux u. schwarze Färbungen. (Schwz. PP. 111123 vom 12/4. 1924, ausg. 16/7. 1925. 111497, 111498, 111499 [Zus. PP.] vom 12/4. 1924, ausg. 17/8. 1925.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Azofarbstoffen und Zwischenprodukten. Man vereinigt die Diazoverbb. der 2,1-Aminonaphthol-8-sulfamid-4-sulfonsäure mit Azofarbstoffkomponenten, die erhaltenen Beizenfarbstoffe färben Wolle aus saurem Bade, die Färbungen können nachchromiert oder nachgekupfert werden; bei der Behandlung der Farbstoffe mit chrom- oder kupferabgebenden Stoffen erhält man die Chrom- bzw. Kupferverbb. der Farbstoffe; als Kupplungskomponenten kann man die Naphthole, 5,8-Dichlor-1-naphthol, 2,3-Oxynaphthoesäure, Naphtholsulfosäuren, Resorcim, Resorecylsäure, Pyrazolone usw. verwenden. Die 2,1-Aminonaphthol-8-sulfamid-4-sulfonsäure erhält man aus dem 1,8-Naphtholsulton durch Sulfonieren u. darauffolgendes Nitrieren, das aus dem Nitrierungsgemisch durch Füllen mit NaCl abgeschiedene Na-Salz der 1,8-Naphtholsulton-2-nitro-4-sulfonsäure wird mit NH₃ behandelt, beim Ansäuern mit verd. H₂SO₄ erhält man das Na-Salz der 2-Nitro-1-naphthol-8-sulfamid-4-sulfonsäure, die bei der Red. die 2,1-Aminonaphthol-8-sulfamid-4-sulfonsäure, kleine Nadeln, liefert, man kann die Säure auch erhalten, indem man die 1,8-Naphtholsulton-2-nitro-4-sulfonsäure reduziert u. dann mit NH₃ den Sultonring zum Sulfamid aufspaltet; man kann ferner von dem 1-Naphthol-8-sulfamid ausgehen, das beim Behandeln mit rauchender H₂SO₄ 1-Naphthol-8-sulfamid-4-sulfonsäure liefert, mit Nitrit u. Säure erhält man 2-Nitroso-1-naphthol-8-sulfamid-4-sulfonsäure, die bei der Red. in 2,1-Aminonaphthol-8-sulfamid-4-sulfonsäure übergeht. (F. P. 593751 vom 21/2. 1925, ausg. 31/8. 1925. Schwz. Prior. 20/3. 1924.) FRANZ.

Chemische Fabrik Rohner A.-G. Pratteln, Pratteln, Schweiz, Darstellung eines Azofarbstoffes. Man vereinigt die Diazoverb. von Monobenzoyl-m-phenylen-diamin mit 2,3-Oxynaphthoesäureanilid, der Farbstoff liefert lichtechte Farblacke, auf der Faser erzeugt, erhält man gelbstichig rote Färbungen. (Schwz. P. 111495 vom 22/5. 1924, ausg. 17/8. 1925. Zus. zu Schwz. P. 109706; C. 1926. I. 248.) FRANZ.

Chemische Fabrik Rohner A.-G. Pratteln, Pratteln, Schweiz, Darstellung eines Monoazofarbstoffes. Man vereinigt die Diazoverb. von 1-Methyl-2-amino-4-benzoylaminobenzol mit 2,3-Oxynaphthoesäureanilid, der Farbstoff liefert lichtechte rote Farblacke; die auf der Faser erzeugten Färbungen sind bläustichig rot. (Schwz. P. 111496 vom 22/5. 1924, ausg. 17/8. 1925. Zusatz zu Schwz. P. 109706; C. 1926. I. 248.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: James P. Penny, Buffalo, New York, Tetrakisazofarbstoffe. Man vereinigt 2 Moll. derselben oder verschiedener Diazoverb. von Aminoazoverbb. mit dem Harnstoff der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, die Aminoazoverbb. erhält man durch Vereinigung der Diazoverb. der 2-Naphthylamindisulfosäure mit einer Aminoverb. der Benzolreihe mit freier p-Stellung, die auch Alkyloxygruppen enthalten kann; man kuppelt z. B. diazotierte 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure mit der N-Methyl- ω -sulfosäure des Anilins, spaltet die ω -Sulfogruppe ab, diazotiert u. kuppelt mit dem symm. Harnstoff der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, der Farbstoff färbt Baumwolle in lichtechten blauroten Tönen, die sich leicht rein weiß ätzen lassen; an Stelle der 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure kann man auch die 2-Naphthylamin-5,7-, -3,6-, -4,8-, -1,6-, -3,7-, -4,7-disulfosäure, an Stelle des Anilins o-Toluidin, o-Anisidin verwenden; die Farbstoffe färben Baumwolle in blau- bis gelbroten Tönen. (A. P. 1549214 vom 29/10. 1924, ausg. 11/8. 1925.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. (Erfinder: Georg Köhres), Darstellung von Farbstoffen der Pyronreihe. (D. R. P. 416618 Kl. 22b vom 19/10. 1923, ausg. 2/9. 1925. — C. 1925. I. 1018.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. (Erfinder: Walther Duisberg, Winfrid Hentrich, Leverkusen, und Wilhelm Schepss, Wiesdorf), Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen. (D. R. P. 420148

Kl. 22b vom 16/3. 1924, ausg. 17/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 411593; C. 1925. II. 352. — C. 1925. I. 1650.)

FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., übert. von: **Richard Gesing** und **Rudolf Reyher**, Offenbach a. M., *Alkaliechte grünblaue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*. Man kondensiert 1 Mol. *o*-Sulfobenzaldehyd mit 2 Moll. eines Alkylbenzylarylamins, das im Benzylrest durch Halogen u. durch Sulfogruppen substituiert ist, u. oxydiert die erhaltenen Kondensationsprodd.; man verwendet z. B. *o*-, *m*-, *p*-Chlorbenzyläthylanilin, 2,4- u. 2,6-Dichlorbenzyläthylanilin, die Farbstoffe zeichnen sich durch reinen Farbton u. Alkaliechtheit aus. (A. P. 1550534 vom 22/5. 1925, ausg. 18/8. 1925.)

FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, **Marcel Bader** und **Charles Sunder**, Mühlhausen, *Darstellung von Derivaten von Di-*p*-chloranilido- und Di- β -naphthylaminobenzochinon*. Man behandelt die durch Red. der Chinone erhältlichen Hydrochinone nach dem Trocknen mit Schwefelsäureanhydrid oder solehes als Veresterungsmittel abgebenden Stoffen, wie Chlorsulfonsäure, zweckmäßig in Ggw. von tertiären Basen, wie Dimethylanilin, die so erhaltenen sauren Schwefelsäureester der Leukoverb. der Farbstoffe können in Substanz oder auf der Faser durch Behandeln mit Oxydationsmitteln in Ggw. von Säuren in die Farbstoffe zurückverwandelt werden. (Schwz. PP. 111281 u. 111282 vom 9/5. 1924, ausg. 1/8. 1925. Zus. zu Schwz. P. 102540; C. 1925. I. 3045.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 419727 Kl. 22b vom 20/4. 1924, ausg. 8/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 390201; C. 1924. I. 2013. — C. 1925. I. 2663.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Arthur Wolfram**), *Herstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 420412 Kl. 22b vom 9/8. 1923, ausg. 24/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 412053; C. 1925. I. 2663. — C. 1924. II. 2504.)

FRANZ.

Morton Sundour Fabrics, Limited, **Birkett Wylam** und **John Thomas**, Carlisle, Cumberland, *Farbstoffe der Anthrachinonreihe und Zwischenprodukte*. Man behandelt Anthrachinonküpenfarbstoffe mit reduzierenden Mitteln u. läßt auf die Prodd. Chlorameisensäurealkyl- oder -phenylester oder ihre Substitutionsprodd. oder Phosgen einwirken, die erhaltenen Leukoderivv. sind ziemlich beständig gegen W.; durch Alkalien werden sie unter B. der Leukoverbb. zersetzt; man reduziert z. B. *Flavanthron* mit Hydrosulfit u. Alkali u. setzt zu der gekühlten Lsg. unter Rühren tropfenweise Chlorameisensäureäthylester zu, das ausgeschiedene Prod. wird nach dem Filtrieren u. Waschen mit W. getrocknet; in ähnlicher Weise kann man bei Verwendung von *Anthrachinon-1,2,2', 1'-hydroazin*, *Dibenzanthron*, *Dimelthoxydibenzanthron* u. *Dichloridibenzanthron* verfahren. Die Verb. dienen zum Färben u. Bedrucken von Geweben. (E. P. 235247 vom 12/12. 1923, ausg. 9/7. 1925.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Die durch Verschmelzen von Di- oder Polyanthrimiden mit kondensierend wirkenden Mitteln u. darauffolgende Oxydation erhältlichen Küpenfarbstoffe werden in An- oder Abwesenheit von Borsäure mit konz. H₂SO₄ behandelt u. das Prod. einer weiteren Oxydation unterworfen; der durch Erhitzen von 1,1-Dianthrimid mit AlCl₃ u. Oxydieren erhältliche Küpenfarbstoff wird mit Monohydrat, gegebenenfalls unter Zusatz von Borsäure auf 75—110° erhitzt u. das Prod. mit Hypochloritlg. oxydiert; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in gelben Tönen, die echt gegen kochende Sodalsg. sind. (E. P. 238523 vom 22/6. 1925. Auszug veröff. 7/10. 1925. Prior. 13/8. 1924.)

FRANZ.

British Dyestuffs Corp., Ltd., Manchester, **William Henry Perkin**, Oxford und **Alexander Walker Fyfe**, Manchester, *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen*.

Man behandelt *Diaminochryszazin* in Abwesenheit von starken Mineralsäuren mit Formaldehydbisulfid, man erhält die in W. l. *N-Methyl- ω -sulfonsäure*, die aus der wss. Lsg. auskristallisiert u. durch Zusatz von Salz völlig abgeschieden werden kann. (E. P. 238717 vom 17/9. 1924, ausg. 11/9. 1925.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Anthrachinonacridon- und -thioxanthonfarbstoffe. Man kondensiert im Kern halogensubstituierte 1,3,5-Triazine mit einem 4-Aminoanthrachinon-4'-halogen-1,2-thioxanthon oder -acridon, die erhaltenen Verbb. können noch mit anderen Verbb. kondensiert werden; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in violetten, blauen, braunen, grünen, grauen usw. Tönen. Man kondensiert z. B. 1 Mol. *Cyanurchlorid* mit 2 Moll. 4-Aminoanthrachinon-4'-chlor-1,2-thioxanthon, erforderlichenfalls unter Zusatz von Diäthylanilin u. kondensiert das Prod. weiter mit Anilin; man kondensiert 1 Mol. 1,5-Diaminoanthrachinon mit 2 Moll. Cyanurchlorid u. dann mit 1 Mol. 4-Aminoanthrachinon-4'-chlor-1,2-thioxanthon u. 1 Mol. 1-Aminoanthrachinon; 4-Aminoanthrachinon-4'-chlor-1,2-thioxanthon oder -acridone werden durch Kondensation von 1-Halogen-4-amino- oder 1-Halogen-4-acidylaminoanthrachinon mit einem 2-Amino- oder 2-Mercapto-4-halogenbenzoesäure u. darauffolgende Ringschließung, gegebenenfalls nach Verseifung der Acidylgruppe erhalten. (E. P. 237872 vom 15/5. 1925. Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 2/8. 1924. Zusatz zu E. P. 205525; C. 1924. I. 2013.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, übert. von: Harold T. Stowell, Buffalo, New York, V. St. A., Herstellung von Chinizarin grün. Man kondensiert Chinizarin oder Leukochinizarin oder ihr Gemisch mit primären aromat. Aminen in Ggw. von halogenierten aromat. KW-Stoffen, wie o-Dichlorbenzol. Man löst z. B. 80 Teile Chinizarin, 100 Teile p-Toluidin u. 40 Teile Benzoesäure in 480 Teilen o-Dichlorbenzol bei 50—55° u. setzt unter Rühren 10 Teile Zn-Staub zu, hierbei steigt die Temp. auf 70—75°, man erhitzt dann allmählich auf 135° u. schließlich auf 155—160°, nach dem Abkühlen scheidet sich das 1,4-Di-p-toluidonanthrachinon, *Chinizarin grün*, in Krystallen ab, die Krystalle werden, in W. suspendiert, mit Wasserdampf behandelt, dann mit H₂SO₄ schwach angesäuert, filtriert u. mit W. gewaschen. An Stelle des p-Toluidins kann man auch andere aromat. primäre Amine verwenden. (A. P. 1548768 vom 16/8. 1924, ausg. 4/8. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Naphthophenothiazine. Man reduziert 2-Oxy-3(2'-nitrophenylmercapto)-1,4-naphthochinon mit Hydro-sulfid u. leitet durch die angesäuerte Lsg. Luft, oder man behandelt die Verb. mit schwach rauchender H₂SO₄ u. reduziert das Prod. mit Schwefelnatrium u. Schwefel, der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle nach dem Chromieren blaugrün; 2-Oxy-3(2'-nitrophenylmercapto)-1,4-naphthochinon-6(7)-sulfonsäure liefert einen Farbstoff, der Wolle nach dem Chromieren gelbgrün färbt, die 2-Oxy-3(2'-nitrophenylmercapto)-1,4-naphthochinone oder ihre Substitutionsprodd. erhält man durch Einw. von 2-Nitrothiophenol oder seinen Substitutionsprodd. auf 2-Arylamino- oder 2-Acidyl-amino-3-chlor-1,4-naphthochinon oder ihre Sulfonsäuren u. Erhitzen mit starken Alkalien, die Prodd. können durch Behandeln mit schwach rauchender H₂SO₄ sulfoniert werden; an Stelle des 2-Nitrothiophenols kann man 2-Nitro-4-chlor-1-thiophenol, 2-Nitro-5-dimethylamino-1-thiophenol verwenden. (E. P. 236795 vom 7/11. 1924, ausg. 7/8. 1925.) FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, Erzeugung von echtem Indigo- oder Indigoderivatfärbungen auf Wolle, dad. gek., daß man an sich bekannte Dehydroindigobisulfidverbb. aus saurem Bade auf Wolle aufziehen läßt u. auf dieser in bekannter Weise zu den entsprechenden indigoiden Stammsubstanzen abbaut. — Man behandelt die mit den *Dehydroindigobisulfidverbb.* gefärbte Wolle zur Entwicklung

des Farbstoffes mit verd. Schwefelsäure oder mit NH_3 , kohlensauren Alkalien bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. (D. R. P. 419061 Kl. 8m vom 25/12. 1923, ausg. 19/9. 1925.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Thioindigo-farbstoffe und Zwischenprodukte*. Anile, z. B. p-Dimethylaminoanile, der 2,3-Anthrachinon- oder 2,3-Anthracenthioisatine erhält man durch Kondensation von Nitrosoverb., p-Nitrosodimethylanilin, mit 2,3-Anthrachinon- oder 2,3-Anthracenthionaphthenen; die Anile geben bei der Kondensation mit Indoxylen, Oxythionaphthenen, Acenaphthenonen oder Oxyverb. der Naphthalin- oder Anthracenreihe Thioindigo-farbstoffe, die halogeniert werden können; man kondensiert z. B. das p-Dimethylaminoanil des 2,3-Anthrachinonthioisatins mit 2,3-Anthrachinonoxythionaphthen, Oxythionaphthencarbonsäure, 2,3-Anthrachinonindoxyl, 1-Oxyanthracen, 6-Chloroxythionaphthencarbonsäure. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in grünen, grauen u. violetten Tönen an. (E. P. 235877 vom 15/6. 1925. Auszug veröff. 12/8. 1925. Prior. 21/6. 1924. Zusatz zu E. P. 210413; C. 1924. II. 1027.) FRANZ.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: Maximilian Paul Schmidt), *Küpenfarbstoffe*. (D. R. P. 412121 Kl. 22c vom 26/11. 1922, ausg. 7/9. 1925. — C. 1924. I. 1445.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Karl Schirmacher und Karl Zahn), *Darstellung von Oxyverbindungen der Dibenzanthronreihe*, darin bestehend, daß man hier solche hydroxylierte Benzanthrone, welche die Hydroxylgruppen in 3-, 6- oder 7-Stellung zur CO-Gruppe im Naphthalinkern des angewandten Benzanthrone enthalten, mit Alkalien verschmilzt. — Oxybenzanthon, erhalten durch Verbacken von 3-Methoxy-1-benzoylnaphthalin mit AlCl_3 , liefert einen Baumwolle aus der Küpe blau färbenden Farbstoff; die Prodd. können auch als Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen dienen. (D. R. P. 414924 Kl. 22b vom 6/2. 1923, ausg. 11/6. 1925. Zusatz zu D. R. P. 414203; C. 1925. II. 859.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Dibenzanthronküpenfarbstoffe*. Aminodibenzanthron oder seine Deriv., wie Aminodimethyldibenzanthron, erhältlich durch Nitrieren u. Reduzieren von Dimethyldibenzanthron, werden in Lsg. oder Suspension mit Oxydationsmitteln, wie Chromsäure u. Eg., Natriumchlorat u. verd. H_2SO_4 oder Nitrosylschwefelsäure, behandelt, man erhält Küpenfarbstoffe, die Baumwolle aus der Küpe in chlorechten schwarzen Tönen anfärben. (E. P. 238225 vom 29/7. 1925, Auszug veröff. 30/9. 1925. Prior. 9/8. 1924.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Bz-2'-Oxybenzanthon*. Man ersetzt den N in den Anhydridverb. des 1'-Diazo-2'-oxybenzanthrone durch H. Man führt 2'-Nitro-1-aminobenzanthron in das Sulfat der Nitrodiazoniumverb. über, trägt das hieraus erhältliche Diazoxyanhydrid in eine kalte Lsg. von SnCl_4 u. KOH; nach Beendigung der Rk. wird angesäuert, der Nd. in verd. Alkali gelöst u. mit Säuren gefällt, das Prod., gelbes Pulver, löst sich in Alkalien gelbrot, durch Behandeln mit Dimethylsulfat entsteht die Methoxyverb., die beim Verschmelzen mit Alkalien einen Baumwolle grün färbenden Küpenfarbstoff liefert. (F. P. 588035 vom 24/10. 1924, ausg. 28/4. 1925. D. Prior. 9/11. 1923.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Dibenzanthronreihe*. Das durch Verbacken von 6-Methoxy-1-benzoylnaphthalin mit AlCl_3 erhältliche Oxybenzanthon wird mit Alkalien verschmolzen u. das so erhaltene Dioxydibenzanthron mit alkylierenden Mitteln behandelt; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in sehr echten blaugrünen Tönen an. (Schwz. P. 107209 vom 18/2. 1924, ausg. 1/10. 1924.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines blaugrünen Küpenfarbstoffes*. Man behandelt das Oxydationsprod. des Dibenzanthrons mit äthylierenden Mitteln, indem man auf das vorteilhaft vorher reduzierte Oxydationsprod. Toluolsulfosäureäthylester einwirken läßt; bei Verwendung von Diäthylsulfat als Äthylierungsmittel arbeitet man zweckmäßig in organ. Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, die frei von Nitrogruppen sind; verwendet man Lösungs- oder Suspensionsmittel, die Nitrogruppen enthalten, so muß der blaugrüne Küpenfarbstoff von einem gleichzeitig gebildeten blavioletten Farbstoff getrennt werden, indem man den schwer l. blavioletten Farbstoff abfiltriert u. den wertvolleren blaugrünen Farbstoff aus der verbleibenden Lsg. gewinnt, oder man trennt die Farbstoffe durch Behandeln mit Lösungsm., Nitrobenzol, Trichlorbenzol, in denen die beiden Farbstoffe verschieden leicht l. sind; der Farbstoff, Krystalle aus Trichlorbenzol, färbt Baumwolle aus der Küpe in sehr echten blaugrünen Tönen an. (Schwz. P. 107856 vom 20/11. 1923, ausg. 17/11. 1924. D. Priorr. 21/11. 1922 u. 11/7. 1923.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von schwarzen Küpenfarbstoffen*. Man vermischt Dibenzanthron mit Nitrodibenzanthron in solchen Mengen, daß beim Färben von Baumwolle aus der Küpe schwarze Färbungen erhalten werden, oder man nitrirt Dibenzanthron unter solchen Bedingungen, daß die Nitrierung unvollständig bleibt, die Nitrierung kann in Ggw. von Verbb. stattfinden, die salpetrige Säure zerstören. (F. P. 594792 vom 3/2. 1925, ausg. 18/9. 1925. D. Priorr. 13/2. 28/2. u. 28/6. 1924.) FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Erzeugung von Färbungen und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 418487 Kl. 8m vom 9/9. 1922, ausg. 8/9. 1925. F. Prior. 16/9. 1921. — C. 1924. I. 1109.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., (Erfinder: Richard Fischer), *Halbbare Küpenfarbstoffdruckpasten*, gek. durch einen Gehalt an Zinkhydrosulfitaldehydverbb. u. Alkali. — Die mit diesen Druckpasten hergestellten Drucke sind luftbeständig u. können wochenlang vor dem Dämpfen liegen. (D. R. P. 418990 Kl. 8n vom 7/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung roter Küpenfarbstoffe*. (D. R. P. 419867 Kl. 22e vom 18/9. 1923, ausg. 15/10. 1925. C. 1925. I. 1020.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, übert. von: Karl Schirmacher und Wilhelm Eckert, Höchst a. M., *Küpenfarbstoffe der Perylenreihe*. Man behandelt die Oxydationsprodd. von den Perylenring enthaltenden Küpenfarbstoffen mit wasserentziehend oder kondensierend wirkenden Metallsalzen, AlCl₃, ZnCl₂; die erhaltenen Prodd. werden alkyliert; das Oxydationsprod. des Dibenzanthrons liefert beim Erhitzen mit ZnCl₂ auf 310—320° u. darauffolgenden Alkylieren mit p-Toluolsulfosäuremethylester in Nitrobenzol einen Farbstoff, metallglänzende blaviolette Krystalle, der Baumwolle aus der Küpe in klaren blauen Tönen anfärbt; einen ähnlichen Farbstoff erhält man bei Anwendung von AlCl₃; das Oxydationsprod. des Dimethyldibenzanthrons liefert einen Küpenfarbstoff mit ähnlichen Eigenschaften, das Dimethyldibenzanthron erhält man durch Verschmelzen von 7-Methyl-1,9-benzanthron, F. 158—159°, mit KOH. (A. P. 1551849 vom 27/4. 1925, ausg. 1/9. 1925.) FRANZ.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunis (Etablissements Kuhlmann) und Hans Pereira, Seine, Frankreich, *Küpenfarbstoffe der Perylenreihe*. Man behandelt Bromperylene u. arom. Säuren, ihre Halogenide, Anhydride oder Salze mit Kondensationsmitteln, wie AlCl₃, Dibromperylene, F. 276—278°, liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure u. AlCl₃ auf 150—170°, einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe rotviolett färbt, der Farbstoff aus Bromperylene, F. 189°, u. Benzoylchlorid färbt Baumwolle blau;

der Farbstoff aus Benzoylbromperylene, erhältlich aus Benzoylchlorid und Dibromperylene, färbt blau, der Farbstoff aus Dibromperylene u. Salicylsäure färbt braunrot, mit Phthalsäure entsteht ein braunvioletter Farbstoff, Naphthoylchlorid liefert einen rotvioletter Farbstoff, Dinitroperylene u. Benzoesäure einen braunen Farbstoff, mit Salicylsäure einen grünlichbraunen Farbstoff, aus Chlorperylene u. Benzoesäure entsteht ein rotvioletter Farbstoff. (F. P. 589643 vom 25/11. 1924, ausg. 2/6. 1925. Oe. Prior. 30/11. 1923.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Küpenfarbstoffe*. Man kondensiert das Dianhydrid der Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure oder ihrer Substitutionsprodd. mit o-Diaminen oder ihren Salzen in An- oder Abwesenheit von Lösungsmittel- oder Verdünnungsmitteln; das Kondensationsprod. aus *Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid* u. *o-Phenylendiamin* in Nitrobenzol färbt Baumwolle aus der Küpe in gelbroten Tönen. (E. P. 237294 vom 21/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 21/7. 1924.)

FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, übert. von: **M. Bader** und **C. Sunder**, Mülhausen, Elsaß, *Ester von Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen*. Man behandelt die Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen mit dem Halogenid einer mehrbas. Säure in Ggw. von primären oder sekundären Aminen, wie Anilin, Monoäthylanilin; man behandelt z. B. Leukothioindigo in Chlorbenzol in Ggw. von Anilin mit Chlorsulfonsäure bei -10 bis 0°. (E. P. 237295 vom 21/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 21/7. 1924. Zus. zu E. P. 186057; C. 1923. II. 577.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Küpenfarbstoffe*. Man kondensiert p-Oxyphenazine, Aminophenazine, NH-Arylphenazine, NH-Alkylphenazine oder Naphthosultam-3,4-phenazine mit 1,4-Chinonen, die kein Halogen enthalten oder mit o-Oxy-1,4-chinonen in Ggw. von wasserbindenden Stoffen, die erhaltenen Farbstoffe können erforderlichenfalls durch Behandeln mit Chlorlauge oxydiert werden; der Farbstoff aus *Chlornaphthosultam-3,4-phenazin* u. *1,4-Naphthochinon*, braune Nadeln, färbt Baumwolle und Wolle aus der Küpe in gelbbraunen Tönen, durch Behandeln mit Chlorlauge erhält man einen grünlichgelb färbenden Küpenfarbstoff; durch Kondensation von *Naphthosultam-3,4-phenazin* u. *Benzochinon* entsteht ein Farbstoff, braunrote Prismen, der Baumwolle in Khakitönen färbt, durch Behandeln mit Chlorlauge erhält man einen zur Herst. von Farblacken geeigneten Farbstoff; aus *1-Oxynaphthalin-3,4-phenazin* u. *Benzochinon* entsteht ein Farbstoff, grüne Nadeln, der Baumwolle u. Wolle in echten grünen Tönen färbt; der Farbstoff aus *1-Aminonaphthalin-3,4-phenazin* u. *1,4-Naphthochinon* färbt Baumwolle gelb, aus *1-Oxynaphthalin-3,4-phenazin* u. β -*Oxynaphthochinon* färbt Wolle und Baumwolle in grünlichgelben Tönen; mit *Naphthosultam-3,4-phenazin*, *1-Oxy-2-chlornaphthalin-3,4-phenazin* und *1-Phenylaminonaphthalin-3,4-phenazin* liefert β -*Naphthochinon* ähnliche Farbstoffe. (F. P. 593117 vom 9/2. 1925, ausg. 17/8. 1925. D. Prior. 16/2. 1924 u. 27/10. 1924.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung eines indigoïden Farbstoffes*. Man kondensiert *4-Chlor-1,2-naphthioindoxyl* mit *5,7-Dibromisatinchlorid*; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in violetten Tönen an, die beim Seifen etwas röter u. sehr echt werden. (Schw. P. 106218 vom 5/2. 1923, ausg. 1/8. 1925.)

FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, **Marcel Bader** und **Charles Sunder**, Mülhausen, *Darstellung eines Derivates von Tribrom-2-thionaphthen-2-indolindigo*. (s. E. P. 186057; C. 1923. II. 577.) Man läßt auf die unter Luftabschluß getrocknete Leukoverb. Schwefelsäureanhydrid oder solches als Veresterungsmittel abgebenden Stoffen, wie Chlorsulfonsäure, zweckmäßig in Ggw. von tertiären Basen, wie Dimethylanilin, einwirken, der so erhaltene saure Schwefelsäureester der Leukoverb. wird

durch Oxydationsmittel in Ggw. von Säuren oder durch Lichtstrahlen in den Ausgangsfarbstoff zurückwandelt, die Verb. dient zur Erzeugung von *Färbungen auf der Faser*. (Schwz. P. 110419 vom 21/5. 1924, ausg. 1/6. 1925. Zus. zu Schwz. P. 102540; C. 1925. I. 3045.) FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, Marcel Bader und Charles Sunder, Mühlhausen, *Darstellung eines Derivates von 5,7,5',7'-Tetrachlorindigo*. Man behandelt die getrocknete Leukoverb. des 5,7,5',7'-Tetrachlorindigo mit Schwefelsäureanhydrid oder solches als Veresterungsmittel abgebenden Stoffen, Chlorsulfonsäure, zweckmäßig in Ggw. von tertiärer Base, wie Dimethylanilin; die so erhaltenen sauren Schwefelsäureester der Leukoverb., die bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in Ggw. von Säuren den Ausgangsfarbstoff liefern, dienen zur Erzeugung von *Färbungen* oder Drucken auf der Faser. (Schwz. P. 111279 vom 9/5. 1924, ausg. 1/8. 1925. Zus. zu Schwz. P. 102540; C. 1925. I. 3045.) FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, Marcel Bader und Charles Sunder, Mühlhausen, *Darstellung eines Derivates von 2-Anthracen-2-indoldibromindigo*. Man behandelt die trockne Leukoverb. die 2-Anthracen-2-indoldibromindigo mit Schwefelsäureanhydrid oder solches als Veresterungsmittel abgebenden Stoffen, wie Chlorsulfonsäure, zweckmäßig in Ggw. von tertiären Basen, wie Dimethylanilin; der so erhaltene saure Schwefelsäureester der Leukoverb., der bei der Behandlung mit Oxydationsmittel in Ggw. von Säuren in den Ausgangsfarbstoff überführt wird, dient zur Erzeugung von *Färbungen* u. Drucken auf der Faser. (Schwz. P. 111280 vom 9/5. 1924, ausg. 1/8. 1925. Zus. zu Schwz. P. 102540; C. 1925. I. 3045.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: Oskar Spengler, Dessau, und Karl Kreuzer, Nürnberg), *Darstellung von blauvioletten bis violetten Schwefelfarbstoffen*. (D. R. P. 419082 Kl. 22d vom 10/2. 1922, ausg. 19/9. 1925. — C. 1925. II. 1900.) FRANZ.

B. K. Thies, Coesfeld, Westfalen, Deutschland, *Färben mit Schwefelfarbstoffen*. Die Farbstofflg. wird zuerst durch das Färbegut gesaugt, dann wird in dem Bade, das Seife enthält, Schaum erzeugt, der Schaum wird von dem Färbegut entfernt, bevor die zu der Oxydation erforderliche Luft zugelassen wird. (E. P. 236617 vom 3/4. 1924, ausg. 7/8. 1925.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., J. Baddiley, R. S. Horsefall, A. Shepherdson und H. Jackson, Manchester, *Lackfarbstoffe*. Unsulfoanierte Aminooxyanthrachinone oder deren Alkyl-, Aryl- oder alicycl. Abkömmlinge werden in fein verteilter Form mit einer Verb. eines lackbildenden Metalls behandelt. Z. B. wird eine 10%ig. Paste von N-Methyldiaminoanthranufin unter Rühren mit Al(OH)₃ gekocht. (E. P. 237457 vom 23/9. 1924, ausg. 21/8. 1925.) KÜHLING.

James C. Hiltz, Boston, Reginald Hiltz, Brookline, und William G. Kirton, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Verzieren von Holzoberflächen*. Die mit Sandpapier geglättete Fläche wird mit einer schwarzen Farbe, z. B. mit einem Gemisch von Ruß u. FeSO₄, eingerieben, hierbei werden die geschlossenen Teile des Holzes angefärbt; man überzieht dann mit einem hellen Lack, Schellackslg.; nach dem Trocknen wird mit sehr feinem Sandpapier leicht abgerieben u. mit einer Farbe aus Bleiweiß u. Öl eingerieben, hierbei werden die offenen porigen Stellen des Holzes weiß gefärbt; hierauf kann die ganze Fläche mit einer Lack- oder Wachslg. überzogen werden, an Stelle der schwarzen u. weißen Farbe können andere Kontrastfarben verwendet werden. (A. P. 1548528 vom 5/10. 1921, ausg. 4/8. 1925.) FRANZ.

Clean Wash Paint and Varnish Remover Co., Inc., Syrakuse, N. Y., übert. von: Claude A. King und Carl M. Warlick, Durham, Nord-Carolina, *Anstrich- und Lackentfernungsmittel*, bestehend aus einem Alkalihydroxyd, einem Erdalkalihydroxyd, NaCl, Öl u. W. (A. P. 1556694 vom 7/6. 1921, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Adolf Knecht, Stuttgart-Cannstatt, *Herstellung wasser- und ölöslicher Farbenbindemittel*, dad. gek., daß man Auflösungen von Kunst- u. Naturharzen, Asphalten, Celluloseestern, in Verb. mit Kalkharz in geeigneten Lösungsm., besonders Fettsäuren in Form halbester Lacke mit wss. Lsgg. oder Suspensionen von Leim, Gummiarabicum, Stärke, Casein u. Kautschuk, zur Emulsion bringt. (D. R. P. 421237 Kl. 22g vom 3/5. 1924; ausg. 9/11. 1925.) SCHALL.

Daniel Gardner, Weybridge, England, *Anstrichmassen*. Man erhitzt Bitumen, Asphaltite u. dgl. auf 125—140° u. behandelt sie alsdann mit einem starken nicht-neutralen akt. Stoff (Terpentin + CuSO₄, gelöste Cl₂-Derivv. aromat. KW-stoffe). (A. P. 1558082 vom 21/8. 1922, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Thomas E. Thompson, Willmette, Illinois, *Anstreichen von Gegenständen* mit einem Gemisch von gepulverter, geschmolzener Emaille bestimmter Färbung in einer Fl. (Leinöl). Der angestrichene Gegenstand wird auf eine Temp. unterhalb des F. der Emaille erhitzt. (A. P. 1558517 vom 5/5. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KA.

Soc. La Luminescence, Marseille, *Leuchtmassen*. Leuchtfarben werden in geeigneter Anordnung auf Trägern, wie Celluloid, befestigt, welche sie nicht verändern. Zwecks Ausstattung von Metallen mit leuchtenden Zeichen, werden diese zunächst auf einem Celluloid- o. dgl. -träger aufgebracht u. dieser mit dem Metallgegenstand verbunden. (E. P. 237624 vom 24/7. 1925, Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 24/7. 1924.) KÜHLING.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

E. Gaska, *Kopalschmelzen unter Luftabschluß mit Kohlensäure*. Beschreibung eines Schmelzverf. u. des dazu geeigneten Schmelzkessels. (Farben-Ztg. 31. 158 bis 159. 1925.) SÜVERN.

Felix Fritz, *Die Gewinnung des Kaurikopals*. Die Gewinnung in Neuseeland ist beschrieben u. durch Abbildungen erläutert. (Farben-Ztg. 31. 156—58. 220—22. 1925.) SÜVERN.

Jaques Risler, *Über die Durchsichtigkeit des synthetischen Harzes (Bakelit) für verschiedene Strahlungen*. Wird Bakelit durch einen Druck von 150 kg/cm² zu etwa 0,5 mm dicken Blättchen zusammengepreßt, so ist es für ultraviolettes Licht durchsichtig. Die Intensität ist für λ 3126 30%, λ 2800 3%, während es für λ 2750 bereits opak ist. Das Blättchen verliert seine Durchsichtigkeit für das Ultraviolett nach einer längeren Exposition durch Tageslicht u. rasch durch Bestrahlen mit einer Quarzlampe. Es wird dann gelbrot. Diese Umwandlung durch die ultravioletten Strahlen dringt nur bis zu einer Tiefe von 0,7 mm. Nicht komprimiert ist Bakelit in 2 mm Dicke eine plast. Masse, welche mit einer Lsg. von Safranin (1:1000) monochromat. rot u. stabil ist. Verglichen mit einem Wrattenfilter rot _{β} sind die Intensitäten für λ 6100 1,50 (Wratten rot _{β} 1,27), 6500 10,50 (9,2) 7000 15 (8). Die Durchlässigkeit steigt stark gegen Infrarot. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 782—83. 1925.) ENSZLIN.

H. Lebach, *Bakelite in der chemischen Großapparatur*. Vf. erörtert die Verwendung des Bakelites als Schutzschicht und einer Mischung von Bakelite und Füllstoffen „Haveg“ der Säureschutz G. m. b. H. Berlin W 35) als selbständiges Baumaterial für App. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1091—94. 1925. Erkner b. Berlin.) JU.

C. H. Bryson, *Harzartige Kondensationsprodukte aus Formol und Phenolen*. Die Herst. der Prodd., ihre Eigenschaften u. ihre Verwendung als Zement, Lacke, zur Imprägnierung, für Preßspan- u. Cartonherst., zur Papierimprägnierung, das Mischen, Formen u. Pressen sowie das physikal. u. chem. Verb. sind beschrieben. (Rev. des produits chim. 28. 505—10. 541—45. 1925.) SÜVERN.

J. H. Frydlander, *Firnisse und Firnisfarben mit Nitrocellulose*. Angaben über die verwendbare Nitrocellulose, die Harze, Lösungs-, Plastizierungs- u. Verdünnungs-

mittel, die Verwendung der Firnisse bei der Holzbearbeitung u. in der Automobilindustrie. (Rev. des produits chim. 28. 577—84. 1925.) SÜVERN.

G. A. Enna, *Preußisch Blau und ein neues Trockenmittel für Lacke*. Das bei der Herst. des Lackleders dem Leinöl als Trockenmittel zugesetzte Preußisch Blau zerfällt bei Kochen des Lackes unter Abgabe von HCN. Vf. findet, daß sich an seiner Stelle ebenso gut hydratisiertes Eisenoxyd verwenden läßt. Als besonders günstig erwies sich ein aus Ferrolsg. mit Soda gefälltes u. getrocknetes Oxyd, das die Dauer des Kochens um die Hälfte abkürzt. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 74—80. 1925.) RIESS.

H. Rasquin, *Leinöllacke, Holzöllacke, Celluloselacke — ein Querschnitt*. Übersicht über den derzeitigen Stand der Erzeugung dieser Prodd. (Farben-Ztg. 31. 91—92. 1925. Köln.) SÜVERN.

P. Müller, *Über eine Normierung der Trockenstoffe*. Auf das Fortbestehen der Resinate u. Linoleate, sowohl geschmolzen als gefällt, als Trockenstoffe kann nicht verzichtet werden. Ihre Verwendung ergibt eine Verminderung der Trockenstoffzahl. Bei den in der Praxis üblichen niedrigen Temp. von 120—140° zur Auflösung von Trockenstoffen in Leinöl oder Lösungsm. ist eine nachträgliche Auflösung der suspendierten Metalloxydteile unmöglich. Zu ihrer Lsg. wären Temp. von 160° an aufwärts erforderlich. Verschiedene durch die Normierung zu klärende Punkte werden besprochen. (Farben-Ztg. 31. 339—41. 1925. Neuß a. Rh.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Abscheidungen in Firnissen und Lacken*. (Vgl. WILBORN, S. 250.) Trübungen werden besprochen, die auf einem Doppelsalz der Abietinsäure u. Stearinsäure u. auf der Ausscheidung von saurem Pb-Resinat in Mischung mit Pb-Resinat bestanden, dem noch andere fett- u. oxysaure Salze beigemischt waren. In einem anderen Falle handelte es sich um einen Körper, der Abietinsäure, Glycerin u. Pb enthielt u. als Additionsverb. angesprochen wird. Seine B. wird so erklärt, daß trotz der Bindung an Harzsäure das Pb im neutralen Resinat noch bas. Wrkg. hat. Wirkt das neutrale Pb-Abietinat verseifend auf die Fettsäureglyceride, etwa das Stearin, so kann das freiwerdende Glycerin mit dem neutralen Abietinat reagieren. Selbst der einfache Vorgang des Firniskochens birgt noch chem. Rätsel. (Farben-Ztg. 31. 29—32. 1925. Berlin.) SÜVERN.

P. Wiegleb, *Einfache Untersuchungsmethoden der Harze*. Die gebräuchlichsten Harze lassen sich oberflächlich identifizieren durch ihr Verh. beim Zerreiben, beim Erhitzen u. durch ihre Löslichkeit in A., Ä., Eg., NaOH 10°, CS₂, Bzn., H₂SO₄ 66%, HNO₃ 36%, NH₃, Terpentin- u. Leinöl. Vf. gibt das unterschiedliche Verh. an. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 651—52. 1925.) HELLER.

—, *Einheitsverfahren für die einfache Prüfung von Farben und Lacken*. Endgültige Fassung des vom Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung herausgegebenen Blattes. Nach einer Begriffserklärung für Firnisse, Ölmalen, Lacke u. Lackfarben wird für sie die Prüfung auf Streichfähigkeit, Ausgiebigkeit, Trockenfähigkeit, Deckfähigkeit, auf Durchschlagen u. das Vergleichen mit anderen Farben, für Trockenfarben das Farbenvergleichen erläutert. (Farbe u. Lack 1925. 443—45.) SÜVERN.

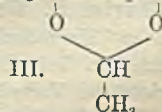
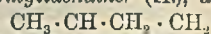
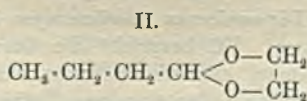
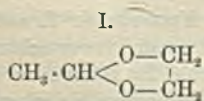
Hermann Vollmann, *Zur Bestimmung der Farbtiefe von Lacken, Ölen u. dgl.* Statt der nicht genügend haltbaren J-JK-Lsg. könnte vielleicht Kobalt-Kaliumdichromatlg. verwendet werden. Bei stark violettstichig-braunen Lsgg. arbeitet man mit 2 hintereinander geschalteten Küvetten, deren eine K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄, die andere CuSO₄ oder besser Kupferaminlg. enthält. (Farben-Ztg. 31. 338. 1925. Meiningen.) SÜVERN.

Eugen Schaal, Feuerbach b. Stuttgart, *Herstellung harter, spiritus- und öl-löslicher Harzkörper als Kopalersatz*, dad. gek., daß man Harzester, Kolophonium u. dgl. in feinst gepulverten Zustand mit oxydierend wirkenden u. wasserent-

ziehenden Stoffen mischt u. die Mischung unter Luftzutritt derart, bis der gewünschte Härtegrad erreicht ist, erwärmt, daß sie nicht zusammenschmilzt. — 2. dad. gek., daß das Gemisch aus 100 Teilen Harzester, bezw. Kolophonium, 0,3 Teilen Cobaltacetat bezw. harzsaurem Mn oder Mn-Borat, 40 Teilen wasserfreiem Na₂SO₄ bezw. 20 Teilen Na₂SO₄ u. 20 Teilen NaCl besteht. (D. R. P. 419673 Kl. 22h vom 26/7. 1924, ausg. 7/10. 1925.) RÖHMER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., (Erfinder: August Eisenhut, Heidelberg, und Albert Auerhahn, Mannheim), *Verfahren zur Gewinnung von Kondensationsprodukten*, dad. gek., daß man die bei der katalyt. Hydrogenisation von Oxyden des C unter Druck u. bei höheren Temp. neben oder statt CH₃OH entstehenden fl., insbesondere öligen Prodd. ganz oder in einzelnen Fraktionen mit Kondensationsmitteln behandelt. — Es lassen sich Kondensationsmittel alkal., saurer oder neutraler Art verwenden. Z. B. wird ein aus CH₃OH, höheren Alkoholen u. KW-stoffen bestehendes Öl im Vakuum teilweise dest. u. aus dem Destillat der Anteil Kp.₇₆₀ 66—72° mit konz. wss. HCl 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein Öl abscheidet, das nach dem Alkalischemachen u. einer Wasserdampfdest. ein schwach gelb gefärbtes Öl, Kp. 140—155°, von den wesentlichen Eigenschaften des *Terpentinöls* liefert u. wie dieses verwendet werden kann. — Ein durch katalyt. Hydrierung von CO gewonnenes entwässertes öliges Prod., Kp. 108—250° wird mit ZnCl₂ im Destilliergefaß auf 150—180° erhitzt. Die entweichenden Dämpfe bilden beim Auffangen in einer Vorlage eine ölige u. eine wss. Schicht. Erstere läßt man ständig wieder in das Erhitzungsgefäß zurückfließen. Nach 10—12-std. Erhitzen scheidet sich aus den Dämpfen keine wss. Schicht mehr ab, worauf man das gesamte, bis 260° übergehende Öl abdest. Aus dem Dest.-Rückstand kann durch Wasserdampf eine weitere Menge öligen Destillats gewonnen werden. Die zum größten Teil farblosen, öligen Prodd. von schwach saurer Rk. (ca. 60% des angewandten Rohprod.) werden zweckmäßig mit verd. NaOH geschüttelt u. nach deren Abtrennen fraktioniert. Die bis 200° übergehenden farblosen Anteile, von wesentlich angenehmerem Geruch als die gleichen Fraktionen des unbehandelten Öles oder dieses selbst, besitzen ein gutes Lösungsvermögen für synthet. u. natürliche Harze, sowie besonders für Nitrocellulose. Der nach der Wasserdampfbehandlung verbleibende, braunrote, zähfl. Rückstand ist nach Reinigung mit Ä. u. Trocknung gut als Harz für Lackanstriche verwendbar. Bei seiner Behandlung mit starker HNO₃ werden je nach der Konz. der HNO₃ u. je nach Dauer der Einw. bei 15° zähe oder spröde, harzartige, nitrierte Prodd. erhalten, die ebenfalls in der Harz- u. Lackindustrie Verwendung finden können. (D. R. P. 419912 Kl. 12o vom 7/10. 1923, ausg. 13/10. 1925. F. P. 586031 vom 18/9. 1924, ausg. 13/3. 1925. D. Prior. 6/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Richard Leopold, Höchst a. M., und Alfred Michael, Frankfurt a. M.), *Herstellung von Lösungen organischer Körper, wie Celluloseester, künstlichen und natürlichen Harzen, Farbstoffen; Kautschuk und dergleichen*, dad. gek., daß als Lösungsm. cycl. Acetale, hergestellt aus Aldehyden u. α- oder β-Glykolen, für sich oder gemischt mit anderen Zusätzen, besonders Alkoholen, verwendet werden. — Äthylenäthylidenäther (I), aus Glykol u. Acetaldehyd, Kp. 80—82°, Äthylenbutylidenäther (II), aus



Butyraldehyd u. Glykol, Kp. 130°, Acetal des 1,3-Butylenglykols (III.), Kp. 180°,

Acetal aus Formaldehyd u. 1,3-Butylenglykol, Kp. 115—120°. (D. R. P. 419223 Kl. 22h vom 2/2. 1924, ausg. 22/9. 1925.) FRANZ.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, Ruhr (Erfinder: **August Schmücking**, Essen), *Anlage zum Klären von Lack und anderen schäumenden Flüssigkeiten in ununterbrochenem Betriebe*, dad. gek., daß eine Vorreinigungsschleuder, ein Schaumabscheider u. eine Klärungsschleuder so zueinander angeordnet sind, daß die zu klärende Fl. sie im natürlichen Gefälle nacheinander durchfließen kann. (D. R. P. 420415 Kl. 22h vom 13/3. 1924, ausg. 20/10. 1925.) RÖHMER.

U. S. Industrial Alcohol Co., übert. von: **John Wysocki**, Brooklyn, Maryland, *Lack zum Verschließen von Flaschen*. Man verwendet eine Lsg. von 100 g Nitrocellulose, 500 ccm Ä., 500 ccm absol. A., 50 ccm Ricinusöl, 30 g Aluminiumpulver u. einen gelben organ. Farbstoff. (A. P. 1541550 vom 29/12. 1921, ausg. 9/6. 1925.) FRANZ.

Western Electric Co., Ltd., New York, V. St. A., *Lacke*. Man erhitzt gelatinierbares pflanzliches Öl, wie chinesisches Holzöl, Ricinusöl mit Glycerin bis nahe zum Gelatinierungspunkt u. kühlt das Gemisch durch Zusatz von Harzöl; um einen schnell trocknenden Lack zu erhalten, setzt man der Mischung eine Metallsäure, Manganlinoleat u. ein Harzglycerid, das man durch Erhitzen von Kopal mit Glycerin unter Zusatz von Harzöl erhalten kann, zu, die Mischung wird dann erhitzt u. mit einem Lösungsmittel, Bzl., verdünnt; der Lack wird beim Erhitzen auf etwa 300° unter Verdampfen des Lösungsm. u. des Harzöls fest. (E. P. 238696 vom 19/8. 1924, ausg. 11/9. 1925.) FRANZ.

Svend Dyhr, Deutschland, *Lackier- und Polierverfahren*. Man verwendet Lsgg. von Harzen u. Celluloid mit abnehmendem Harzgehalt; man überzieht den zu polierenden Gegenstand zuerst mit einer Lsg., die 5% Celluloid u. 10% Harz enthält, nach dem Trocknen bringt man eine Lsg. auf, die ungefähr gleiche Teile Harz u. Celluloid enthält, u. schließlich verwendet man eine Lsg., die nur Celluloid enthält. (F. P. 591857 vom 26/11. 1924, ausg. 20/7. 1925.) FRANZ.

Enrique Gil und Federico Schwartz, Barcelona, Spanien, *Herstellung eines Firnisses*. (D. R. P. 416093 Kl. 22h vom 11/4. 1922, ausg. 6/7. 1925. Span. Prior. 22/2. 1922. — C. 1925. II. 861.) FRANZ.

Maurice Lugeon, Schweiz, *Herstellung eines die Trockenfähigkeit von trocknenden Ölen, Firnissen, Öllacken usw. erhöhenden Lösungsmittels*. Man behandelt Terpentinöl in der Wärme mit einem Gemisch von H₂ u. CO, zweckmäßig mit gereinigtem Wassergas, in Ggw. einer Säure, Oxalsäure, die so erhaltenen Prodd. werden dann mit Mn-, Pb-, Co-, Ti-Verbb., z. B. MnO₂, u. den Resinaten oder Linoleaten dieser Metalle behandelt, alsdann wird von dem Rückstand durch Dekantieren getrennt. (F. P. 592595 vom 3/2. 1925, ausg. 5/8. 1925.) FRANZ.

Ernest Bornand, Bern, Schweiz, *Siegellack*. An Stelle des Dochtes ordnet man in oder auf dem Siegellack einen festen Brennstoff an, zweckmäßig einen polymerisierten Aldehyd, wie *Metaldehyd*, an Stelle des Metaldehydes kann man auch mit Hilfe von Celluloseacetat festgemachten A. oder Petroleum verwenden. (Schwz. PP. 107858 vom 8/8. 1923, ausg. 1/11. 1924 u. 109248 [Zus.-Pat.] vom 21/7. 1924, ausg. 16/3. 1925.) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Charles H. Wright, *Die modernen Anschauungen in der Kontrolle der Krankheiten auf Kautschukplantagen*. Vf. bespricht die durch Schwamm verursachten Krankheiten bei Heveabäumen, gibt die Methoden zur Heilung der Bäume an u. bespricht die Vorteile u. Nachteile der einzelnen Methoden. Besonders eingehend wird die Behandlung mit antisept. Mitteln u. die Behandlung mit Kohlenteerprodd. besprochen. (India Rubber Journ. 70. 819—20. 865—67. 1925.) EVERS.

J. Traube, Zur „Kritik an den bestehenden Methoden der Latexverdickung“ von *Rudolf Ditmar*. Vf. wendet sich gegen die Anschauung von *DITMAR* u. befürwortet eine Konzentrierung von Latex aus Gründen der Verbilligung des Transports u. der besseren Möglichkeit des Mischens mit Füllmitteln. (Kautschuk 1925. Oktoberheft 13.)

EVERS.

P. Dekker, Fettsäuren im Acetonextrakt von *Hevea-Kautschuk*. Vf. findet bei genauerer Unters. des Acetonextraktes von *Hevea-Kautschuk* folgende Säuren: Ameisensäure, Buttersäure, Capron- oder Caprylsäure(?), Stearinsäure, Ölsäure u. Linolsäure. Er vermag nicht anzugeben, in welcher Form die Säuren im Extrakt vorhanden waren, da bei der Extraktion u. Wasserbehandlung Spaltungen der etwa vorhandenen Ester wahrscheinlich sind. Da die Rolle der niederen fetten Säuren bei der Vulkanisation noch unbekannt ist, wird die Unters. in dieser Richtung weiter fortgesetzt. (*India Rubber Journ.* 70. 815—818. 1925. *Netherland Government Rubber Institute-Delft*.)

EVERS.

Friedrich Emden, Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Kautschuk. Unter Anwendung sorgfältig gereinigten Kautschuks, Anwendung des N_2O_4 in bei Zimmertemp. gesätt. CCl_4 -Lsg. u. von Beginn an in beträchtlichem Überschusse (tropfenweiser Zusatz der gekühlten Kautschuklsg. zur gekühlten N_2O_4 -Lsg.), Erhaltung niedriger Temp. u. Ausdehnung der Operation auf höchstens 2 Stdn. wurde im Gegensatz zu den bisherigen Befunden ein rein weißes Nitrosat, $C_{10}H_{16}O_4N_2$, erhalten. Eigenschaften u. Zus. sind gleich bei Arbeiten zwischen -15 u. $+5^\circ$, während 10 Min. bis $1\frac{1}{2}$ Stdn., aus *Hevea*- u. aus *Guayulekautschuk*. Die Ausbeute konnte auf die theoret. Höhe gebracht werden, so daß sich das Verf. für die *Kautschukanalyse* eignen dürfte. Das Nitrosat ist gegen Erwärmung sehr empfindlich. Im Capillarrohr zeigt es von $90-95^\circ$ ab Sinterung unter beginnender Zers. Reduziert Fehlingsche Lsg. bei Erwärmen. In NH_3 -Lsg. löst es sich auch nach mehreren Tagen nicht, in verd. wss. $NaOH$ -Lsg. allmählich. In Aceton zunächst unl., löst es sich darin in mehreren Tagen, bei Erwärmen in einigen Stdn. restlos zu klarer, rotbrauner Fl.; hieraus durch W. gefällt, ist es bräunlichgelb u. schon bei gewöhnlicher Temp. in Aceton l.; bei der Lsg. in sd. Aceton keine Abspaltung von CO_2 oder anderen Gasen, wahrscheinlich erfolgt also dabei intramolekulare Umlagerung; die in Aceton l. Form ist gegen Erhitzen beständiger. — Der von *WEBER* bei Einw. von NO_2 auf Kautschuk erhaltene „Dinitrokautschuk“ dürfte nicht existenzfähig sein, bei Anlagerung von N_2O_4 gleichzeitige Oxydation stattfinden, so daß das Nitrosat als primäres Einwirkungsprod. anzusehen ist. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 58. 2522—27. 1925. *Spandau, RUNGE-Werke A.-G.*) *SPIEGEL*.

Lothar Hock und **Phillip Siedler**, Faserstruktur und Joule-Effekt an Kautschukvulkanisaten. Gedehter, in fl. Luft eingefrorener Rohkautschuk zersplittert durch Hammerschläge in Fasern. Dasselbe tut auch in verschiedenem Grade vulkanisierter Kautschuk u. der Diffusionskautschuk *FEUCHTERS*. Vf. stellt dann eine Arbeitshypothese über die Aufnahme von Energie durch Vulkanisate u. Kautschuk auf. (Kautschuk 1925. Oktoberheft 10—13. 1925.)

EVERS.

B. Bysow, Ein Versuch zur Erklärung der Wirkung der Vulkanisationsbeschleuniger. Die zur Zeit geltenden Theorien der Vulkanisationsbeschleunigung als einer Übertragung von besonders aktivem S an den Kautschuk-KW-stoff befriedigen nicht, weil einige Beschleuniger die Bindung von S an Kautschuk nicht nur nicht verstärken, sondern sogar schwächen. Vf. betont physikal.-chem. Gesichtspunkte: Werden Steigerung der Elastizität u. Herabsetzung der Löslichkeit als wesentliche Merkmale der Vulkanisation betrachtet, so ist festzustellen, daß allgemein mineral. Stoffe, wenn sie nur in feinverteiltem Zustand einverleibt werden, Elastizität u. Löslichkeit beeinflussen, somit vulkanisierend wirken, weil sie die

Oberflächenspannung des aus verfilzten Fäden bestehend gedachten Kautschuks ändern. Deshalb führt auch feine Verteilung von S zu Vulkanisation; chem. Bindung des S ist von untergeordneter Bedeutung. Ebenso kann auch Quellung allein schon die elastischen Eigenschaften verbessern. Vf. gelangt zu folgenden Sätzen: 1. Eine Substanz ist ein Beschleuniger, wenn Kautschuk in ihr quellen kann. 2. Jede Substanz, die im Kautschuk l. ist, und die selbst S löst, kann als Beschleuniger wirken, da sie die feine Verteilung des S erleichtert. 3. Jede Substanz, die in Kautschuk l. ist und in ihm in einen unl. Nd. übergeführt werden kann, ist ein Beschleuniger. 4. Jede Zunahme der inneren Oberflächen bewirkt Beschleunigung. (India Rubber Journ. 70. 859—60. 1925.) ACKERMANN.

G. Knoth, *Diphenylguanidin als Vulkanisationsbeschleuniger*. Vf. macht Angaben über Darst. u. Eigenschaften des Diphenylguanidins, ferner über die Prüfung auf Reinheit. Schließlich wird die Anwendung als Beschleuniger besprochen. (Kautschuk 1925. Okt. 14—16. 1925.) EVERS.

Gustav Leysieffer, *Hartgummiersatz*. Vf. bespricht die Industrie der plast. Massen, die sich besonders in der Nachkriegszeit entwickelt hat. Als Hartgummiersatz spielen Celluloseprodukte z. B. Nitrocellulosen, Acetylcellulosen, eine große Rolle. Ein Produkt „Trolit“ wird besonders eingehend behandelt u. seine Verwendung als Isoliermaterial geschildert. Als weiterer Hartgummiersatz dienen die aus Phenolen u. Formaldehyd hergestellten Kunstharze. (Kautschuk 1925. Oktoberheft 16—17. 1925.) EVERS.

H. W. Hammond, Colombo, Ceylon, *Koagulieren von Kautschukmilch*. Man versetzt Kautschukmilch mit einer Zuckerlsg., die man aus Zuckerrohrmelasse durch Verdünnen mit W., Klären u. Kochen erhalten kann, u. erhitzt das Gemisch zum Kochen. (E. P. 236 633 vom 8/4. 1924, ausg. 7/8. 1925.) FRANZ.

American Rubber Co., East Cambridge, Massachusetts, übert. von **Merwyn C. Teague**, Elmhurst, New York, V. St. A., *Herstellung von haltbarer, verdickter Kautschukmilch*. Man versetzt die Kautschukmilch in Ggw. eines die Koagulation verhütenden Stoffes mit einem stabilisierend u. einem koagulierend wirkenden Mittel. Man versetzt die Kautschukmilch z. B. mit Ammoniak u. gibt dann Wasserglas zu, die dünnflüssige Kautschukmilch wird hierdurch zu einer Paste oder einem Öl verdickt. Durch Vermischen von Kautschukmilch mit Ammoniak, Kreide, Spindelölemulsion, Wasserglas, Leim, W., ZnO, Schwefel u. Zinkdimethyldithiocarbamat erhält man eine zum Überziehen von Papier oder Gewebe geeignete Mischung, die unterhalb 100° vulkanisiert werden kann. (A. P. 1550 466 vom 18/6. 1924, ausg. 18/8. 1925.) FRANZ.

N. Buchan, Ponsonby, Auckland, New Zealand, *Gewinnung von gereinigtem Kaurigummi*. Man extrahiert den Rohgummi mit Ä. oder einem Gemisch von Ä. u. Bzl.; das Lösungsm. wird aus dem Extrakt durch Verdampfen entfernt. (E. P. 237 576 vom 26/6. 1925, ausg. 16/9. 1925. Prior. 23/7. 1924.) FRANZ.

Kabelfabrik und Drahtindustrie Akt.-Ges., Wien, *Kombiniertes Verfahren zur Umspritzung und Vulkanisation gummiumhüllter Leiter*. Die Vulkanisation der Gummihülle wird mit Hilfe des elektr. Stromes gleichzeitig während der Umspritzung des Leiters vorgenommen; der ablaufende, mit Gummi bedeckte Leiter wird auf eine in kaltem W. laufende Trommel gewickelt; dabei wird die von der Ablaufgeschwindigkeit u. Vulkanisationsdauer abhängige Weglänge des Gummileiters zwischen Spritzmaschine u. Trommel so gewählt, daß die Vulkanisation bis zum Einlauf in das k. W. gerade beendet ist, hierdurch wird die Vulkanisation unterbrochen u. eine Übervulkanisation vermieden. (Oe. P. 100 731 vom 29/3. 1924, ausg. 10/8. 1925.) FRANZ.

Cyrus Field Willard, San Diego, Kalif., *Regenerieren von Kautschuk*. (D. R. P. 416878 Kl. 39b vom 11/7. 1920, ausg. 30/7. 1925. A. Prior. 5/12. 1918. — C. 1921. IV. 134.) FRANZ.

Ungarische Gummiwarenfabriks-Akt.-Ges., Budapest, *Verfahren, um Gummigegegenstände, insbesondere Spielbälle und Spielzeuge, mit einem nichtabbröckelnden farbigen Hochglanzüberzug zu versehen*, dad. gek., daß man den Überzug aus mindestens zwei Schichten bildet, indem die Gummiwaren mittels mit Kautschukgrundstoff angefertigten Farben gestrichen werden u. dann dieser Anstrich mit einer künstlichen oder natürlichen wss. Kautschukemulsion, insbesondere gereinigter Kautschukmilch, überzogen wird. — Nach dem Trocknen kann der Überzug k. vulkanisiert werden, ohne an Glanz einzubüßen, bei Verwendung von vulkanisierter Kautschukmilch fällt die nachträgliche Vulkanisation fort. (D. R. P. 411121 Kl. 39b vom 14/11. 1923, ausg. 23/3. 1925, ungar. Prior. 24/10. 1923. Oe. P. 99789 vom 9/11. 1923, ausg. 25/4. 1925. ungar. Prior. 24/10. 1923.) FRANZ.

Rub-Tex Products, Inc., übert. von: **Louis E. Klug**, Indianapolis, Indiana, V. St. A., *Kautschukmassen*. Man vermischt 50 Teile Kautschukabfälle mit 15 Teilen regeneriertem Kautschuk, 5—10 Teilen Schwefel, 10—15 Teilen Füll- oder Farbstoffen u. 15 Teilen zerkleinerter Abfälle eines mit unvulkanisiertem Kautschuk überzogenen Gewebes, nach dem Mischen wird gewalzt, geformt u. vulkanisiert. (A. P. 1550968 vom 21/1. 1921, ausg. 25/8. 1925.) FRANZ.

H. Beckmann, Berlin-Zehlendorf, *Poröse Kautschukmassen*. Poröse Kautschukmassen, die man aus Kautschukmilch durch Koagulieren zu einem Gel gewinnen kann u. die sehr kleine Poren von kolloidaler Größe besitzen, werden zur Herst. von *Diaphragmen* für Batterien, elektrolyt. Zellen, *Filtern* usw. verwendet. (E. P. 238870 vom 6/8. 1925. Auszug veröff. 14/10. 1925. Prior. 22/8. 1924.) FRANZ.

M. K. Bamber, Colombo, Ceylon, *Überzugsmassen*. Der bei der Dest. von Kautschuk bis 350° verbleibende fl. Rückstand wird mit einer Lsg. von Rohkautschuk in rohem Dipenten, wie es bei der Dest. von Rohkautschuk gewonnen werden kann, Schwefel, Korkmehl, Cocofaser usw. vermischt; die Mischung dient zum Anstreichen von Telegraphenstangen, Metallen usw.; für Schiffsbodenanstriche setzt man der Mischung noch giftige Verbb., wie Arsen- oder Kupfersalze, zu; zur Herst. von Lacken vermischt man den bei der Dest. von Kautschuk verbleibenden Rückstand mit einer Harzls. in rohem Dipenten; zur Herst. von Staubbindemitteln vermischt man den Destillationsrückstand mit Teer oder Brennöl. (E. P. 235381 vom 5/6. 1924, ausg. 9/7. 1925.) FRANZ.

La Société d'Exploitation des Procédés d'Impression Sardou, Marseille, Frankreich. *Herstellung von Druckformen aus Kautschuk*. Man preßt eine Bleiplatte gegen einen Stereotypabguß oder dergl., auf dem die zu druckende Darstellung sich befindet, die auf diese Weise erzeugte Matrize wird mit einer dünnen gleichmäßigen Schicht eines Alkalisilicates, z. B. Natriumsilicat, überzogen, dann eine noch nicht vulkanisierte Kautschukplatte, auf deren Rückseite ein Papierstreifen gelegt ist, gegen die Form gepreßt u. auf dieser vulkanisiert; nach Beendigung des Vulkanisierens läßt sich die Druckform von der Matrize leicht ablösen, sie kann dann mit Hilfe der als Träger dienenden Papierstreifen auf die Einfarbezylinder der Druckmaschine aufgebracht werden. (Oe. P. 101029 vom 13/1. 1923, ausg. 25/9. 1925; F. Prior. 28/1. 1922.) FRANZ.

Chemische Fabrik „Electro“ G. m. b. H., Floersheim a. M., *Erhöhung der Haltbarkeit von Unterlagestöcken*, dad. gek., daß der fertige Unterlagestock oder die zu seiner Zusammenstellung verwendeten Lagen oder der dazu benutzte Faserstoff mit einer Lsg. von *Paragummi* in Leinöl, gegebenenfalls unter Druck, oder mit einer Leimls., die chromiert wird, getränkt wird. — Die so behandelten, zum Ausschneiden von Leder oder Geweben, Zerkleinern von Fleisch usw. dienenden

Unterlagestöcke werden weniger als bisher durch die Einw. der Stanzmesser angegriffen u. brauchen daher nicht so oft nachgearbeitet zu werden. (D. R. P. 420 671 Kl. 55 f vom 20/6. 1924, ausg. 29/10. 1925.)
OELKER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Foulon, *Die Verarbeitung von Holzcellulose auf Zucker und Alkohol*. Das Verzuckern mittels HCl u. die Verf. nach CLASSEN sind beschrieben. (Wehbl. f. Papierfabr. 56. 1149—51. 1925. Berlin.)
SÜVERN.

H. Simons, *Die barometrischen Mischstrom-Kondensatoren*. Betriebstechn. Erörterungen an Hand der Arbeiten von WEISS über Einrichtung u. Wirksamkeit solcher Kondensatoren. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1450—51. 1925.) RÜHLE.

K. Sázavský, *Aktivkohlenfilter System Fr. Wiesner*. (Vgl. S. 253.) Es werden die Anforderungen, die an die Aktivkohlenfiltration gestellt werden müssen, erörtert; ihnen entspricht das Filter nach FR. WIESNER in Chrudim, das an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 50. 14—16. 1925. Chrudim.)
RÜHLE.

A. Linsbauer, *Die Bedeutung der aktiven Kohlen für die Erzeugung von Sandzucker aus Dicksaft*. Zusammenfassende Erörterung bei Gelegenheit eines Vortrages. Die akt. Kohlen sind für die Sandzuckerfabrikation zurzeit noch ohne Bedeutung. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 50. 49—53. 57—60. 1925.)
RÜHLE.

K. Sázavský, *Verdampfkörper mit Saftgängen oder ohne Saftgänge?* Betriebstechn. Unters., nach denen unter sonst gleichen Bedingungen die mit Saftgängen versehenen Verdampfkörper lichtere Säfte geben müssen als die Körper ohne Saftgänge. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 50. 71—72. 1925. Chrudim.) RÜ.

G. Dorf Müller und **F. Tödt**, *Über den durch Zusatz von Salzsäure zu Melassen erzielten Reinigungseffekt unter Berücksichtigung des Verfahrens von Heber C. Cutler*. Nach dem Verf. von CUTLER (Facts about Sugar 19. 303; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1924. 958) gibt man zur sd. h. Melasse vor der Osmose starke käufliche HCl unter Rühren in einer dem %o-Gehalte der in der Melasse vorhandenen Nichtzuckerstoffe entsprechenden Menge (0,5—2 Gew. %o HCl). Die so behandelte Melasse soll nach Abfiltrieren des Nd. eine Erhöhung der Reinheit um 0,5—1,5%o zeigen u. die Dialyse soll viel schneller als ohne diese Vorbehandlung gehen, u. es soll damit ein höherer Reinheitsquotient erreicht werden. Nach den Vf. kann das Verf. von CUTLER in keiner Weise Anspruch auf Neuheit machen; ferner ist die Wirtschaftlichkeit des Verf. höchst zweifelhaft, u. es konnte die behauptete Quotientenverbesserung durch die unter HCl-Zusatz ausgeführte Osmose nicht bestätigt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 903—13.)
RÜHLE.

Harald Lundén, *Aschenbestimmung in Zuckerlösungen vermittelt Messung der elektrischen Leitfähigkeit*. Es wird ein Verf. zur Aschenanalyse durch Messung der elektr. Leitfähigkeit bei Brix zwischen 0 u. 50° besprochen (vgl. Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 204; C. 1925. II. 433), womit man eine schnelle u. genaue Analyse auch bei reineren Prodd. erreicht. Außerdem wird ein Rechenapp. nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben, mittels dessen man aus der dem Verf. beigegebenen Tabelle den Aschengehalt aus der Leitfähigkeit entnehmen kann. Zur Kontrolle seines Verf. hat Vf. noch die Aschenbest. mittels konduktometr. Titrationsen ausgeführt (vgl. KOLTHOFF, Konduktometr. Titrationsen, Dresden u. Leipzig 1923). Es zeigte sich, daß die Sulfataschzahlen mit dem Gehalte der Lsgg. an organ. Salzen genau gleich verlaufen, woraus zu folgern ist, daß die Asche im wesentlichen aus organ. Salzen besteht. Im übrigen gibt die Sulfatasche ein richtiges Maß der Asche, d. h. die Sulfataschzahlen für die verschiedenen Säfte sind untereinander vergleichbar. Säfte mit denselben Reinheitsquotienten haben nicht not-

wendig dieselbe Qualität. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 763—78. 1925. Gothenburg [Schweden].) RÜHLE.

G. Bruhns, *Die Kupferbestimmung nach Zecchini auf Zuckeruntersuchungen angewendet*. Bei der Besprechung dieses Verf. durch BECKURTS u. LÖNING (die Methoden der Maßanalyse, Seite 315) ist ein Versehen unterlaufen, als die Wrkg. unrichtig unter B. von Na-Sulfat statt Tetrathionat dargestellt worden ist. Weiter werden die Gründe erörtert, nach denen das Rhodanjudkaliumverf. des Vf. dem Verf. von ZECCHINI vorzuziehen ist. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1395—96. 1925. Charlottenburg.) RÜHLE.

F. W. Zerban, *Bericht über polarimetrische Methoden*. Die in der letzten Ausgabe des Methodenbuches (Assoc. of Offic. Agric. Chemists, Methods 1920) niedergelegten polarimetr. Verff. sind vom Vf. durchgearbeitet u. dem neuesten Stande der Wissenschaft, der sich infolge verschiedener wichtiger Arbeiten mehrerer Forscher gegen früher verändert hatte, angepaßt worden. Vf. mußte sich zunächst auf raffinosefreie Prodd. beschränken, weshalb sich sein Material auch nur auf solche u. nicht auf Rübenprodd. bezog. (Dtsch. Zuckerind. 50. 1238—45; Assoc. of Offic. Agric. Chemists 8. 384—402; Sugar 27. 432—34. 487—88. 542—43. 1925.) RÜHLE.

Thure Sundberg, *Über die Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung*. Unter Bezugnahme auf die Diskussion, die zwischen Vf. u. KLASON (Svensk Kem. Tidskr. 36. 195; C. 1924. II. 2798) über die *gewichtsanalytische Best. des Cu* geführt wurde, gibt Vf. die Resultate einer Reihe von Verss. wieder, in denen das Cu hintereinander 1. als Cu₂O, 2. durch Überführung des Cu₂O in CuO u. 3. durch Red. des CuO in Cu bestimmt wurde. Die Methode FARNSTEINERS (Überführung von Cu₂O in CuO) ist der Red. des Cu₂O zu Cu vorzuziehen. Zur Ausführung dieser Operation wurden Porzellanfiltertiegel verwendet. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 251 bis 254. 1925. Stockholm.) HANTKE.

B. Ofner, *Ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Invertzuckers neben Saccharose*. II. Teil. (I. vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 49. 279; C. 1925. II. 694). Vf. erörtert ergänzend die Verwendung des von ihm vorgeschlagenen Reagenses, insbesondere die dafür in Betracht kommende Erhitzungsweise u. Kochdauer. Anschließend werden die quantitativen Verhältnisse der Cu-Red. durch Invertzucker bei Anwendung dieses Reagenses an Hand der angestellten Verss. eingehend erörtert; insbesondere wird die Einw. der Alkalität auf die Abscheidung des Cu₂O untersucht. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 65—71. 1925.) RÜHLE.

Nicolaus Krantz, Luxemburg, und Léon de Moltke-Huitfeldt, Frankreich, *Zucker aus Cellulose*. Man läßt trockne HCl in Ggw. von W. oder dgl. auf Cellulose enthaltende Stoffe (Holzmehl) einwirken. (F. P. 595439 vom 10/3. 1925, ausg. 2/10. 1925. D. Prior. 11/3. 1924.) KAUSCH.

Seligman Elbogen, Prag, übert. von: Karel Urban, Pecky, Tschechoslowakei, *Reinigen von Zuckerlösungen durch Filtrieren durch Silicate o. dgl., die alkal. Erden für die Alkalien der Zuckerlsgg. austauschen, bis zur Anreicherung der Lsgg. mit Erdalkalisalzen, worauf sie nochmals durch solche Silicate filtriert werden*. (Can. P. 248561 vom 12/7. 1924, ausg. 7/4. 1925.) KAUSCH.

Carl Wilhelm Schonebaum, Amsterdam, *Entfärben bezw. Reinigen oder Filtrierbarmachen von zuckerhaltigen Säften oder Lösungen*. Die Zuckersäfte bezw. -lösungen werden vorzugsweise bei erhöhter Temp. mit Ozon oder ozonhaltigen Gasen oder Gasgemischen behandelt u. dabei durch Zusatz von säurebindenden Stoffen neutral gehalten. — Eine Zers. des Zuckers wird bei dieser Arbeitsweise vermieden. (Holl. P. 12990 vom 9/11. 1921, ausg. 15/6. 1925.) OELKER.

René Dutilloy, Frankreich (Oise), *Behandlung von Zuckersäften u. dgl. mit Hydrosulfiten*. Die rohen Diffusions- oder Preßsäfte, sowie die bei der Krystallisation erhaltenen Abläufe u. Sirupe werden im schwach sauren oder neutralen Zustande bei einer Temp. von 50—60° mit einer bestimmten Menge Hydrosulfit behandelt. (F. P. 595714 vom 30/6. 1924, ausg. 8/10. 1925.) OELKER.

Emile Gazagne, Frankreich, *Fortgesetzte Diffusion in Multipielelementen zwecks methodischer Extraktion des Zuckers aus Früchten*. Man verwendet einen App., der aus einer Anzahl von Mischtransporteuren, die übereinander versetzt angeordnet sind u. am Ende Abtropfsiebe aufweisen, besteht. (F. P. 592983 vom 19/4. 1924, ausg. 13/8. 1925.) KAUSCH.

Christofer G. Leonis, Salt Lake City, Usah, *Scheidung des Zuckers von restlicher Melasse*. Man behandelt getrocknete restliche Melasse mit konz. CH_3COOH , fällt den Zucker dadurch aus, den man abtrennt u. mit A. wäscht. (A. P. 1558554 vom 29/12. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

C. Steffen, Wien, *Zucker*. Tricalciumsaccharat, das in bekannter Weise aus Melasse gefüllt worden ist, wird mit einer Anzahl von Fl. gewaschen, um den Nichtzuckergehalt herabzusetzen, u. filtriert. (E. P. 239895 vom 15/4. 1925, ausg. 15/10. 1925.) KAUSCH.

Penick & Ford, Ltd., Inc., Jowa, übert. von: **Adolph W. H. Lenders** und **John M. Widmer**, Jowa, Delaware, *Traubenzucker*. Stärke wird in W. suspendiert, invertiert, die Lsg. neutralisiert u. das Eiweiß daraus entfernt. (A. P. 1556854 vom 23/5. 1923, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

International Patents Development Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **William B. Newkirk**, Riverside, Illinois, *Dextrosehydrat*, das etwas weniger als die n. Menge an Krystallisationswasser enthält. (A. P. 1559176 vom 16/8. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Robert S. Sherman, Pekin, Illinois, *Stärke*. Getreide wird zerschlagen u. die Stärke wird durch W. von den anderen Bestandteilen getrennt. Es kann vor der Behandlung mit W. eine Entfernung der Keime stattfinden. (A. P. 1554301 vom 24/12. 1923, ausg. 22/9. 1925.) KAUSCH.

Distillerie des Deux-Sèvres, Frankreich, *Pektin*. Aus Kartoffeln, Carotten wird Pektin durch Kochen mit angesäuertem W., Filtration u. Auspressen in den erhaltenen vereinigten Fl., die man zunächst bis zur D. 1050—1060 g im Liter eindampft u. dann weiter bis auf 1300 g eindampft, gewonnen. (F. P. 595349 vom 11/6. 1924, ausg. 30/9. 1925.) KAUSCH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

People of the United States, übert. von: **Harry R. Fulton** und **John J. Bowman**, Washington, *Verhütung des Faulens von Früchten und Vegetabilien*. Die Oberfläche der Vegetabilien wird mit einer Alkalihydroxydls. behandelt. (A. P. 1557757 vom 9/7. 1925, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

People of the United States, übert. von: **Harry R. Fulton** und **John J. Bowman**, Washington, *Verhütung des Verfaulens von Früchten und Vegetabilien*. Die Oberfläche der Vegetabilien wird mit der Lsg. eines Li-Salzes einer starken Säure behandelt. (A. P. 1557758 vom 9/7. 1925, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Alexis Troubetzkoy, Italien, *Konservieren von Gemüsen und Suppenkräutern*. Die frischen Stoffe werden einmal gewaschen, getrocknet, sterilisiert u. schließlich pulverisiert. (F. P. 594847 vom 7/3. 1925, ausg. 19/9. 1925.) KAUSCH.

Samuel Brull, Frankreich (Seine), *Einrichtung zum Konservieren verderblicher Substanzen*, welche im wesentlichen aus einem um seine horizontale Axe drehbaren, mit seitlichen zur Einführung der betreffenden Substanzen dienenden Öffnungen versehenen Behälter besteht, der in einem zweiten, mit einer konservierenden Fl.

o. dgl. teilweise angefüllten Behälter derart angeordnet ist, daß die in dem ersten Behälter enthaltenen Substanzen durch Drehung desselben nach Belieben unter oder über die Oberfläche der Fl. gebracht werden können. Die Einrichtung kann auch als Butterkühler Verwendung finden. (F. P. 595722 vom 30/6. 1924, ausg. 8/10. 1925.) OELKER.

F. Dorignac und P. Bergeret, Buenos Aires, *Konservieren organischer Stoffe*, wie Nahrungsmittel, Häute usw. durch Trocknen im Vakuum über CaCl_2 oder dgl. 96 Stunden bei gewöhnlicher Temp. (E. P. 239584 vom 6/6. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KAUSCH.

Charles W. Hooper, Jamaica, N. Y., *Nahrungsmittel* bestehend aus einem Gemisch von fein zerteilter tierischer Leber, vegetabil. Saft u. einem anderen Kohlehydrat-Kindernahrungsmittel. (A. P. 1557053 vom 10/12. 1923, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Quaker Oats Co., Chicago, übert. von: John P. Trickey, Evanston, Ill., *Nahrungsmittel aus Cerealien*. Um das Ranzigwerden von zunächst gekochten u. darauf getrockneten Nahrungsmitteln aus Cerealien zu verhüten, werden die feinen Mehlteilchen, welche nach den Beobachtungen des Erfinders das Ranzigwerden der Nahrungsmittel veranlassen sollen, aus dem Prod. entfernt. (A. P. 1555170 vom 2/2. 1921, ausg. 29/9. 1925.) OELKER.

Benno Lowy, San Francisco, *Teigbereitung*. Man mischt kondensierte Buttermilch (100 Pf.) von hohem Milchsäuregehalt mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (1¼ Pf.) bei 40° u. setzt dann Ammoniumtartrat (¾ Pf.) zu. (A. P. 1559330 vom 18/5. 1925, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

California Walnut Growers Association, Los Angeles, Californien, übert. von: Arthur W. Christie, Berkeley, Californien, *Bleichen von Nüssen* durch Einbringen der Nüsse in eine Lsg., in der freies Cl_2 entwickelt ist, u. sodann in eine SO_2 -Lsg. (A. P. 1558963 vom 30/4. 1925, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Gaston D. Thévenot, New York, *Vegetabilische Milch*. Sojabohnen werden gemahlen, die Schalen entfernt u. dann in eine Lsg. gleicher Teile A. u. W. eingeweicht u. getrocknet bei niedriger Temp.; dann wird die M. gepulvert, Zucker u. Mineralstoff entsprechend der Zus. der Kuhmilch zugesetzt. (A. P. 1556977 vom 8/12. 1923, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Winfield Scott Pierce, Oakland, Calif., *Bereitung von Fruchtsaft*. Man dampft den Saft zusammen mit dem Fruchtbrei bis zur Sirupkonsistenz im Vakuum ein, imprägniert hierauf Zucker mit dem, z. B. aus den Schalen der Früchte (Orangen) gewonnenen äther. Öl, vereinigt diesen Zucker mit dem teilweise eingedampften Fruchtsaft u. führt hierauf das Ganze durch weiteres Eindampfen im Vakuum in den trockenen Zustand über. (A. P. 1556572 vom 24/7. 1924, ausg. 6/10. 1925.) OELKER.

Lloyd F. Hughes, Mingo Junction, Ohio, V. St. A., *Behandlung von Zigaretten-tabak*. Der geschnittene Tabak wird mit einer Lsg. imprägniert, welche 2,7 g Menthol u. 10 cem A. enthält. — Der Rauch des so behandelten Tabaks wirkt kühlend auf die Schleimhäute des Mundes u. greift diese nicht an. (A. P. 1555580 vom 31/7. 1924, ausg. 29/9. 1925.) OELKER.

Robert E. Jones, Longmont, Colorado, *Backpulver* enthaltend CaHPO_4 , NaHCO_3 u. Takadiastase. (A. P. 1558888 vom 14/2. 1925, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Leptien & Wessel, Kiel, *Haltbarmachung von geräucherten Fischen*, dad. gek., daß die, wie üblich, geräucherten u. dann abgekühlten Fische einzeln der Einw. eines dampfförmigen Konservierungs- oder Desinfektionsmittels ausgesetzt u. hierauf verpackt werden. — Als Konservierungsmittel werden z. B. Phenoldämpfe verwendet. — Die Fische bleiben länger als bisher haltbar u. das sogenannte Schmierigwerden derselben wird vermieden. (D. R. P. 420670 Kl. 53 c vom 19/12. 1924, ausg. 29/10. 1925.) OELKER.

Auguste Loubière, Frankreich, *Käse*. Man sät auf dem Käse (Brie, Camembert, Coulomiers u. dgl.) Sporen der *nephrospora Mangini Loubière*, *Scopulariopsis casei Loubière* u. *Fusarium sarcocroûm var. casei Loubière* u. erzielt dadurch eine Veredelung des Käses. (F. P. 595392 vom 17/6. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KAUSCH.

Willibald Gellinek, Slany (Tschechoslowakei) und **Franz Kalina**, s'-Gravenhage, *Konservierung von pflanzlichen Futtermitteln*. Das lufttrockene Ausgangsmaterial (Heu, Klee etc.) wird auf eine Temp. erwärmt, bei welcher in dem Material vorhandene Sporen sich entwickeln können. Hierauf wird das Material einer Vorpressung u. einer Nachpressung unter hohem Druck bei gleichzeitiger Erwärmung unterworfen u. alsdann unter Druck abgekühlt. (Holl. P. 13354 vom 30/5. 1923, ausg. 15/7. 1925.) OELKER.

Georg Schäfer, Schleusingen, Thür., *Butyrometer*, dad. gek., daß zwischen ihm u. der Schützhülle ein luftleerer Raum vorhanden u. die Schützhülle an ihrer Innenseite in bekannter Weise mit einem spiegelnden Belag versehen ist. — Die Einrichtung dient der Ausnutzung der bei der Verbrennung des Caseins, Albumins usw. entstehenden Wärme. (D. R. P. 420529 Kl. 421 vom 26/11. 1924, ausg. 26/10. 1925.) KÜHLING.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

W. Normann, *Wie bewährt sich Aluminium als Baustoff für Fettsäuredestillierblasen?* Vortrag nebst Diskussion. 99,4% ig. Al unterlag bei der Dest. von Fettsäuren u. von Harz mittels nicht überhitztem W.-Dampf starken Korrosionserscheinungen, ähnlich den Anfressungen von Metallen in verd. Säuren. Auch beim Leinölkochen zu Firnis in Aluminiumapp. war das Al schon nach einmaligem Gebrauch durchgefressen. Temp. bei diesen Verss. 300—350°. Vf. glaubt die Erscheinungen auf der „Zinnpest“ analoge Ursachen zurückführen zu dürfen. Aus der Diskussion geht hervor, daß Korrodierung des Al durch Fettsäure auch anderweitig beobachtet wurde. Eine Erklärung dafür fehlt bisher. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 269—71. 1925.) HELLER.

Walter Obst, *Eine Fetthärtung aus dem Jahre 1877*. Hinweis auf die Überführung der Ricinol- in Stearinsäure über Mono-J-stearinsäure durch HASSENKAMP (Dissertation, Freiburg 1877). (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 664. 1925. Altona-Bahrenfeld.) HELLER.

H. M. Burger, *Türkischrotöl*. Darst., Eigenschaften u. Verwendungszwecke. Die aus Ricinusöl hergestellten Prodd. sind am beliebtesten. Für ihre Darst. sind genauere Angaben gemacht. Sulfuriertes Tallöl eignet sich nicht für Druckerzwecke, die aus Tran gewonnenen Prodd. sind dunkel u. übelduftend. (Seifensieder-Ztg. 52. 919—20. 1925.) HELLER.

R. S. Taylor, *Herstellung von Fischöl und Fischmehl*. Kurze Beschreibung der Herst. auf nassem Wege u. durch Extraktion. Die techn. Ausbildung des Gesamtprozesses ist noch sehr unentwickelt. (Amer. Fertilizer. 63. 34—36. 1925.) HELLER.

E. Stiasny und **C. Rieß**, *Über die Herstellung und die Eigenschaften von sulfuriertem Tran und sulfuriertem Klauenöl*. Vff. untersuchen die Beziehungen zwischen der zum Sulfurieren angewandten Menge konz. H₂SO₄ u. den Eigenschaften der sulfurierten Prodd.: Oberhalb einer bestimmten Säuremenge (bei Klauenöl ca. 30% vom Ölgewicht) ändern sich die Eigenschaften der sulf. Prodd. nicht mehr. Die Jodzahl sinkt dabei nicht auf 0, sondern erreicht einen bestimmten Endwert (bei Klauenöl 23). Obwohl diejenigen Anteile der Fette, welche die höchste Jodzahl haben, zuerst angegriffen werden u. auch am meisten Säure aufnehmen, konnte eine Beziehung zwischen der J.-Z. verschiedener Trane u. ihrem Schwefelsäurebindungsvermögen nicht festgestellt werden. Aus mit sulf. Fetten behandeltem Leder läßt sich mit PAc. nur ein Teil des Fettes, mit Aceton, in welchem sich die

sulf. Öle lösen, mehr, aber auch nicht alles Fett extrahieren. Bei der Unters. der sulf. Prodd. wurde eine neue Arbeitsweise angewandt, die auf der Unlöslichkeit der sulf. Anteile in PAe. u. ihrer Löslichkeit in A. beruht.

Unters. des Emulgierungsvermögens der sulf. Prodd. u. der Grenzflächenspannung zwischen verd. wss. Lsgg. derselben u. Mineralöl ergaben, daß die Grenzflächenspannung beim Zusatz steigender Mengen Alkali ein Maximum erreicht, das etwa bei $p_{II} = 7-8$ liegt, in welchem p_{II} -Bereich sich wss. Emulsionen von Mineralöl mit den sulf. Prodd. am beständigsten erwiesen. (Collegium 1925. 498—521. RIESS.)

F. R., *Die Rentabilität der Verarbeitung von gebleichtem Palmöl zu hellen Kernseifen*. Seifensiederisch wichtige Kalkulationsaufstellung. Gebleichtes Palmöl kann Talg vollkommen ersetzen, ist zuweilen sogar vorzuziehen, auch für Toilettegrundseifen. Hinweise auf seine Verwendbarkeit. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 655—56. 1925.)

HELLER.

C. Bergell, *Ranzidität und Fleckenbildung bei Toiletteseifen*. Diese neuerdings besonders häufig gewesenen Erscheinungen konnte Vf. auf die Verwendung minderwertiger Talgsorten zurückführen. Diese Talge waren rein weiß u. hatten 10—20% freie Fettsäure. Bei der Verseifung wurden in der Unterlage durchweg $\frac{1}{4}$ bis zu 1% größtenteils in PAe. unl. Oxysäuren mit SZ, über 300 u. Jodzahlen von 20 bis 30 gefunden. Diese Oxysäuren sind die Ursache des Verderbens der Seife. Sie lassen sich nur durch geeignete Reinigung der Fette beseitigen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 653. 1925.)

HELLER.

C. Bergell, *Garantiert reiner Rindertalg*. (Vgl. vorst. Ref.) (Seifensieder-Ztg. 52. 930—31. 1925.)

HELLER.

Schrauth, *Der Idrapidspalter*. (Vgl. Seifensieder-Ztg. 52. 535; C. 1925. II. 1111.) Polemisch. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 271. 1925.)

HELLER.

L. Müller, *Fettpaltung und helle Seifen*. Gründliche Vorreinigung mit nachfolgender Autoklavierung bei 6 at. sind nötig. Mißfarbig gewordene Fette lassen sich nach Autoklavierung selten bleichen. Schmierseifen lassen sich oft durch Hypochloritlsgg. aufhellen. Im Handel befindliche weiße Cottonfettsäuren geben Seifen unansehnlich graue Farbe. (Seifensieder-Ztg. 52. 909—10. 1925.)

HELLER.

C. Stiepel, *Über Autoklavenverseifung und Autoklavenverfahren*. I. Über Autoklavenverseifung. Mitteilung einer Literaturstelle, aus der hervorgeht, daß schon in den 40er Jahren Autoklavenverseifung prakt. durchgeführt wurde. Hauptnachteil: die mangelnde Beobachtungsmöglichkeit. II. Über den Einfluß höherer Temp. u. höherer Drucke auf wss. Seifen. Übersicht über die Patentliteratur. An Hand einer Tabelle wird gezeigt, daß mit den erwähnten Methoden chem. Veränderungen der Fette bewirkt werden können. (Seifensieder-Ztg. 45. 637—39. 1925. Berlin.)

HELLER.

Anton Lödl, *Die moderne Kerzen- und Wachswarenfabrikation*. Durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Darst. des Fabrikationsganges der Kerzen, ihrer Ausschmückung, des Bleichens von Bienenwachs, der techn. Wachswaren sowie der hierzu nötigen maschinellen Einrichtungen. (Seifensieder-Ztg. 52. 544—47. 567—70, 589—90. 605. 624—25. 1925.)

HELLER.

Karl Braun, *Die Bestimmung des Trübungspunktes von Seifenlösungen*. Vf. schlägt vor, sich auf eine einheitliche Methode zu einigen u. als Konz. eine Lsg. mit 3% an Alkali gebundener Fettsäure anzuwenden. Der zur Best. dienende App. (zu beziehen von Dr. ROB. MUENCKE, G. m. b. H., Berlin N 4 Chausseestr. 8) besteht aus einem Gefäß zur Aufnahme eines Becherglases, das auf einer Seite einen vertikalen Schlitz, auf der gegenüberliegenden einen breiteren, durch einen Steg geteilten besitzt. Der Behälter ist von einem Mantel, der mit h. W. gefüllt werden kann, umgeben. Der Deckel des App. besitzt einen Tubus zur Aufnahme des Thermo-

meters. Der Trübungspunkt ist am Vorbeiziehen von Schlieren am Steg zu erkennen. (Chem.-Ztg. 49. 1012. 1925. Berlin-Wilmersdorf.) JUNG.

E. L. Lederer, *Zur Frage der Normierung und Begriffsbestimmungen für Seifen*. Diese Fragen sind untrennbar mit einwandfreier Analysierung der diesbezüglichen Prodd. verbunden. Insbesondere ist die Probenahme wichtig. Vf. wiederholt kurz in allgemeinverständlicher Form seine auf Grund mathemat. Ableitung gewonnenen Forderungen. (Seifensieder-Ztg. 51. 779—84; C. 1925. I. 790.) (Seifensieder-Ztg. 52. 929—30. 1925. Hamburg.) HELLER.

Dynamit-Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., *Britische Standardbestimmungen für Seifenunterlagen- und Saponifikatroglycerin (B. S. S.)* Krit. Bemerkung zu KELLNER (vgl. S. 791). (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 662. 1925. Hamburg.) HELLER.

Cellulose et Papiers (Société de Recherches et d'Applications), Frankreich, *Extraktion von Ölen und Fetten* durch Behandeln von Samenkörnern mittels kurzer Pressung. (F. P. 594 017 vom 5/5. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KAUSCH.

Daniel Pyzel, Oakland, Calif., V. St. A., *Raffinieren von Ölen*. Das Verf., bei dem Fraktionen mit gewünschten Siedegrenzen aus den Destillationsdämpfen mittels eines Dephlegmators kondensiert werden, durch den eine Kühlfl. strömt, besteht darin, daß ein Teil des so gewonnenen Kondensats weiterhin mittels Dampfes dest. wird, um die leichteren, im Enderzeugnis nicht gewünschten Fraktionen auszuscheiden, u. daß bei dieser weiteren Dest. die in dem vom Dephlegmator kommenden übrigen Teile des Kondensats enthaltene Wärme benutzt wird. — Dies kann z. B. in der Weise geschehen, daß der betreffende Teil des Kondensats, nötigenfalls nach weiterer Herabsetzung seiner Temp., als Kühlmittel für den Dephlegmator Verwendung findet. (D. R. P. 420 087 Kl. 23b vom 1/5. 1924, ausg. 14/10. 1925.) OELKER.

Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin, *Oxydieren von trocknenden Ölen*. Trocknende Öle werden in fein verteiltem Zustand in einer nicht lösenden Fl. oxydiert; man leitet z. B. Luft oder O₂ unter Rühren in ein Gemisch von Leinöl in der dreifachen Menge W.; um ein Abscheiden des Linoxyns zu erleichtern, setzt man dem W. Gummi arabicum usw. zu. (E. P. 238 200 vom 2/7. 1925. Auszug veröff. 30/9. 1925. Prior. vom 11/8. 1924.) FRANZ.

N. V. Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Hyärieren von ungesättigten Ölen, Fetten und Fettsäuren unter Verwendung von Kohle als Träger für den metallischen Katalysator*. — Es wird als Träger für den Katalysator eine von mineral. Bestandteilen nahezu befreite, aktive oder sogen. Entfärbungskohle pflanzlichen Ursprungs verwendet, welche noch die faserige Struktur des pflanzlichen Ausgangsmaterials erkennen läßt. — Diese Kohle vermag eine größere Menge des Katalysators aufzunehmen als Kieselgur u. dgl. (Holl. P. 12 851 vom 14/11. 1921, ausg. 15/4. 1925.) OELKER.

De Nordiske Fabriker, De No. Fa., Oslo, Norwegen, *Polymerisation ungesättigter, hochmolekularer Fettsäuren*. (D. R. P. 421 463 Kl. 23d vom 1/6. 1919, ausg. 12/11. 1925. — C. 1921. IV. 1018.) OELKER.

N. V. Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Regenerieren von zur Reinigung von Fetten und Ölen benutzten Gemengen von Bleicherde und aktiver Kohle*. — Das Gemenge wird zunächst mit einem Fettlösungsm. (Bzn., Bzl., Trichloräthylen etc.) extrahiert, alsdann mit einem Gemisch aus Fettlösungsm. u. W. heftig durchgerührt u. dann der Ruhe überlassen. Hierbei scheiden sich zwei Schichten ab, von denen die untere das W. u. die Bleicherde, die obere die Öl- oder Fettslg. u. die Koble enthält. Man trennt hierauf beide Reinigungsmittel gesondert von

den Fll. u. regeneriert sic durch Glühen. (Holl. P. 12913 vom 27/1. 1923, ausg. 15/4. 1925.) OELKER.

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie m. b. H., Deutschland, *Trennung von Glyceriden aus Fetten u. Ölen mittels geeigneter Lösungsm., die die Trennung eines Teiles der gesätt. oder fast gesätt. Glyceride (wie die Ölsäure enthaltenden) von den anderen wenig gesätt. Glyceriden ermöglichen, wie fl. SO₂.* (F. P. 595250 vom 17/3. 1925, ausg. 29/9. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Gewinnung von zu technischer Verwendung bestimmten Fett aus fetthaltigen Pflanzenschalen.* Die Schalen werden einer bis zur weitgehenden Zerstörung der Zellformen führenden mechan. Zerkleinerung unterworfen, worauf dem so erhaltenen Zerkleinerungsprod. durch Behandeln mit Fettlösungsmitteln die Fettstoffe entzogen werden. — Als Lösungsm. wird vorzugsweise Trichloräthylen verwendet. (Schwz. P. 111359 vom 5/5. 1924, ausg. 1/8. 1925.) OELKER.

Fred D. Williams, Cooperstown, North Dakota, *Kochfettersatz*, bestehend in einem zusammengerührten Gemisch von Honig u. einem Fett, wobei der erstere zuvor bis nahe dem Granulationspunkt abgekühlt u. das Fett bis auf eine Temp. erwärmt ist, daß es sich rühren läßt. (A. P. 1558069 vom 15/2. 1923, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

J. M. Lehmann, Dresden (Erfinder: Kurt Wiemer, Dresden), *Walzenmaschine mit Vorrichtung zum Zerteilen von Masse, z. B. Seife.* (D. R. P. 419674 Kl. 23f vom 17/9. 1924, ausg. 8/10. 1925.) OELKER.

Burhard Zietemann, Offenbach a. M., *Presse zum Pressen von Seifenstücken u. dgl. mit Vorrichtung zum Zu- und Abführen der Preßlinge.* — Die Vorr. ermöglicht das Zuführen des zu pressenden u. das Abführen des gepreßten Stückes mit Hilfe ein- u. desselben Schiebers u. eines mit diesem verbundenen Greifers. (D. R. P. 421176 Kl. 23f vom 29/10. 1924, ausg. 7/11. 1925.) OELKER.

René Lucien Joseph Pierrel, Frankreich, *Seife* bestehend aus mit vegetabil. Spänen versehenem u. verseiftem Gemisch von Fettkörpern u. chem. Basen. (F. P. 594977 vom 12/3. 1925, ausg. 24/9. 1925. Belg. Prior. 26/3. 1924.) KAUSCH.

Victor Graubner, Mähr. Ostrau, Tschechoslowakische Republik, *Herstellung von Fettsäure, Glycerin und Ammonsulfat im ununterbrochenen Arbeitsgang* durch Verseifung von Neutralfett mit NH₃ u. darauf folgende Zers. durch H₂SO₄, dad. gek., daß eine Fett-Ammoniakemulsion im kontinuierlichen Strahl und zerstäubt, oder Fett u. NH₃ — letzteres in Lsg., gasförmig oder verflüssigt — für sich getrennt in eine unter einem gewissen Überdruck stehende größere Menge h. fertiger Ammoniumseife eingetragen wird, wobei gleichzeitig die entsprechende Menge fertiger Seife selbsttätig den App. verläßt. — Die Herst. der Ammonseife kann auch ohne Überdruck u. die Zers. derselben statt durch H₂SO₄ durch SO₂ irgendwelcher Herkunft erfolgen. — Das Verf. zeichnet sich von den bisher üblichen Methoden durch größere Wirtschaftlichkeit u. Einfachheit aus. (D. R. P. 421438 Kl. 23d vom 8/6. 1924, ausg. 12/11. 1925.) OELKER.

Reinhold Körselet, Zittau, *Sauerstoffhaltige Seifenpulver.* Diese werden dadurch erhalten, daß man eine neutrale Seifenpaste innig mit fein gepulvertem KMnO₄ vermischt u. der Mischung so viel calc. Na₂CO₃ zusetzt, daß ein trockenes körniges Pulver entsteht u. letzteres schließlich mit einem Perborat oder einem anderen Persalz vermengt. (A. P. 1555588 vom 9/4. 1924, ausg. 29/9. 1925.) OEL.

Hans Kobald, Bärndorf bei Bruck a. Mur., *Reinigungsmittel.* Das Reinigungsmittel besteht aus getrennten Mengen von wasserlöslichen Carbonaten, Soda, einerseits u. Salmiak andererseits, die erst beim Gebrauch in dosierten Mengen miteinander vermischt werden. (Oe. P. 100712 vom 12/5. 1924, ausg. 10/8. 1925.) FRANZ.

C. Zäch, Goldach, St. Gallen, Schweiz, *Mittel zum Reinigen von verfarbter Wäsche*. Das Mittel besteht aus Natriumhydrosulfit, das zu Tabletten usw. gepreßt ist, zum Gebrauch werden die Tabletten in W. gelöst. (Schwz. P. 108919 vom 26/3. 1924, ausg. 16/2. 1925.) FRANZ.

Arthur Garfield Smith, Oak Park, Illinois, *Desodorisationsmittel*, bestehend aus NaHCO₃, weniger Zinkstearat u. einem Füllmittel. (Can. P. 248504 vom 28/4. 1924, ausg. 7/4. 1925.) KAUSCH.

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

G. Buschmann, *Unsere gegenwärtige Kenntnis von der Flachsröste*. Zusammenfassender Bericht über Vorbehandlung, Warmwasser-, Carbone-, aerobische, Kanal-, Kaltwasser-, Tauröste, chem. Aufschließerf. u. Nachbehandlung. (Journ. Textile Inst. 15. T. 61—74. T. 104—114. 1925.) SÜVERN.

W. von Bergen, *Einfluß des Sonnenlichtes auf Wolle*. Belichtete Wolle quillt beim Behandeln mit verd. Ätzalkalilauge stark an, die Haare krümmen sich in charakterist. Weise. Die belichteten Haare zeigen im polarisierten Licht bei gekreuzten Nicols keine Doppelbrechung mehr. Als Löslichkeitszahl bezeichnet Vf., wieviel % Wolle in 50-facher Flottenmenge bei 2-std. Behandlung in dest. W. auf dem Wasserbade bei 90—95° in Lsg. gegangen ist. Schon auf dem lebenden Tier wird die Wolle durch die Sonne beeinflusst, am stärksten leiden die Rückenhaare. Chemikalien beeinflussen die Sonnenwrkg., Säuren verstärken, Alkalien schwächen ab. Säuren befördern die durch Sonnenwrkg. hervorgerufene Spaltung des Wollmoleküls u. die Oxydation des bei der Spaltung freigewordenen S zu H₂SO₄. Alkalien vermögen die Spaltung des Wollmoleküls nicht zu verhindern, dagegen die Oxydation des S zurückzuhalten u. die gebildete Säure zu neutralisieren. Freigewordene H₂SO₄ bewirkt Verbrennungerscheinungen, die durch Vergilben der Wolle sichtbar werden. Farbstoffe, die im Kern vorwiegend NH₂-Gruppen enthalten, färben belichtete Wollen dunkler, Farbstoffe mit überwiegend sauren Gruppen, besonders SO₃H färben heller, Farbstoffe, in denen saure u. bas. Gruppen sich die Wage halten, färben gleichmäßig. (Melliands Textilber. 6. 745—51. 1925.) SÜVERN.

Heinrich Rosenberg, *Die Verwendung von Asbestine (Talkum) in der Papierindustrie Amerikas*. Der größte Verbrauch ist der für Zeitungsdruckpapiere. Angaben über die zu stellenden Anforderungen u. die Unters. (Wehbl. f. Papierfabr. 56. 1191—94. 1925. Wien.) SÜVERN.

Rudolf Lorenz, *Zur Frage der Harzleimung bei hartem Fabrikationswasser*. (Vgl. S. 270.) Die Frage, wann mit vorherigem, wann mit nachherigem Al₂(SO₄)₃-Zusatz geleimt werden soll, hängt mit den relativen Konz. aller im W. gelösten Salzionen u. -molekeln zusammen. Zu beachten ist die gegenseitige Beeinflussung dieser Härtesalze in ihren Gemischen. Mg-Salze als hauptsächliche Härtebildner lassen sich durch eine vorsichtig bemessene Menge Alkali ausfällen. Hierdurch wird auch die Quellung der Faser gefördert u. die Mahlarbeit des Holländers erleichtert. (Papierfabr. 23. Sonderheft. 129—35.) SÜVERN.

D. R., *Filtrierpapier*. Die nordischen Länder stellen ihre bestarbeitenden Filtrierpapiere durch Schöpfen her u. erzielen das lockere Gefüge durch Frosteinwirkung. Zum Entfernen der Mineralstoffe dient HCl oder HF. Für die Maschinenarbeit sind möglichst nur weiße Baumwollhadern zu verarbeiten. Einzelheiten über die Holländer- und Maschinenarbeit. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 639—41. 1925.) SÜVERN.

R. A. Hastings, *Bereitung von Asphalt für die Dachpappenfabrikation*. Be-

schreibung einer Apparatur mit Gasheizung zur Herst. des Asphalts. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 875. 1925.) ENSZLIN.

H. G. Ingraham, *Die Modernisierung einer Kartonpappfabrik.* (Chem. Metallurg. Engineering 32. 783—86. 1925. Chicago.) LÜDER.

Rudolf Sieber, *Über das wärmetechnische Verhalten des Sulfitzellstoff-Kochprozesses.* (Vgl. Wehbl. f. Papierfabr. 56. 848; C. 1925. II. 1571.) Abschließende Betrachtungen, Ausblicke. Angaben über die Größe der in der Zeiteinheit benötigten Dampfmenge während verschiedener Perioden der Kochung. (Wehbl. f. Papierfabr. 56. 932—35. 1056—59. 1177—83. 1925. Kramfors.) SÜVERN.

Jarl Enckell, *Über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Calciumbisulfid-Lösungen bei Temperaturen bis zu 100° C, nebst einigen hieraus gezogenen Schlüssen von praktischem Interesse.* Es wurde bestimmt, bis zu welchen Temp. verschiedene Kochsäuren bei Atmosphärendruck ohne direkten Verlust an SO₂ erwärmt werden können, u. es wurden die Mengen SO₂ berechnet, die in den verschiedenen Fällen mit den aus dem Kocher beim Einpumpen der Säure u. während des Abgasens wegziehenden Luftmengen entweichen. Vorschläge zur Einschränkung der SO₂-Verluste. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 633—36. 1925. Nach pappers ochträvaru tidskrift för Finland 1925. 93—99.) SÜVERN.

Alfr. Oppé und Kurt Götze, *Längen-Änderungen von Kunstseide und Seide an feuchter Luft.* Es wurde die Veränderung der Länge eines Fadenstücks gemessen in Zimmerluft, trockner u. feuchter Luft. Die mit verschiedenen Kunstseiden u. Naturseide erhaltenen Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Melliands Textilber. 6. 850—54. 1925.) SÜVERN.

H. G. Dahlenvord, *Der Feinbau der Kunstseide als Ursache streifiger Färbungen.* Nur der Aufbau oder die Dispersität der Fasersubstanz ist die Ursache des ungleichen Anfärbens. Selbst weitgehende Verschiedenheit der Viscosität übt auf die spätere Ausfärbbarkeit keinen Einfluß. Die Koagulationsgeschwindigkeit, die bei sonst gleichen Bedingungen von der Reife des Viscose abhängig ist oder auch durch Verdünnen der Fällflüssigkeit hervorgerufen werden kann, beeinflußt das Krystallitgefüge des Fadens verschieden u. gibt zu ungleicher Farbaufnahme Anlaß. Verschiedener Gehalt des Viscose an unveresterter Cellulose führt ebenfalls zu ungleich anfärbbarer Kunstseide. (MELLIANDS Textilber. 6. 739—42. 823 bis 824. 1925.) SÜVERN.

Kurt Götze, *Die Unterscheidung der künstlichen Seiden.* Beim Behandeln von Viscoseseide in der Wärme mit 1%ig. ammoniakal. AgNO₃-Lsg. tritt deutliche Braunfärbung der Faser auf, Cu-Seide bleibt bei dieser Rk. ungefärbt. Die Rk., die auch bei einem vergleichenden Vers. mit NO₂-Seide erhalten wurde, beruht nicht auf dem S-Gehalt der Viscose. NO₂-Seide wird sofort an der Diphenylaminrk. erkannt. Acetatseide erkennt man besten an ihrer Löslichkeit in Aceton u. ihrer geringen Doppelbrechung im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols. (MELLIANDS Textilber. 6. 769—70. 1925. Krefeld.) SÜVERN.

E. Belani, *Reinwasserbeschaffung für die Kunstseidenindustrie.* Das offene Schröterfilter ist beschrieben. (Vgl. S. 270.) (Kunstseide 7. 233—36. 1925.) SÜVERN.

J. Duclaux, *Über die Beständigkeit von Nitrocellulose.* Es wird untersucht, ob außer der chem. Zus. auch der physikal. Aufbau (ultramkr. Struktur) einen Einfluß auf die Beständigkeit von Nitrocellulose hat. — Es wurden aus dem gleichen Ausgangsmaterial verschiedene Proben hergestellt, indem z. B. in verschiedenen Lösungsm. gel. u. das Lösungsm. wieder vertrieben wurde, oder durch verschiedene Art der Trocknung. Diese chem. vollkommen ident. Proben zeigten eine ganz verschiedene Stabilität, die durch den Gewichtsverlust u. die Änderung der Viscosität beim Erhitzen auf 100—110° gemessen wurde. Die Werte variierten bis 1:6.

Auch die D. der einzelnen Blättchen variierte um 10%. — Ist der physikal. Zustand konstant, dann ist es auch die Stabilität. Dies wird erreicht durch Lösen der Nitrocellulose in einem homogenen wenig flüchtigen Lösungsm. wie *i-Butylformiat* oder *Oxymentylen*. (Rev. gén. des Colloides 3. 257—63. 1925.) LASCH.

A. Simon, *Über Linoleum und Triolin*. *Mechan. u. chem. Unters.* über Linoleum u. das unter dem Namen *Triolin* im Handel befindliche Prod., ein Gemisch von Nitrocellulose mit einem Gelatinierungsmittel (beispielsweise Trikresylphosphat) u. Kork, Torf oder Sägemehl. Linoleum erwies sich als elast., sein Abnutzungsgrad ist um etwa 20% geringer, es brennt nach Wegnahme der offenen Flamme nicht weiter. Triolin ist hoch wärmeempfindlich u. brennbar, wobei Mengen von N-Oxyden, CO u. HCN entwickelt werden. Auch bei Zimmertemp. gibt Triolin N-Oxyde an die Luft ab. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 272—75. 1925. Stuttgart, Techn. Hochsch.) HELLER.

Douglas Arthur Clibbens und **Arthur Geake**, *Die chemische Analyse der Baumwolle. II. Die Bestimmung der Kupferzahl*. Die verschiedenen Methoden werden besprochen. Die von BRAIDY, KÖHLER u. MARQUEYROL, die statt der FEHLINGSchen Lsg. eine durch Na₂CO₃ u. NaHCO₃ alkal. gemachte CuSO₄-Lsg. verwendet, gibt die zuverlässigsten Resultate. Sie gibt niedrige, konstante Zahlen für reine Baumwollcellulose u. ist empfindlich für geringe Änderungen der Cellulose durch Säuren oder Oxydationsmittel. (Journ. Textile Inst. 15. T. 27—38. 1925.) SÜ.

Robert George Fargher und **Lucy Higginbotham**, *Die chemische Analyse von Baumwolle. Mikroanalytische Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Wachse, besonders Baumwollwachse*. Es werden Methoden beschrieben zur Best. der Säure-, Verseifungs-, Acetyl- u. J-Zahl sowie des Unverseifbaren, die mit 0,1—0,2 g Substanz ausführbar sind. Es genügt die Extraktion von 100—300 g Rohbaumwolle, geschlichteten Garns oder Gewebes oder von 400—500 g gebleichten Stoffes zur vollkommenen Charakterisierung des vorhandenen Fettes oder Wachses. (Journ. Textile Inst. 15. T. 75—80. 1925.) SÜVERN.

Arthur Geake, *Die chemische Analyse von Baumwolle. Der Phosphorgehalt von Baumwolle*. Eine schnell ausführbare sedimetr. Methode zur P-Best. ist beschrieben, die mit 0,1 g Substanz zuverlässige Ergebnisse liefert. Aegypt. Baumwolle enthält stets etwa doppelt soviel P als amerikan. Baumwolle aus dem Ballen hat ungleichmäßigen P-Gehalt, nach dem Kardieren ist der Geh. gleichmäßig. Besonders die kurzen Haare haben hohen Gehalt an P. (Journ. Textile Inst. 15. T. 81—93. 1925.) SÜVERN.

Bert Pusey Ridge, *Die chemische Analyse von Baumwolle. Die Bestimmung des Stickstoffs in Baumwolle*. Methoden zur genauen Best. d. N. nach Kjeldahl werden beschrieben. Der N-Gehalt roher Baumwollen schwankt nicht so stark wie der Gehalt an P. Egypt. Baumwollen enthalten mehr N als amerikan., der N-Gehalt ist verschiedenes bei unreifer u. reifer Baumwolle. Durch Bleichen sinkt der N-Gehalt, schwaches Kochen mit Alkali ändert ihn nicht wesentlich. Zur Kontrolle des Bleichens ist die N-Best. von geringem Wert. (Journ. Textile Inst. 15. T. 94—103. 1925.) SÜVERN.

Jovanovits, *Über Textilschäden und deren Ursachen*. Die meisten Schadenfälle lassen sich in 3 Gruppen einordnen: 1. Chem. Angriff des Faserstoffs, der bei der Vorbereitung, der Zwischenbehandlung oder nach Fertigstellung des Textilerzeugnisses entstanden sein kann, 2. Verunreinigungen in oder auf der Faser, 3. Verändertes physikal., zum Teil auch chem. Verh., welches durch 1 oder 2 bedingt sein kann. Ein Untersuchungsschema für *Baumwolle* u. *Wolle* wird mitgeteilt. (MÉLLIANDS Textilber. 6. 831—37. 1925. St. Gallen.) SÜVERN.

E. Ristenpart, *Über den Nachweis von Oxycellulose auf gefärbter Baumwolle*. FEHLINGSche Lsg. wird von Baumwolle, Farbstoff u. Oxycellulose reduziert. Die

Red. allein beweist noch nicht die Ggw. von Oxycellulose, sondern nur der Grad der Red. Zu seiner Best. ist stets ein blinder Vers. mit einem oxycellulosefreien Muster gleicher Färbungsart anzustellen. (MÉLIANDS Textilber. 6. 830. 1925. Chemnitz.) SÜVERN.

Percy Waentig, Dresden, übert. von: **Richard Ziegenbalg**, Dresden, *Behandeln von Pflanzenfasern*. Die angefeuchteten Fasern werden mit einem Gemisch von Cl_2 u. einem inerten Gas behandelt u. digeriert mit den sauren Prodd. der Chlorierung, nochmals mit Cl_2 behandelt, mit W. u. einer Alkalilsg. gewaschen. (Can. P. 247394 vom 12/6. 1924, ausg. 3/3. 1925.) KAUSCH.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Schützen der tierischen Faser gegen die schädigende Wirkung von alkalischen Flüssigkeiten*. Man setzt den alkal. Bädern die Einwirkungsprodd. von Schwefel auf Phenole, Chlorphenole zu. (E. P. 238857 vom 2/7. 1925, Auszug veröff. 14/10. 1925. Prior. 21/8. 1924.) FRANZ.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrikationselskab, Oslo, *Masse zum Imprägnieren von Geweben*. Man erwärmt ein ungesättigtes Öl mit Schwefel u. einem Bitumen oder dem bei der Dest. von Rohpetroleum erhältlichen Asphalt enthaltenen Pech. (E. P. 239500 vom 15/8. 1925, Auszug veröff. 28/10. 1925. Prior. 2/9. 1924.) FRANZ.

Compagnie Générale des Industries Textiles und **E. C. Duhamel**, Roubaix, Nordfrankreich, *Waschen von Wolle*. Die bei dem Verf. des Hauptpatentes erhaltenen Waschfl. werden wieder brauchbar gemacht, indem man einen elektr. Strom so lange durch die Fl. leitet, bis die Fl. schlecht leitet, oder man erzeugt auf der Fl. einen Schaum, der die Fettstoffe aufnimmt u. entfernt werden kann oder man filtriert die Fl. durch die Wolle, bevor die Wolle in das erste Reinigungsbad kommt. (E. P. 234055 vom 2/3. 1925, Auszug veröff. 8/7. 1925. Prior. 13/5. 1924. Zus. zu E. P. 221521; C. 1925. I. 796.) FRANZ.

S. A. Ogden, Los Angeles, Californ., *Bleichen tierischer Fasern* mit H_2SO_4 , bei gewöhnlichem Druck u. zwischen $30-70^\circ$. Die Konz. der Säure ist so zu wählen, daß die Faser (Wolle) nicht angegriffen wird. (E. P. 239553 vom 10/3. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KAUSCH.

Process Engineers Inc., New York, übert. von: **Judson A. de Cew**, Mount Vernon, N. Y., *Leimen von Cellulosefasern*. Die Fällung des Harzes wird beim Leimen des Papiers solange hingezögert, bis letzteres die Jordan-Maschine verlassen hat. (A. P. 1558845 vom 7/6. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Process Engineers Inc., New York, übert. von: **Judson A. de Cew**, New York, *Papierleimung*. Man behandelt den Papierstoff mit Harzemulsionen u. kolloidalem $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. setzt nach der Koagulation der Emulsionen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zu. (A. P. 1558846 vom 11/4. 1923, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Heinrich Bechhold und **Hans Karplus**, Frankfurt a. M., *Regenerierung der Schwefelsäureablaugen der Pergamentpapierfabrikation*, 1. dad. gek., daß man die Ablaugen zunächst auf die für den Pergamentierprozeß nötige Konzentration einengt u. anschließend mit festen adsorbierenden Stoffen, insbesondere mit SiO_2 oder Silicaten als Adsorbentien behandelt. — 2. dad. gek., daß man an Stelle der Einengung der Ablaugen nur eine Erhitzung derselben der Adsorptionsbehandlung vorangehen läßt. (D. R. P. 418831 Kl. 55f vom 10/7. 1924, ausg. 8/10. 1925.) OEL.

Emil Kellner, Kalamazoo, Michigan, *Entfernen von Druckerschwärze aus Papier*. Man verarbeitet das Papier in w. W. zu einem Brei u. erhitzt diesen nach Zusatz von calc. Na_2CO_3 auf 90° , gibt CaCl_2 u. S hinzu, erhitzt die M. nochmals u. wäscht sie alsdann aus. — Aus gewachstem Papier kann auf dieselbe Weise das Wachs entfernt werden. (A. P. 1555674 vom 22/8. 1924, ausg. 29/9. 1925.) OEL.

Paul Dumas, Frankreich, *Gefürbte Papiere*. Um bunten Papieren nach dem Druck das Aussehen alter rissiger Anstriche zu geben, wird die bedruckte Fläche geleimt u. lackiert u. sodann mit einer Kautschukstreichvorr. behandelt. (F. P. 594926 vom 10/3. 1925, ausg. 23/9. 1925.) KAUSCH.

A. C. Dodman, Summit, N. J., *Tapeten*. Während der Herst. von Papier werden der Papiermasse Farbstoffe oder andere Teilchen (Al) mit einem Träger oder Dextrin, Glucose, Zucker, Gummi arabicum oder einem anderen in W. l. Klebstoff in Pulverform einverleibt. (E. P. 239879 vom 12/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 13/9. 1924.) KAUSCH.

A. C. Dodman, Summit, N. J., *Tapeten*. Papierstoff wird, während er sich in der Papiermaschine befindet, Al in fein verteilter Form einverleibt. (E. P. 239880 vom 12/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 13/9. 1924.) KAUSCH.

Alessandro Ajmar, Mailand, *Herstellung einer Masse zum Überziehen von Papier für Zwecke des Buch-, Steindrucks u. dgl.* (D. R. P. 420832 Kl. 55f vom 15/12. 1922, ausg. 31/10. 1925. — C. 1925. I. 1034.) OELKER.

F. H. Clark, London, *Dachpappe*. Man tränkt einen aus Lumpenfasern hergestellten Filz mit einer kochenden Mischung von 75% Bitumen u. 25% Pech, entfernt den Überschuß der aufgetragenen Mischung durch Abstreifen u. überzieht mit einer Mischung von 60% Bitumen, 15% Ocker u. 25% eines Lösungsm. (E. P. 237499 vom 31/12. 1924, ausg. 21/8. 1925.) FRANZ.

Armand Jean de Montby und Henry de Montby, Frankreich, *Papierstoff aus Seelgen*. Man trocknet die Algen, wäscht sie in einem Bad aus H₂SO₄, HCl u. weichem W., behandelt sie dann in einem rotierenden Wäscher oder Autoklaven mit einer Lsg. von NaOH u. Quillajarinde in weichem W. unter Einführung von Dampf bei 3—4 Atm. 8—10 Stdn. Dann werden die Algen gepreßt, gewaschen mit weichem W., mit Cl₂ behandelt u. gesäuert. (F. P. 595394 vom 17/6. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KAUSCH.

Torbjörn Nils Magnus Molin, Fredriksstad, Norwegen, *Verfahren und Einrichtung, um aus Zellstoff, Torfmasse und ähnlichen Massen in einem bestimmten Arbeitsvorgang eine Flüssigkeit von hohem spezifischen Gewicht oder niedriger Temperatur mittels einer Flüssigkeit von niedrigem spezifischem Gewicht bzw. hoher Temperatur auszutreiben oder die Masse zu erwärmen*, die von einem Vorratsbehälter in den unteren Teil eines anderen mit gelochtem Innenboden versehenen Diffusionsbehälters hineingedrückt wird, dad. gek., daß in dem Diffusionsbehälter die M. nach oben steigt u. hier von der spezif. schweren Fl. befreit u. weggeleitet wird, während die leichte bzw. eine hohe Temp. habende Fl. durch den Diffusionsbehälter von oben nach unten in einer der aufsteigenden M. entgegengesetzten Richtung gedrückt oder laufen gelassen wird, wodurch die mit der M. hineingekommene spezif. schwere bzw. eine niedrigere Temp. habende Fl. sowie evtl. mitgerissene feste Teile durch den gelochten Innenboden aus dem Diffusionsbehälter austreten. — Das Verf. kann z. B. verwendet werden zur Entfernung der die gel. Holzsubstanz enthaltenden Lauge aus der Kochermasse bei der Darst. von Natron- oder Sulfitzellstoff, oder für die Erwärmung von Zellstoffmasse mit einem Wassergehalt von etwa 88—99%, die später einer Wasserpressung unterworfen werden soll, um die letztere zu erleichtern, oder auch für die Erwärmung von wasserhaltigem Torf zwecks Erleichterung der Wasserabscheidung bei der Auspressung. (D. R. P. 416600 Kl. 55b vom 1/8. 1923, ausg. 22/7. 1925. Norw. Prior. 9/8. 1922.) OELKER.

Johann Moritz Schmidt, Hertenstein, Schweiz, *Cellulose aus pflanzlichen Stoffen*. Torf o. dgl. wird zwecks Lockerung der Fasern mit Hitze oder Frostkälte behandelt, ganz oder teilweise von den kolloiden Bestandteilen befreit u. mehrere Male abwechselnd alkal. u. chlorierenden Bädern unter heftigem Umrühren aus-

gesetzt, bis Papier- oder Pappenstoff oder Cellulose erhalten wird. (Can. P. 247077 vom 29/12. 1923, ausg. 24/2. 1925.) KAUSCH.

Courtaulds, Ltd. und E. van Weyenbergh, London, *Alkalicellulose*. Man taucht Cellulose in eine mehr als 50%ig. Alkalilauge u. läßt die Temp. nicht unter 40° sinken, der Alkaliüberschuß wird dann bei erhöhter Temp. entfernt, während des Eintauchens u. des Abpressens der Alkalilauge ist eine Berührung der Cellulose mit der Luft nach Möglichkeit zu vermeiden; die erhaltene Alkalicellulose enthält 30—35% Ätzkali, sie eignet sich besonders zur Herst. von Celluloseäthern. (E. P. 237685 vom 30/5. 1924, ausg. 21/8. 1925.) FRANZ.

Robert Karlberg, Norrköping, Schweden, *Verwertung des Kondensats des Heizdampfes von mittelbar beheizten Sulfitcellulosekochen*, 1. dad. gek., daß das Kondensat der Behandlung mit Braunstein unterworfen wird, um in dem Kondensat etwa befindliche Kochsäure zu oxydieren u. zu neutralisieren. — 2. dad. gek., daß nach der Behandlung mit Braunstein zwecks vollständiger Neutralisation eine Nachbehandlung mit NaOH, Na₂CO₃ oder ähnlichen Mitteln erfolgt. — Zwecks Vermeidung von Wärmeverlusten befindet sich das Kondensat während der chem. Behandlung in einem geschlossenen Behälter unter Druck, ehe seine Wärme nutzbar gemacht wird. (D. R. P. 420830 Kl. 55b vom 19/11. 1924, ausg. 31/10. 1925. Schwed. Prior. 27/11. 1923.) OELKER.

A. Romahn, Berlin-Steglitz, *Celluloidartige Massen*. Man knetet einen Celluloseester oder -äther, z. B. Nitrocellulose, mit einem flüchtigen Lösungsm., A., u. einem nichtflüchtigen Gelatinierungsmittel, Acetanilid, u. verarbeitet die Mischung bei einer Temp., bei welcher das flüchtige Lösungsm. rasch verdampft. (E. P. 238253 vom 10/8. 1925, Auszug veröff. 30/9. 1925. Prior. 9/8. 1924.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Otto Leuchs und Emil Hubert**, Elberfeld, *Kunstseide*. Alle mit Fällfl. in Berührung kommenden Teile der Apparatur werden von angesammelter Luft befreit. (A. P. 1558375 vom 4/5. 1925, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

W. P. Dreaper, London, *Kunstseide*. Man erzeugt Viscosefäden von 5 oder weniger Denier unter Anwendung eines verhältnismäßig verd. sauren Salzbad, das 4—10% eines Zn-Salzes (ZnSO₄) enthält. (E. P. 239254 vom 2/5. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KAUSCH.

H. Hawlik, Berlin, *Kunstseide, Filme usw.* Man setzt zu den Viscosefällbädern Cd-Verbb. zu, so daß Fäden usw. von erhöhtem Glanz u. gesteigerter Festigkeit entstehen. (E. P. 240487 vom 28/9. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 27/9. 1924.) KAUSCH.

Fabrique de Soie Artificielle de Tubize, Soc. anon., Brüssel, übert. von: **Isidore Octave Emile Lams**, Tubize, Belgien, *Viscoseseidefäden*. Als Fällbad dient eine wss. Lsg., die 13—15% Ammoniumformiat u. 13—18% Natriumformiat enthält. Die koagulierten Fäden werden dünn ausgezogen. (A. P. 1558265 vom 18/1. 1923, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Courtaulds Ltd., London und **H. D. Gardner**, Washington, *Kunstfäden*. Eine Lsg. von Celluloseester (außer Viscose) in einem mit W. mischbarem Lösungsm. wird in ein wss. Fällbad eingepreßt, wobei eine längere Dauer des Eintauchens der Fäden angewendet wird, als nötig ist zur Herst. glänzender Fäden. (E. P. 239622 vom 20/6. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KAUSCH.

Wolf & Co., Walsrode, **Emil Czapek und Richard Weingand**, Bomlitz, Deutschland, *Herstellung von Folien aus Lösungen von Celluloseverbindungen, Gelatine usw.* Man verwendet eine Gießunterlage, die teilweise in das Fällbad eintaucht, die Gießunterlage wird vor dem Aufbringen der Lsgg. mit dem Fällmittel benetzt, die gebildete Folie, z. B. Viscose, läßt sich leicht von der Gießunterlage entfernen u. kann dann freihängend durch die Fällbäder weiterbewegt werden;

das Abnehmen des koagulierten Bandes erfolgt vorteilhaft unterhalb des Fällbadspiegels. (Schwz. P. 109894 vom 5/5. 1924, ausg. 1/5. 1925.) FRANZ.

Adolf Kämpf, Premnitz, *Schützen von auf Spulen aufgespulter Kunstseide, künstlichem Roßhaar, künstlichen Bändchen u. dgl. bei ihrer Nachbehandlung.* Vor Beginn der Nachbehandlung werden elast. Flachringe auf die Spulen aufgebracht u. an beide Enden des Arbeitsgutes angelegt. (Schwz. P. 111758 vom 15/11. 1924, ausg. 1/9. 1925. D. Prior. 3/7. 1924.) KAUSCH.

Wolff & Co., Walsrode, **Emil Czapek** und **Richard Weingand**, Bomlitz, *Erzeugung von unlöslichen Niederschlägen in Folien bezw. Gebilden von Cellulose, Nitrocellulose, Gelatine u. dgl.* (D. R. P. 421115 Kl. 22g vom 17/6. 1922; ausg. 6/11. 1925. — C. 1925. I. 928.) SCHALL.

Ketoid Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **D. A. Nightingale**, Ambler, Pennsylvania, V. St. A., *Celluloseacetat.* Man behandelt Cellulose oder Hydrocellulose mit *Keten* in An- oder Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln, wie Bzl., Bzn., Eg. oder Acetanhydrid, die man zum Anfeuchten der Cellulose vor dem Zusatz des Ketens verwendet; der Mischung kann man geringe Mengen katalyt. wirkender Stoffe, wie ZnCl₂, Chlorsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, H₂SO₄, zusetzen. (E. P. 237591 vom 11/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 22/7. 1924.) FRZ.

Pathé Cinéma, Anciens Etablissement Pathé Frères, Paris, *Plastische Massen aus Celluloseacetat.* Zum Gelatinieren u. Feuersichermachen von Celluloseacetat verwendet man ein Gemisch von Triphenylphosphat u. Trikresylphosphat; das Trikresylphosphat kann durch andere Gelatinierungsmittel, wie Dichlorhydrin, Dikresylin usw. ersetzt werden. (E. P. 237900 vom 22/7. 1925, Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 4/8. 1924.) FRANZ.

Charles H. Dasher, East Orange, New Jersey, V. St. A., *Durchscheinende Filme.* Man vermischt Viscose mit einer aus Viscose regenerierten Cellulose; man füllt die Cellulose aus einer verd. Viscoselsg. u. vermischt nach dem Waschen u. Filtrieren mit Viscose, die Mischung eignet sich besonders zur Herst. von *Flaschenkapseln, Kunstleder* usw. (A. P. 1552422 vom 8/6. 1923, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, V. St. A., *Celluloseesterlösungen und -lacke.* Als Lösungsm. verwendet man die Mono- oder Dialkyläther des *Athylenglykols*, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Allyl-, i-Butyläther; den Lsgg. kann man andere leicht- u. schwerflüchtige Lösungsm. zusetzen. (E. P. 238485 vom 3/4. 1925, ausg. 4/9. 1925.) FRANZ.

Lobositzer Akt.-Ges. zur Erzeugung vegetabilischer Öle und **G. Dubsky**, Lobositz, Tschechoslowakei, *Linoleum.* Man erhitzt ein trocknendes Öl unter Einblasen von Luft, bis es gelatinös wird, das viscose Öl wird dann mit den üblichen Füllstoffen vermischt u. mit Luft oder O₂ unter Rühren erhitzt, die erhaltene Mischung wird dann aufgewalzt. (E. P. 235590 vom 12/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 16/6. 1924.) FRANZ.

Hans Jaruschka, Wien, *Herstellung eines dem Linoleum ähnlichen Belagmaterials.* Pappe wird mit einer Mischung aus Hartharzen, Kopal, Leinöl oder einem anderen trocknenden Öl u. Trockenmitteln u. ZnO oder einer anderen Zinkseife bildenden Zinkverb. imprägniert; der Mischung kann man auch andere Harze, Kunstharze, Montanwachs, Paraffin, zusetzen; man erhält einen weißen Belagstoff, der in beliebiger Weise gefärbt werden kann. (Oe. P. 100705 vom 16/2. 1924, ausg. 10/8. 1925.) FRANZ.

C. E. Simpson, Manchester, England, *Schwoedischlederersatz.* Ein Gewebe, das auf der einen Seite geraut ist, wird auf der glatten Seite mit Kautschuk überzogen. (E. P. 238588 vom 24/4. 1924, ausg. 11/9. 1925.) FRANZ.

Internationale Galalith-Ges. Hoff & Co., Harburg a. E., (Erfinder: **Amandus Bartels** und **Georg Eberhardt**), *Verfahren zur Aufarbeitung von Casein- und anderen*

Protein-Formaldehydverbindungen, dad. gek., 1. daß man die betreffenden Formaldehydverb., z. B. Abfälle von Caseinkunsthorn, zweckmäßig im zerkleinerten Zustande in Ggw. von W. mit Formaldehyd bindenden Stoffen behandelt, die stärker wie Protein mit Formaldehyd reagieren u. diesen binden u. deren Formaldehydverb. keine oder keine beachtliche härtende Wrkg. auf Proteinstoffe besitzen; 2. daß die Formaldehydverb. von Casein u. sonstigen Proteinstoffen zunächst mit verd. Lsgg. von Proteinlösungsm. (Alkalien, Säuren) u. dann mit den Formaldehyd bindenden Stoffen behandelt werden; als Formaldehyd bindendes Mittel werden schweflige Säure Salze, insbesondere Bisulfit verwendet. — Das so erhaltene Casein kann wieder auf Caseinmassen verarbeitet u. von neuem mit Formaldehyd gehärtet werden. (D. R. P. 419536 Kl. 39b vom 23/10. 1923, ausg. 3/10. 1925.) FRANZ.

Adolf Messmer, San Francisco, *Casein*. Käsequark wird von der Molke getrennt u. auf ersteren ein Strom kalten W. unter Druck zur Einw. gebracht, das W. vom Käsequark abfließen gelassen u. letzterer sodann unter Zusatz von Waschwasser zentrifugiert. (A. P. 1557181 vom 26/5. 1923, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Société Anonyme l'Oyonnaxienne, Fabrique des Matières Plastiques, Oyonnax, Ain, Frankreich, *Plastische Massen*. Man vereinigt Caseinschichten mit Schichten aus Celluloid, Celluloseacetat, Nitrocellulose, Celluloseäthern, Cellulose-xanthogenat, indem man auf die sich berührenden Flächen ein Lösungsm. für die Celluloseverb. aufbringt u. die übereinander gelegten Schichten in der Wärme einem hohen Druck aussetzt; durch Färben oder Mustern der eingelagerten Celluloidschicht können gemusterte Gegenstände hergestellt werden, die so erhaltenen Gegenstände sind widerstandsfähiger als Caseinmassen. (E. P. 235350 vom 28/4. 1921, ausg. 9/7. 1925.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Carl G. Schwalbe und **Rudolf Schepp**, *Die Umwandlung verholzter Pflanzmaterie in Kohle*. III. *Zuckerbildung als Zwischenstufe der Verkohlung*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 881; C. 1924. II. 260.) Die verkohlende Wrkg. der MgCl₂-Lsg. auf Holzzellstoff war auf die verzuckernde, dann aber auch den Zucker in Huminsäuren überführende Wrkg. von abgespaltenem HCl (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1354; C. 1925. II. 1019) bezogen worden. In der Natur könnte die Wrkg. durch organ. Säuren ausgeübt werden. Es gelang in der Tat beim Erhitzen von *Holzzellstoff* mit Lsg. von *Oxalsäure* auf 170° die B. von *Zucker* (als Phenylhydrazon isoliert) nachzuweisen, andererseits durch längeres Erhitzen von Traubenzuckerlsg. mit Oxalsäure auf 130° *Huminsäure* zu erhalten, die ihrerseits durch Erhitzen mit 35%ig. MgCl₂-Lsg. auf 180° eine kohleartige Substanz lieferte. Diese glich vollständig der in der 1. Abhandlung beschriebenen. Das Fehlen der Löslichkeit in NaOH sowie von größeren Mengen in Bzl. oder A. + Bzl. 1. Stoffe rechtfertigt den Schluß, daß Holzzellstoff allein nicht zur B. von Kohle befähigt sei. Hieran sind nach Meinung der Vff. sowohl *Lignin* als auch *Cellulose* beteiligt. Es wurde nun *Fichtenholz* mit 1%ig. Oxalsäurelsg. 6 Stdn. auf 180° erhitzt, dann nach Zugabe von MgCl₂ bis zur Konz. von ca. 35% noch 8 (bzw. 100) Stdn. Es wurden so ca. 50% Ausbeute an kohleartiger M. mit folgenden Konstanten erhalten (1. Wert nach 8 Stdn., 2. Wert nach 100 Stdn.): C 62,2 (71), H 4 (3,8), in Bzl. 1. 3,4 (5,6), in A. + Bzl. 1. 11,3 (12,2), in konz. Na₂CO₃-Lsg. 1. 4,9 (2,2), Koksausbeute 46,4 (47,1)%. Die nicht völlige Identität dieses Prod. mit natürlicher Kohle kann, abgesehen von ungenügender Zeit der Verss., auch in abweichender Zus. des als Ausgangsmaterial dienenden Holzes, besonders im Harz-Fettgehalt ihren Grund haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2500—02. 1925. Eberswalde, Vers.-Stat. f. Holz- u. Zellstoffchemie.) SPIEGEL.

Erich Stach, *Sporen und sporennähnliche Gebilde in der Kohle*. Die in den

Kohlen vorhandenen linsenförmigen Gebilde, sind nicht immer zersetzte Sporen. Sie bestehen meist aus anorgan. Substanz wie CaCO_3 u. ähnlich. PORONÍČ führt diese Bildungen auf Gerinnungen zurück. Vf. konnte nun diese Struktur auch in der Humuskohle nachweisen. (Glückauf 61. 1529—32. 1925. Berlin, Geolog. Landesanstalt.)

ENSZLIN.

H. M. Spiers, *Neuzeitliche Teerdestillationsanlagen und -Verfahren.* (Chem. Age 13. 544—46. 1925.)

JUNG.

H. Mohorčič, *Über das Vorkommen von Jod im Wassergas.* (Vgl. S. 799.) Die roten Dämpfe waren J-haltige Cl-Verbb. des Cu u. Zn. In Ausblütungen an einem Kupfertrockenschrank konnte J nachgewiesen werden, so daß das Wassergas als Quelle des J einwandfrei festgestellt ist u. das J nicht aus der HCl stammte. (Chem.-Ztg. 49. 1005. 1925.)

JUNG.

James Calhoun, *Sprengkörper zum Erschießen von Ölquellen, einst und jetzt.* Besprechung der Vorteile u. Nachteile der Sprengung nach verschiedenen Methoden u. Beschreibung einer elektr. Zeitbombe u. ihrer Anwendung. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 732—35. 1925.)

ENSZLIN.

A. Mailhe, *Neuer Bleichprozeß für Cracköle und katalytisch hergestellte Öle.* Als Entfärbungsmittel diente SnCl_2 , das man dem gelblichen Öle zusetzt u. ca. 1 Stde. lang erhitzt. Das Öl färbt sich hierbei grün, beim Abkühlen trennt sich das Öl vom SnCl_2 u. kann dekantiert werden. Nach einer Waschung mit Na_2CO_3 wird es durch Dest. rektifiziert. Das nunmehr erhaltene Öl ist u. bleibt auch farblos. Der Rückstand ist eine gelbe Fl., die in der Hauptsache Diolefine enthält. — Durch Zusatz von etwas HCl ist das SnCl_2 stets zu regenerieren. Die Methode ist auch auf viele andere Öle anwendbar. Andere Schwermetallchloride wirken zwar auch doch bei weitem nicht so gut wie SnCl_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 668—69. 1925.)

HAASE.

A. Kinsel, *Wiedergewinnung des Natriumplumbits in der Ölindustrie.* NaHPbO_2 wird in der Ölindustrie zur Entfernung der Schwefelverbb. aus den Leichtölen verwendet. Vf. hat nun ein Verf. ausgearbeitet, bei dem 90% des angewandten Pb wieder gewonnen werden. Das verbrauchte PbS wird dabei mit H_2SO_4 zu PbSO_4 umgesetzt u. letzteres wieder mit NaOH zu NaHPbO_2 . (Chem. Metallurg. Engineering 32. 873—74. 1925.)

ENSZLIN.

Myron J. Burkhard, *Rühren und Mischen bei der Raffination des Petroleum.* Beschreibung einer Anlage, bei der die Behandlung des Rohöls mit H_2SO_4 u. NaOH in kontinuierlichem Betrieb durchgeführt wird. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 860—61. 1925.)

ENSZLIN.

Er. Toporescu, *Über die Cracking von Ozokerit.* Die Cracking von Ozokerit mit Hilfe von AlCl_3 als Katalysator wurde versucht. Zum Vers. dienten je 500 g Wachs u. 5, 15, 25% AlCl_3 . Die Erhitzung erfolgte in einem Autoklaven mit Rührwerk. Die besten Resultate konnten bei Anwendung von 15% AlCl_3 erzielt werden. Die Destillationstemp. betrug 122° , von 500 g Wachs wurden ca. 150 g Benzin, 25 g Öl u. 75 g Rückstand erhalten. Bei Anwendung von 5% bzw. 25% AlCl_3 wurde wesentlich weniger erhalten. Die Dest. beginnt schon bei 34° u. es ist deshalb schwierig, die flüchtigsten Bestandteile zu kondensieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 669—71. 1925.)

HAASE.

H. Winkelmann, *Welchen Bedingungen müssen Transformatoren- und Schalteröle entsprechen?* Die vom Verein Deutscher Elektrotechniker u. von der Vereinigung der Elektrizitätswerke aufgestellten Normen. Insbesondere ist besprochen die Bedeutung u. Best. der Verteerungszahl sowie der dielektr. Festigkeit. (Ölmarkt 7. Nr. 44. 1—2. 1925.)

HELLER.

v. d. Heyden und Typke, *Raffinationsversuche auf Verteerungszahl an einem amerikanischen Spindelöledestillat.* Vf. geben in der Einleitung eine Übersicht über

die Raffination. Besonders wird die Raffination der *Transformatoröle* u. die verschiedenen Prüfungsmethoden besprochen. Es wird darauf hingewiesen, daß die Raffination auf Verteerungszahl der Raffination auf andere Prüfungsmethoden gegenüber erhebliche Vorteile zeigt. — In dem experimentellen Teile wird die Einw. von H₂SO₄, NaOH u. Fullererde gezeigt. In dem raffinierten Öl werden die Verteerungszahl, die Schlamm- und Säurezahl, sowie die Superoxydzahl bestimmt. Es wird zum Schluß darauf hingewiesen, daß die Säurezahl im geblasenen Öl mit der Verteerungszahl nicht parallel geht, wogegen zwischen den Superoxyd- u. Verteerungszahlen gewisse Parallelität ersichtlich ist. Die Verteerungszahl ist bei dem Einsetzen der Schlamm- und Säurezahl nicht mehr zuverlässig. (Elektrotechn. Ztschr. 46. 1734—38. 1925. Berlin-Oberschöneweide A. E. G.)

REINER.

P. Wieglob, *Die Prüfung und die Wahl der Schmiermittel*. Vf. gibt ausführliche Richtlinien für die Prüfung u. die Wahl der Schmiermittel. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 48. 75—77. 1925.)

REINER.

Israel Danischewsky, *Holzteerprodukte und trockne Destillation des Holzes*. Entwicklung der Holzdestillation u. die Destillation von Wurzeln u. Stumpfen der Harzichte. (Chem. Age 13. 541—42. 1925.)

JUNG.

H. Strache, *Herstellung von Kohle aus Holz. Das Lignizitverfahren*. Das Verf. stellt ein Mittelding zwischen dem Meilerbetrieb u. großen Holzverkohlungsanlagen dar, eine Nachahmung der natürlichen Kohlenbildung war nicht bezweckt. Der Brennstoff, das „Lignizit“, kann in 3 Modifikationen ähnlich den Steinkohlensorten hergestellt werden. Die Prodd. sind für gewisse Zwecke wertvoll, da sie S-frei sind. Das Verf. hat Bedeutung für holzreiche Gegenden, wo Kohlenzufuhr erschwert ist u. als aschefreies Material für Generatorbetrieb. (Chem.-Ztg. 49. 985. 1925. Wien.)

JUNG.

Walter H. Snell, Nathaniel O. Howard und Myron U. Lamb, *Das Verhältnis des Feuchtigkeitsgehaltes von Holz zu seinem Zerfall*. Mit verschiedenen Holzarten wurden Verss. unter asept. Bedingungen nach Trocknung im Ofen u. Zusatz bestimmter Mengen W. über den Sättigungspunkt hinaus, Impfung mit verschiedenen Holzzerstörern u. 1 Jahr langer Verwahrung unter für diese günstigen Verhältnissen bei konstanter Feuchtigkeit angestellt. Bei hohem Wassergehalt (höchstens 190—200 %) kam der Zerfall zum Stillstande, weil dann infolge Austreibung der Luft nicht mehr genug davon bleibt, um das Wachstum der zerstörenden Pilze zu unterhalten. Die Grenzwerte sowohl für diesen Stillstand als für das optimale Wachstum der verschiedenen Zerstörer liegen um so niedriger, je höher das spez. Gewicht des Holzes ist. (Science 62. 377—79. 1925. Providence [R. J.], BROWN Univ.)

SPIEGEL.

Carl Schantz, *Untersuchung auf Imprägnierung von Holz mit Metallsalzen durch Röntgenstrahlen*. Erwiderung auf die Veröffentlichung von FR. MOLL. (Vgl. MOLL, Ztschr. f. angew. Ch. 38. 592; C. 1925. II. 1115.) Bei Schichtstärken von 200 u. mehr mm läßt sich Sublimat mit Röntgenstrahlen an tieferen Stellen nachweisen als mit (NH₄)₂S. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1044—45. 1925. Freiburg i. Br.)

JUNG.

Minerals Separation Ltd., London, *Nasse Aufbereitung von Kohle*. (D. B. P. 417812 Kl. 1a vom 4/1. 1924, ausg. 18/8. 1925. E. Priorr. 16/2. u. 18/4. 1923. — C. 1925. I. 2346.)

OELKER.

Antoine France, Lüttich, *Aufbereitung von Mineralien, z. B. Kohlen* in Gerinnen, die stufenförmig untereinander geschaltet sind u. wobei jedes Gerinne mehrere Stromapparate mit aufsteigenden Strömen hintereinander aufweist, dad. gek., daß die am Ende der untersten Laufrinne austretenden Restprodd. in einen Behälter (Zisterne) gelangen, wo sie durchfeuchtet u. von wo sie mittels einer mechan. Ein-

richtung (z. B. Elevator oder Pumpe) dem Kopf der obersten Laufrinne zwecks Mischung mit dem Rohgut u. erneuter Aufbereitung zugeführt werden. — Das Verf. hat den Vorzug, daß die sehr feinen Teilchen, welche, da sie nicht genügend durchfeuchtet waren, nicht klassiert werden konnten, wiederholt durch den App. zirkulieren, so lange, bis sie genügend durchfeuchtet sind u. durch die wiederholte Klassierung entweder, soweit es ihrer Beschaffenheit entspricht, mit der Reinkohle oder mit den sogenannten Bergen ausgeschieden werden, so daß eine vollkommene Klassierung bei entsprechender Regelung eintritt. (D. R. P. 421459 Kl. 1a vom 10/7. 1920, ausg. 12/11. 1925. Belg. Priorr. 20/9. u. 16/12. 1919.) OELKER.

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Herstellung hoher, schmaler Stampfkuchen*. Die fertig gestampften Kuchen werden so unterkühlt, daß die Feuchtigkeit des Kohlekuchens vom fl. in den festen Aggregatzustand übergeführt wird. Ist der Kuchen gefroren, so wird er von den Wänden der Stampfform abgetaut u. vor dem Einsetzen in die Ofenkammer in die Besetzmaschine übergeführt. — Die Erfindung ermöglicht es, sowohl beliebig hohe Stampfkuchen herzustellen bei beliebig kleiner Kammerbreite, als auch mit erheblich weniger Wassergehalt auszukommen, so daß die Verkokung bei hoher Temp. vorgenommen werden kann u. die Leistung je Ofenkammer sich steigert. (D. R. P. 414792 Kl. 10a vom 16/12. 1923, ausg. 3/11. 1925.) OELKER.

W. Dewar, London, *Herstellung rauchlos verbrennender Kohle*. Kohle wird auf etwa 300° erhitzt u. von 100 zu 120 Min. werden die beim gewöhnlichen Retortenverf. ein Schmelzen bewirkenden Stoffe abgetrieben, dann wird die Kohle auf 400 bis 800° erhitzt. (E. P. 239993 vom 29/8. 1924, ausg. 15/10. 1925.) KAUSCH.

Johannes Bernardus Nachenius, Princenhage, Holl., *Vermischen von fein verteilten festen Brennstoffen zwecks Verbesserung ihrer Brennbarkeit*. Ein oder mehrere der fein verteilten Brennstoffe werden in einer solchen Menge W. suspendiert, daß sie nach dem Zusatz u. Vermischen mit den übrigen Brennstoffen ein unmittelbar für Industriezwecke verwendbares Prod. ergeben. (Holl. P. 13576 vom 24/5. 1922, ausg. 15/9. 1925.) OELKER.

John F. O'Donnell, Morris Run, Pennsylvania, *Brennstoffbriketts*. Man mischt feinen Anthracit u. halbbituminöse Staubkohle (zu gleichen Teilen), bringt das Gemisch in Formen unter Druck u. erhitzt es 3—6 Min. auf etwa 1000° F. (A. P. 1557320 vom 12/4. 1924, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Eugene P. Schoch, Austin, Texas, *Brennstoff*, welcher aus rohem entwässerten, mit einem KW-stoffol imprägnierten Lignit besteht. (A. P. 1556036 vom 17/7. 1922, ausg. 6/10. 1925.) OELKER.

Jean F. P. de la Riboisière, Washington, *Brennstoff*. Schwere KW-Stoffe enthaltender Brennstoff wird in Ggw. einer geringen Menge eines KW-stoffradikals (aus Phenol) u. einem Metall verbrannt. (A. P. 1558967 vom 17/12. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Ofen zum Entgasen nicht kokbarer bitumenhaltiger Stoffe bei niedriger Temperatur* mit einer Kammer von rechteckigem Querschnitt, in der die Ausgangsstoffe durch jalousieartige Einsätze gezwungen werden, sich in dünner Schicht nach unten zu bewegen, gek. durch einen senkrechten Schacht, in dem die Heizstoffe aufsteigend verbrennen u. einen oberen wagerechten Kanal, der die Verbrennungsgase auf die Länge der Heizwand verteilt. — Gegenüber der bekannten runden Form solcher Öfen wird der Vorteil erreicht, daß Verstopfungen im Innern des Ofens leicht festgestellt u. beseitigt werden und daß mehrere Ofenkammern zu einer betriebstechnischen Einheit vereinigt werden können. (D. R. P. 414783 Kl. 10a vom 15/11. 1921, ausg. 8/6. 1925.) OELKER.

Thomas Anderson Reid, London, *Erzeugung von gasförmigem Brennstoff*, wobei das von einem Gasgenerator kommende Generatorgas in einem Kalkbrennofen

verbrannt wird u. hierauf die Kalkofengase durch den glühenden Brennstoff im Generator hindurchgeführt werden, dad. gek., daß nur ein Teil des Generatorgases im Kalkbrennofen u. eine weitere Menge im Reduktionsschacht verbrannt wird, und die durch den glühenden Brennstoff hindurchgehenden Kalkofengase auf die Arbeitstemp. zu erhitzen. — 2. gek. durch die Verb. von zwei Generatoren, von denen jeder abwechselnd als Generator zur Erzeugung von Generatorgas u. als Reduktionsschacht der Kalkofengase arbeitet, mit einem einzigen Kalkbrennofen. — 3. dad. gek., daß das den Reduktionsschacht verlassende, h. Nutzgas durch das vorzuwärmende Brenngut hindurchgeführt wird, während die in der Anlage benötigte Verbrennungs- u. Vergasungsluft in einer die Vorwärmekammer umgebenden Leitung vorgewärmt wird. (D. R. P. 420149 Kl. 24c vom 18/3. 1923, ausg. 20/10. 1925. E. Prior. 18/4. 1922.) OELKER.

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Überführung schlecht backender Kohle in brauchbaren Hüttenkoks* durch feine Mahlung u. Mischung gasreicher u. gasarmer Kohle u. nachfolgende Brikettierung des Gemisches, dad. gek., daß aus diesen Briketten durch Stapelung auf einer Bodenplatte Kohlekuchen nach Art der bekannten Stampfkuchen für liegende Koksöfen hergestellt werden, u. zwar besonders Kohlekuchen von großer Höhe u. geringer Breite, welche eine größere D. haben als im gewöhnlichen Stampfbetrieb hergestellte Kohlekuchen u. in die liegenden Ofenkammern, besonders schmale u. hohe Kammern, wie gewöhnliche Stampfkuchen eingeschoben werden. — Es wird ein Koks von großer Stückfestigkeit u. Leichtverbrennlichkeit erhalten. (D. R. P. 415846 Kl. 10a vom 31/8. 1922, ausg. 2/7. 1925.) OELKER.

Frank C. Greene, Denver, Colorado, und **Irving F. Laucks**, Seattle, Colorado, V. St. A., *Verkoken von Kohle o. dgl.* Das Verf., bei welchem das Material mittels einer von innen beheizten Schnecke o. dgl. durch eine von außen beheizte Retorte hindurchbefördert wird, besteht darin, daß in der Zone, wo die plast. M. sich in Koks verwandelt, die Innenbeheizung der Schnecke im Verhältnis zur Außenbeheizung der Retortenwandung so reguliert wird, daß das durch die Retorte hindurchgehende Material stärker an der Retortenwandung anhaftet als an der Förderschnecke. Ein Verstopfen der Retorte wird hierdurch vermieden. (D. R. P. 419283 Kl. 10a vom 20/1. 1923, ausg. 23/9. 1925.) OELKER.

Wilhelm Pfeiffer, Kaaden a. d. Eger, *Stehender Ofen für Tieftemperaturverkokung*, bei dem der Brennstoff einen Behälter aus gleichachsigen, stehenden Zylindern, die durch Schraubenböden verbunden sind, von oben nach unten durchläuft, wobei der Brennstoff den ihm zur Verfügung stehenden Raum nicht ganz ausfüllt. — Der Ofen vollführt eine hin- u. hergehende Bewegung um seine senkrechte Achse u. der von den beiden Zylindern des Behälters gebildete Ringraum wird beiderseits von den Heizgasen bespült. Die Schraubenböden sind mit Stufen oder Überfällen versehen, um den Brennstoff zu mischen u. zu wenden u. innerhalb des inneren Zylinders ist ein Sammelbehälter mit Staubabscheider für die Schwelgase eingebaut. (D. R. P. 420810 Kl. 10a vom 31/12. 1922, ausg. 31/10. 1925.) OELKER.

Paul Illig, Stuttgart, *Betrieb von Schwelvergasern*. Bei Schwelvergasern mit einem durch eine Austragevorr. vom Vergasungsraum getrennten Schwelaufsatz wird der Austritt des Gutes aus dem Schwelaufsatz so geregelt, daß nur ausgeschweltes Gut im losen Zustande in den Vergasungsraum tritt, u. zwar nur in solcher Menge, daß zwischen der Füllung des Vergasers u. dem Schwelaufsatz ein ausreichender Raum frei gelassen wird, um die Temp. der sich darin sammelnden Gase des Vergasers, bevor sie in den Schwelaufsatz übertreten, durch beliebige Arten von Kühlung, mit der erforderlichen Sicherheit laufend derart regeln zu können, daß in dem Schwelaufsatz Sinterungen vermieden werden. Die Temperaturregelung im Gasraum zwischen Vergaserfüllung u. Schwelaufsatz erfolgt durch

Zusatzgas oder -dampf oder durch eingebaute Wärmeaustauscher. Gegenüber den bekannten derartigen Schwelvergasern zeichnet sich die Anlage durch ihre dauernde Betriebssicherheit aus. (D. R. P. 416540 Kl. 10a vom 21/4. 1923, ausg. 18/7. 1925.)

OELKER.

Franz Leitner, Halle a. S., *Verschwelen bituminöser Stoffe* in von außen beheizten stehenden oder geneigten Retorten mit stetigem Betrieb unter Einleitung eines durch die fühlbare Wärme der Schwelrückstände erhitzten Gases oder Gas-Dampf-Gemisches in die Retorte, dad. gek., daß das herabsinkende Schwelgut in viele kleine Mengen so unterteilt wird, daß das ihm entgegengeführte Gas oder Gas-Dampf-Gemisch abwechselnd von der Retortenwand in das Gut hinein abgelenkt u. der Retortenwand wieder zugelenkt wird, so daß es den Wärmeübergang von der Retortenwand an das Schwelgut in der Schwelgutunterteilung entsprechenden Wegabschnitten vermittelt u. die Teerdämpfe gegen Überhitzung geschützt abführt. (D. R. P. 417211 Kl. 10a vom 24/10. 1923, ausg. 8/8. 1925.) OELKER.

Norddeutsche Torf-Kokerei A.-G., Stade, *Schwelverfahren für Torf, Holz, Schiefer u. dgl.* in absetzend betriebenen Schachtöfen unter Hindurchleitung h. Gase durch die Beschickung von oben nach unten, dad. gek., daß die Beschickung für einen Schwelgang nacheinander in einzelnen Schichten in solchen Zeitabständen unter jedesmaligem Abstellen der Heizgaszuleitung eingebracht wird, daß jede frisch eingebrachte Schicht zunächst nur bei etwa 200° erhitzt wird. Erst nach Einbringen der obersten Schicht wird die Schwelung restlos durchgeführt. — Es ist nicht erforderlich, die Abmessungen der Öfen auf ein bestimmtes Maß zu beschränken. (D. R. P. 421119 Kl. 10a vom 21/10. 1924, ausg. 6/11. 1925.) OELKER.

Georg Reidelbach, Düsseldorf, *Trockenkühlen von Koks mittels eines Drehbehälters*. Der glühende Koks wird aus dem Ofen in einen fahr- u. drehbar angeordneten Behälter gedrückt, welcher vor jedem auszurückenden Koksofen vor dem Öffnen der Ofentür seine Stellung so einnimmt, daß die Anschlußstutzen sowohl mit der unten angeordneten Heizgasleitung als auch mit der oberen Kühlgasleitung angeschlossen sind. Die ausstrahlende Hitze tritt somit bereits beim Öffnen der Ofentür in den Behälter ein. Dadurch, daß der in dem Behälter angeordnete Dopperverschluß mit dem äußeren Mantel genau als Ein- u. Umlauf denselben Querschnitt des Ofens einnimmt, wird der Kokskuchen beim Einführen in den Behälter möglichst schonend behandelt. Nach Zurückziehen des Druckknopfes wird zunächst der Dopperverschluß so umgedreht, daß die obere Fläche den Abschluß nach innen u. die untere denselben nach außen bilden, wobei zur Vermeidung von Wärmeverlusten die Gase von oben nach unten durch den Koks geleitet werden. Der fahr- u. drehbare Behälter verbleibt so lange in seiner Lage, bis der Koks abgekühlt ist, worauf er umgekippt u. der Dopperverschluß dermaßen verdreht wird, daß der Auslauf des Kokes aus dem Behälter auf eine entsprechende Transportvorr. selbsttätig erfolgen kann. — Es wird nicht nur die Glühwärme so gut wie möglich ausgenutzt, sondern es wird auch der Koks auf einfachste Weise schnell gekühlt u. verladen. (D. R. P. 421431 Kl. 10a vom 23/2. 1924, ausg. 12/11. 1925.)

OELKER.

John F. Lahart, Minneapolis, Minnesota, V. St. A., *Behandlung von Kohle*. Man vermischt NaCl, CaO u. Portlandzement im Verhältnis von 20% NaCl, 15 bis 35% CaO u. 40—70% Zement u. vereinigt 25—50 Pfund von dieser Mischung mit einer Tonne feiner Kohle. — Es wird eine vollkommene Verbrennung der Kohle bei Entw. einer größeren Hitze u. weniger Rauch erzielt. (A. P. 1555590 vom 7/2. 1924, ausg. 29/9. 1925.)

OELKER.

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Zum Waschen von Flüssigkeiten mit anderen Flüssigkeiten im Gegenstrom dienende Vorrichtung* mit zwei Verteilereinrichtungen, dad. gek., daß diese aus konzentriert angeordneten, an den einander abgekehrten

Seiten offenen Behältern bestehen, an deren einander zugekehrten Böden Verteiler-
röhren angebracht sind, von welchen die oberen nach unten u. die unteren nach
oben zeigen, wobei ihre Länge so bemessen ist, daß der zwischen ihnen befindliche
Raum eine störungsfreie Trennung der Fl. gewährleistet. — Die Vorr. dient z. B.
zum *Reinigen des Benzols* von Säuren u. Basen. (D. R. P. 421086 Kl. 12d vom
31/1. 1923, ausg. 5/11. 1925.) KAUSCH.

Zeche Mathias Stinnes, Essen, Ruhr (Erfinder: **Anton Weindel**, Essen, und
Hugo Kiemstedt, Harnap b. Essen, Ruhr), *Destillation von Waschöl*. Zur Ver-
besserung der Leichtölaufbereitung werden bei der üblichen Leichtölabtreibung als
erste Eraktion der Benzolvorlauf u. ein Teil des Bzl. aufgefangen mit der Maß-
nahme, daß zum Zwecke möglichst vollständiger Gewinnung des Benzolvorlaufes das
im Kühler kondensierte Bzl. u. die schwer kondensierbaren Vorlaufdämpfe durch
einen zwischen Kühler u. Vorlage geschalteten Waschapp. beliebiger Bauart ge-
leitet werden, der mit dem Kondensat aus der Vorlage dauernd beriechtelt wird.
(D. R. P. 419570 Kl. 12r vom 7/2. 1924, ausg. 27/10. 1925.) OELKER.

Paul Papillon, Paris, *Gewinnung von Phenolen und Pyridinbasen aus Teer-
destillationsprodukten oder anderen diese Stoffe enthaltenden Gemischen*. Die be-
treffenden Teeröle werden vor der üblichen fraktionierten Dest. einer alkal. Wäsche
in der Wärme unterworfen. — Die alkal. Wäsche erfolgt zweckmäßig oberhalb
30° liegenden Temp., jedoch soll die Temp. nicht zu hoch gesteigert werden, da
andernfalls leicht flüchtige Bestandteile verloren gehen. Die abdekantierte Alkali-
phenolatlg. wird, wie gewöhnlich, auf die *Phenole* (Carbolsäure, Kresole, Xylenole)
verarbeitet. Das von den Phenolen befreite Teeröl u. dgl. wird alsdann in der
üblichen Weise fraktioniert. Die techn. wertvollen *Pyridinbasen* sind in der
Fraktion Kp. 90—160° enthalten. Diese wird mit verd. H₂SO₄ ausgeschüttelt, wobei
die Pyridinbasen als Sulfate gel. werden, u. dann mit konz. H₂SO₄ weiter behandelt,
neutralisiert u. zwecks Gewinnung des *Bzl.* u. seiner *Homologen* dest. Die schwefel-
saure Lsg. der Pyridinbasen wird in üblicher Weise weiterverarbeitet. Das Verf.
liefert höhere Ausbeuten an Phenolen u. Pyridinbasen als die übliche Arbeitsweise.
(F. P. 594687 vom 30/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Linford S. Stiles, Brooklyn, N. J., *Leuchtgas*. Man erzeugt nichtcarburiertes
Wassergas in einem Generator, der eine glühende Füllung hat u. weiteres Wassergas
in analoger Weise, carburiert das letztere aber durch in den Generator oben auf
die Füllung aufgegebenes, eine Asphaltbase enthaltendes Schweröl u. mischt beide
Gase. Alsdann wird das Gemisch in einem hochehitzen Carburator behandelt,
worauf man das Gas durch eine hochehitze Kammer strömen läßt. (A. P. 1558124
vom 10/6. 1920, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Joseph Newell Reeson und **William Lancelot Moss**, England, *Reinigen von
Steinkohlengas u. dgl.* Man verwendet eine Fe(OH)₃, enthaltende alkal. oder neu-
trale Lsg. oder Suspension. (F. P. 595281 vom 18/3. 1925, ausg. 30/9. 1925.) KAUSCH.

Collin & Co. und **J. Schäfer**, Dortmund, *Gaswäscher*. Man verwendet
Wäscher, bei denen an dem Gaszuführungsrohr in die Fl. ein Ring von Düsen o. dgl.
angebracht ist. (E. P. 239761 vom 22/12. 1924, ausg. 8/10. 1924.) KAUSCH.

James Löwe, Auckland City (Neu-Seeland), *Herstellung von Wassergas*. —
Die Herst. erfolgt mittels zwei zusammenwirkender Generatoren, die beide ab-
wechselnd Generatorgas u. Wassergas entwickeln u. deren wechselweise gekuppelte
Klappen u. Schieber derart bewegt werden, daß, während die Staubklappe u. der
Wassergasschieber des einen Generators geöffnet sind, die Luftklappe u. der Gene-
ratorgasschieber des gleichen Generators geschlossen, die des anderen Generators
dagegen offen sind. Diese Bewegung der Klappen u. Schieber erfolgt derartig, daß
in jedem der beiden Generatoren gleiche Produktionsperioden von Wassergas

u. Generatorgas abwechsln. (Holl. P. 7476 vom 26/1. 1920, ausg. 16/10. 1922.) OELKER.

Linford S. Stiles, Brooklyn, N. Y., *Wassergasapparat* bestehend aus einem Wassergasgenerator, einem aufrecht angeordneten Carburator u. einem Fixer, einer Verbrennungskammer im unteren Teil der letztgenannten kombinierten Apparat u. einer Überhitzerkammer oben in letzterer. (A. P. 1558125 vom 18/8. 1921, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Naamlooze Vennootschap, Machinerieën en Apparaten Fabrieken, Utrecht, Holland, *Herstellung von Ölgas* bei Anwendung von Generatoren mit feuerfestem Gitterwerk nach Pat. 410495, dad. gek., daß zwei hintereinandergeschaltete Generatoren in der Weise betrieben werden, daß der Vorgang des Aufheizens stets in derselben Richtung, der Vorgang des Gasens je nach Bedarf in der einen oder anderen Richtung erfolgt. Unerwünscht hohe Temp. werden vermieden. (D. R. P. 420088 Kl. 26a vom 25/6. 1924, ausg. 15/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 410495; C. 1925. I. 2675.) OELKER.

Th. Goldschmidt A.-G., Deutschland, *An ungesättigten Kohlenwasserstoffen reiche Gasgemische*. Man führt Öl in ein Schmelzbad ein, dessen Temp. etwa 600° beträgt. (F. P. 595529 vom 20/3. 1925, ausg. 5/10. 1925. D. Prior. 15/1. 1924.) KA.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München (Erfinder: **Wolfgang Gruber**, Burghausen), *Reinigung von Acetylen*, dad. gek., daß das Gas mit geringen Mengen O oder sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Temp. über Kieselsäuregel geleitet wird. — Die P- u. S-haltigen Verunreinigungen des Acetylens werden in höhere Oxydationsstufen übergeführt, die durch W. oder Wasserdampf leicht aus dem Gel entfernt werden können. (D. R. P. 419729 Kl. 26d vom 20/9. 1924, ausg. 8/10. 1925.) OELKER.

Düsseldorfer Apparate- und Metallwarenfabrik G. m. b. H., Düsseldorf, *Vorrichtung zur Acetylenherzeugung unter Druck mit Zuhilfenahme eines besonderen Druckgases*. (D. R. P. 420750 Kl. 26b vom 2/6. 1921, ausg. 30/10. 1925.) OELKER.

Edouard Ernest Petitpierre, Paris, *Aufbewahrung gelöster Gase, insbesondere Acetylen, mittels poröser Massen*. (D. R. P. 420751 Kl. 26b vom 30/12. 1921, ausg. 30/10. 1925. Belg. Prior. 20/10. 1921. — C. 1924. I. 1699.) OELKER.

Svenska Aktiebolaget Gasaccumulator, Schweden, *Aufbewahren explosiver Gase (C₂H₂)* vermittelt SiO₂-Gel, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Stoffen. (F. P. 595958 vom 31/3. 1925, ausg. 13/10. 1925. D. Prior. 22/5. 1924.) KAUSCH.

Autogen Gasaccumulator Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Edmund Steil**, Neubabelsberg), *Erhöhung der Sicherheit und Wirksamkeit poröser Massen*. Zwecks Erhöhung der Sicherheit organ. Substanzen, welche als poröse Massen zur Aufspeicherung explosibler Gase, z. B. Acetylen, benutzt werden, scheidet man vor oder nach dem Einbringen der Füllmasse in die Behälter, auf ersterer anorgan. Stoffe in möglichst fein verteilter Form ab, z. B. durch Behandlung mit CaCl₂ u. Wasserglas oder mit Zn- oder Cu-Salzlsgg. u. Harzseifen usw. — Die organ. Substanzen werden durch die anorgan. Abscheidungen unverbrennlich gemacht; ferner wird die Porengröße verringert, was eine größere capillare Wrkg. bedingt. (D. R. P. 420150 Kl. 26b vom 2/11. 1924, ausg. 17/10. 1925.) OELKER.

Wilhelm Hartmann, Offenbach a. M. und **Adolf Dasbach**, Hermühlheim b. Köln a. Rh., *Verfahren zur ununterbrochenen Ausscheidung des Staubes und zur weiteren Verarbeitung der getrockneten Rohbraunkohle bis zur Brikettierung*. Die von den Trocknern kommende Rohbraunkohle wird in an sich bekannter Weise einer zwei- oder mehrteiligen Siebtrommel zugeführt, durch deren feineren Siebteil die genügend getrockneten kleineren Stücke unmittelbar zur Brikettierung abgegeben u. abbefördert werden, während die groben, unvollkommen getrockneten u. innen noch stark feuchten Stücke einem Nachwalzwerk zugeführt u. nach der Zerkleinerung

nachgetrocknet u. alsdann mit den zuerst ausgesiebten kleineren Stücken zusammen ebenfalls den Brikettpressen zugeführt werden. Während dieses ganzen Arbeitsvorganges wird sowohl der in dem Gute enthaltene, wie auch der sich nachbildende trockene feine Staub durch Windsichtung oder ein besonders feines Sieb ausgeschieden u. abgesaugt u. zur besonderen Verwertung abgefördert, wobei die durch die Kohlen gesaugten großen Luftmengen den Staub u. die Kohlen derart abkühlen, daß eine besondere Nachkühlung nicht mehr erforderlich ist. — Die Brikettierung der Kohle wird erleichtert u. verbessert, u. jede Explosionsgefahr wird vermieden. (D. R. P. 419809 Kl. 10b vom 9/4. 1924, ausg. 9/10. 1925.) OEL.

Wilhelm Hartmann, Offenbach a. M. und **Adolf Dasbach**, Hermühlheim b. Köln a. Rh., *Entstäubung, Sichtung und zweckmäßige Weiterverarbeitung der aus den Trocknern kommenden Rohbraunkohle* in Brikettfabriken unmittelbar während ihrer Beförderung in den Förderschnecken, dad. gek., daß die Schneckenröge der die Kohle von den Trocknern befördernden Schnecken auf ihrer ganzen Länge oder auf einem bestimmten Teil derselben als Siebe ausgebildet sind, durch welche bei gleichzeitiger Absaugung des feinen Staubes u. energischer Durchlüftung der Kohle durch den Saugluftstrom, die kleineren, bis zum richtigen Feuchtigkeitsgehalt getrockneten Koblenteile abgeschieden u. einer zweiten Förderschnecke übergeben werden, welche sie zu einem Sammeltrichter leitet u. von dem sie unmittelbar zu den Pressen geleitet werden, während die größeren Koblenteile einer Siebtrommel u. einem Nachwalzwerk zugeleitet werden, um alsdann in besonderen Trocknern nachgetrocknet u. zu den Pressen geführt zu werden. (D. R. P. 419810 Kl. 10b vom 26/4. 1924, ausg. 8/10. 1925.) OELKER.

Wilhelm Hartmann, Offenbach a. M., und **Adolf Dasbach**, Hermühlheim b. Köln a. Rh., *Behandlung der grünen Braunkohle bis zur Brikettierung*, dad. gek., daß die grüne Kohle nach ihren verschiedenen Körnungen gesichtet, die ganz starken Knorpel zunächst auf die zur Brikettierung günstigste Knorpelgröße gewalzt u. nochmals nachgesichtet u. die übrigen Körnungen getrennt mit Hilfe von Trocknern auf den zur Brikettierung günstigsten Feuchtigkeitsgehalt gebracht u. darauf unter Mischung aller Körnungen zur Brikettierung gebracht werden. — 2. dad. gek., daß die Kohle vor ihrer Sichtung nach den verschiedenen Korngrößen in den Förder- u. Sichteinrichtungen mit h. Luft durchblasen u. vorgetrocknet u. ebenso wie die Sichteinrichtungen selbst, vorgewärmt wird. — Die so behandelte Braunkohle kann nicht nur viel rascher zur Brikettierung gebracht werden, sondern sie erhält auch eine sehr gleichmäßige Zusammensetzung. (D. R. P. 419811 Kl. 10b vom 6/5. 1925, ausg. 8/10. 1925.) OELKER.

Chemische Fabrik Dr. Heppes & Co. G. m. b. H., Hamburg, und **Johannes Benedict Carpzw**, Börnsen b. Bergedorf, *Herstellung von Brenn- und Heizstoffen aus Torf u. dgl.* Bei der Erzeugung von Brenn- und Heizstoffen aus humosen Stoffen durch Inkohlung im biolog. Prozeß unter Zusatz von Bakterien u. Pilzen, vermischt man die humosen Stoffe mit frischem Meeres- oder Flußschlick (Sapropeliten). Die M. wird dann in Senkgruben der Reife überlassen, dann gepulvert u. geformt. (D. R. P. 421734 Kl. 10c vom 24/3. 1923, ausg. 17/11. 1925.) OELKER.

Hermann de Meijer, Belgien, *Behandeln von Torf, Braunkohle usw.* durch Mischen mit einer sehr geringen Menge eines Elektrolyten (CaCl_2) u. Pressen, sowie Zerteilen der an der Luft getrockneten Stücke. Die letzteren besitzen stark absorbierende Eigenschaften. (F. P. 595172 vom 16/3. 1925, ausg. 28/9. 1925. Holl. Prior. 31/1. 1925.) KAUSCH.

Internationale Bergin-Compagnie voor Olie-en-Kolen-Chemie, s'Gravenhage, Holland, *Behandlung von schweren Kohlenwasserstoffen oder von natürlichen, festen Brennstoffen, wie Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz u. dgl. mit Wasserstoff*

bei hohem Druck und hoher Temperatur. Das Verf., welches in An- oder Abwesenheit eines fl. Verteilungsmittels ausgeführt werden kann, ist dad. ausgezeichnet, daß das von einem druckfesten Heizmantel umgebene dünnwandige Reaktionsgefäß durch ein durch den Heizmantel strömendes Heizmedium, wie hochsiedende KW-stoffe oder h., keinen O enthaltende Gase, auf eine Temp. von etwa 400° erhitzt wird, wobei dieses Heizmedium im Kreislauf durch die außen liegende Heizquelle u. den Heizmantel des Reaktionsgefäßes geführt wird u. zwar unter einem so hohen Druck (etwa 100 Atm.), daß der von innen auf die dünnen Wände des Reaktionsgefäßes ausgeübte Druck dadurch ausgeglichen wird. — (Holl. P. 13129 vom 30/3. 1921, ausg. 15/6. 1925. D. Prior. 23/1. 1915 u. Oe. Prior. 25/1. 1918.) OELKER.

Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Halensee, *Verschmelzung und Vergasung von Ölschiefer* unter nachträglichem Heizstoffzusatz, 1. dad. gek., daß der Zusatzbrennstoff zwischen Schmelzone u. Verbrennungszone eingeführt wird. — 2. dad. gek., daß das Schwelgut, bevor es in die Verbrennungszone gelangt, für sich gekühlt wird. — Eine Störung des Betriebes infolge zu geringen Zwischenraumes zwischen Ausbrennzone u. Schwelzone tritt nicht ein. (D. R. P. 421085 Kl. 10a vom 15/9. 1923, ausg. 5/11. 1925.) OELKER.

Cornelius Kroll, Tulsa, V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffen*. (D. R. P. 420192 Kl. 23b vom 9/2. 1923, ausg. 19/10. 1925. — C. 1923. IV. 222.) OELKER.

Oberschlesische Kokswerke und Chemische Fabriken A.-G., Berlin, **Friedrich Russig**, Berlin-Halensee, und **Alexander Supan**, Hindeburg, O.-S., *Veredelung von Crackdestillaten*, 1. dad. gek., daß man die rohen, übelriechenden Zersetzungsprodd. mit einer mäßig konz. H₂SO₄, zweckmäßig von 1,53 spez. Gew., behandelt, um die den üblen Geruch verursachenden Bestandteile in milde u. würzig riechende Körper überzuführen. — 2. dad. gek., daß man die dabei anfallenden Erzeugnisse durch Dest. in gereinigte benzinähnliche Öle u. Rückstandöl zerlegt, welches letztere wieder in die Zersetzungsdest. zurückgegeben wird. (D. R. P. 421558 Kl. 23b vom 1/1. 1922, ausg. 16/11. 1925.) OELKER.

William S. Barnickel, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Zerlegung von Petroleumemulsionen in ihre Bestandteile*. Man behandelt die Emulsionen mit einer kleinen Menge (0,1—1%) von Prodd., welche durch Einw. von Cl, Br, HNO₃, H₂SO₄, o. dgl. auf Harze erhalten werden u. überläßt die Mischung der Ruhe, wobei sich das Öl vom W. trennt u. sich nach einiger Zeit an der Oberfläche abscheidet. (A. P. 1555818 vom 23/4. 1923, ausg. 6/10. 1925.) OELKER.

Jacque C. Morrell, Oak Park, Ill., V. St. A., *Herstellung von Emulsionen*. Um die Viscosität von Emulsionen zu vergrößern oder zu verringern, verändert man den Flüssigkeitszustand der dispersen Phase durch Zusatz von anderen mehr oder weniger fl. Emulsionen. Beispielsweise kann eine hochviscose Asphaltemulsion dadurch leichter fl. gemacht werden, daß man sie mit einer Kreosotölemulsion vermischt. (A. P. 1556005 vom 18/5. 1923, ausg. 6/10. 1925.) OELKER.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **Almer Mc Duffie Mc Afee**, Port Arthur, Texas, *Ölraffination*. Man dest. Schweröle in Ggw. von AlCl₃ bis ein Teil des Öles in flüchtiges Öl übergegangen ist; der Rest besteht in hochsd. Schmieröl. (Can. P. 246921 vom 7/4. 1924, ausg. 17/2. 1925.) KAUSCH.

George Frederick Forwood und **John Gilbert Taplay**, London, *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Man führt die KW-stoffe in Dampf- oder Sprühform über h. animal. oder tier., aus Rückständen von Mineralschiefer gewonnene oder aus Mineralölen erzeugte Kohle zusammen mit einem Gas oder Dampf, der H₂, NH₃, CO, H₂S, Nickelcarbonyl, HCOOH usw. hervorbringt. Zweckmäßig setzt man einen Katalysator hinzu. (E. P. 239556 vom 15/3. 1924, ausg. 8/10. 1925. F. P. 594604 vom 5/3. 1925, ausg. 16/9. 1925. E. Prior. 15/3. 1924.) KAUSCH.

Hermann Reinbold und Hugo Reinbold, Omaha, Nebraska, *Mittel zum Bleichen, Cracken und Entschwefeln von Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffen* bestehend aus wasserhaltiger SiO₂ u. LiCl. (A. P. 1558631 vom 21/1. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Hermann Reinbold und Hugo Reinbold, Omaha, Nebraska, *Mittel zum Bleichen, Cracken und Entschwefeln von Petroleum oder anderen Kohlenwasserstoffen*, bestehend aus wasserhaltiger SiO₂, AlCl₃ u. LiCl. (A. P. 1558632 vom 21/1. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

W. M. Cross, Kansas, Missouri, *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Man hält eine beträchtliche M. Öl im fl. Zustande unter der Temp. u. dem Druck des Crackverf. Das h. Öl wird sodann in einen Behälter unter geringeren Druck gebracht, um die leichteren Fraktionen zur Dest. zu bringen. (E. P. 240339 vom 24/12. 1924, ausg. 22/10. 1925.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Man erhitzt eine Ölmasse auf eine Cracktemp., hält in dem Öl eine absorbierende M. (Fullerde) in fein verteilter Zustande, läßt das Öl durch diese M. hindurchströmen u. gibt frisches Öl hinzu, um das Öl auf der ursprünglichen Konz. zu halten. (F. P. 594818 vom 28/2. 1925, ausg. 19/9. 1925. A. Prior. 8/4. 1924.) KAUSCH.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **Almer Mc. Duffie Mc Afee**, Port Arthur, Texas, *Öldestillation*. Öl wird in Ggw. von AlCl₃ dest., die übergehenden AlCl₃-Dämpfe werden verdichtet, das Öl wird von gebildetem Schlamm abgezogen u. nochmals mit AlCl₃ dest. (Can. P. 247143 vom 7/4. 1924, ausg. 24/2. 1925.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., V. St. A., *Erhitzen von Destillationsblasen* beim Ölcracken durch Gemische von durch die h. Verbrennungsgase eines Herdes vorgewärmtem Gas mit Verbrennungsgasen. (F. P. 594817 vom 28/2. 1925, ausg. 19/9. 1925. A. Prior. 1/4. 1924.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., V. St. A., *Ölerhitzer*. Zum Erhitzen der Crackapp. dienen die h. Verbrennungsprod. eines Herdes, der mit erhitzter Luft betrieben wird. Die h. vom Herde entweichenden Verbrennungsprod. werden mit h. Gasen tieferer Temp. gemischt; u. dann erst an die zu erhitzenden Flächen herangeleitet. (F. P. 594816 vom 28/2. 1925, ausg. 19/9. 1925.) KAUSCH.

Société Anon. des Etablissements „Tecalemit“, Paris, *Benzinfilter*, dessen filtrierendes Organ eine taschenförmige Oberfläche besitzt u. aus Waschleder besteht, das an einem Rahmen befestigt ist. — Um den Betrieb der Vorr. überwachen zu können, ist die filtrierende Tasche im Innern einer durchsichtigen gläsernen Wanne angeordnet. — Durch die Verwendung von Waschleder zur B. des Filterorgans wird unter n. Druckverhältnissen eine vollständige Abscheidung des dem Bzn. häufig beigemischten W. ermöglicht. (Oe. P. 101038 vom 1/2. 1924, ausg. 25/9. 1925. F. Prior. 10/2. 1923.) OELKER.

L. C. Lutyens, London, und **R. O. Child**, Harrow, Middlesex, *Bitumenhallige Massen*. Zu einem auf etwa 100° erhitzten Bitumen setzt man geringe Mengen von koaguliertem Casein, Stärke, Eiweiß, Blut oder Irischmoos, der Mischung kann man noch Füllmittel, Faserstoffe, feuersichernde Mittel usw. zusetzen; die Mischung dient als Dachdeckmasse, elektr. Isoliermittel usw. (E. P. 238586 vom 11/4. 1924, ausg. 11/9. 1925.) FRANZ.

Asphalt Cold Mix Ltd., England, *Bituminöse Emulsionen*. Die bituminöse Substanz wird geschmolzen, ein wenig (2—10%) eines Emulgiermittels (sulfoniertes fettes Öl o. dgl.) zugesetzt u. das Ganze mit h. W. oder einer h. verd. Alkalilsg. oder beiden gemischt. (F. P. 595151 vom 14/3. 1925, ausg. 28/9. 1925. E. Prior. 8/4. 1924.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., *Entwässern und Erwärmen von Ölen*. Die Entwässerung der Öle, welche mittels

Luft oder anderer geeigneter Gase bewirkt wird, u. die Erwärmung durch ein Oberflächenheizsystem werden in einem Arbeitsgange vorgenommen. Dabei wird die Luft gleichzeitig dazu benutzt, das Öl im schnellen Strom an den Heizflächen vorbeizuführen. (D. R. P. 419868 Kl. 23 b vom 25/9. 1924, ausg. 12/10. 1925.) OELKER.

Alfred Auguste Marie Massenet, Paris, *Entschwefeln von Ölen, Kohlenwasserstoffen und Teeren* durch innige Mischung mit einer kleinen Menge von entschwefelnden Stoffen, wie Metallen, Metallverbb., Legierungen oder Amalgamen, u. durch Dest., 1. dad. gek., daß man zur Entschwefelung Prodd. verwendet, die die erwähnten entschwefelnden Stoffe, z. B. Na, in emulgierter Form, z. B. mit Ölen, Teeren, Petroleum usw., gegebenenfalls in einer Menge von etwa 50% emulgiert, enthalten. — 2. dad. gek., daß die Metallemlusion durch Verrühren des geschmolzenen oder fein pulverisierten Metalles bei erhöhter Temp., vorzugsweise mit einem bei gewöhnlicher Temp. festen KW-stoff, z. B. Naphthalin, oder einem schweren oder fetten Öl, z. B. Transformatoröl, erfolgt. — Bei diesem Verfahren wird die Energie des Reinigungsmittels völlig ausgenutzt, so daß man zur Erzielung einer befriedigenden Entschwefelung geringere Mengen desselben als bisher benötigt. (D. R. P. 421263 Kl. 23 b vom 28/6. 1922, ausg. 9/11. 1925.) OELKER.

Sun Oil Co., V. St. A., *Mineralöldestillation*. Das Rohöl läßt man sich in einen Raum verteilen, der unter Vakuum steht. Hg-Dampf fließt im Gegenstrom zu dem Öl aber nicht in Berührung mit ihm. Es verdampfen dabei die leichtesten Fraktionen des Öles. (F. P. 595209 vom 16/3. 1925, ausg. 29/9. 1925. A. Prior. 17/3. 1924.) KAUSCH.

Gustav Grisard, Basel, *Herstellung eines Katalysators zur Gewinnung leichter Kohlenwasserstoffe aus schweren Mineralölen und Schieferölen*. Man vermischt AlCl₃ mit einem Alkali, einem Erdalkali, einem Silicat u. einem Mineralöl von hohem Gehalt an S u. ungesätt. KW-stoffen bis zur B. einer pechartigen, wenig hygroskop., zum Transport u. zur Lagerung geeigneten M. u. läßt die letztere sich dann absetzen. — Das Prod. wird, wenn es als Katalysator zum Spalten von Ölen verwendet werden soll, denselben unter Erwärmen u. Rühren zugesetzt. (Schwz. P. 111354 vom 30/7. 1924, ausg. 1/9. 1925.) OELKER.

Compagnie Industrielle des Moteurs à Explosion, Paris, *Reinigungsapparat für Öle, insbesondere Schmieröle von Explosionsmotoren u. dgl.*, der die Unreinigkeiten mit Hilfe der Schleuderkraft ausscheidet, 1. dad. gek., daß in einem Behälter ein um eine vertikale Achse drehbarer Verteiler vorgesehen ist, der zwei Gruppen von senkrechten oder schrägen Kammern u. zwei horizontale Kammern enthält, welche letztere die Ausbreitung des zu reinigenden Öles in einer dünnen Schicht ermöglichen, in der Weise, daß die inneren senkrechten oder schrägen Kammern das gereinigte Öl u. die äußeren die ausgeschiedenen Unreinigkeiten aufnehmen. — 2. dad. gek., daß zwei Paare von Kammern hintereinandergeschaltet werden, von welchen jedes aus einer horizontalen Kammer u. aus einer Reihe von senkrechten bzw. schrägen Kammern besteht, zum Zwecke, das Öl in zwei aufeinanderfolgenden Arbeitsgängen zu reinigen. — Der App. gewährleistet eine besonders gründliche Reinigung des Öles. Ferner wird durch die konzentr. Anordnung der Rippen die Entstehung von Wirbeln vermieden, welche die Wrkg. der Schleuderkraft ausgleichen würden. (D. R. P. 417862 Kl. 23 a vom 14/3. 1924, ausg. 24/8. 1925.) OELKER.

Joseph Alexander Young, Bellevue, Pa., V. St. A., *Schmieröl für Blattfedern, Schrauben u. dgl.*, welches durch Auflösen von etwa $\frac{1}{2}$ Teil Campher in etwa $1\frac{1}{2}$ Tln. einer Mischung von etwa $11\frac{1}{2}$ Tln. Rohpetroleum u. 4 Tln. eines raffinierten Schmieröls erhalten wird. (A. P. 1555899 vom 6/5. 1922, ausg. 6/10. 1925.) OELKER.

Darco Corporation, Wilmington, übert. von: **Victor S. Allien**, Wilmington, Del., V. St. A., *Reinigung von gebrauchten Schmierölen*. Man läßt das Öl in w. Zustande absitzen, entfernt die übrigen festen Verunreinigungen durch Zentrifugieren, dämpft das Öl zwecks Entfernung flüchtiger Bestandteile, zentrifugiert abermals u. behandelt es schließlich mit Fullererde. (A. P. 1556396 vom 19/1. 1922, ausg. 6/10. 1925.) OELKER.

Plausons (Parent Co.) Ltd., London, *Herstellung von wasserhaltigen pastösen Schmiermitteln aus Mineral- oder Teerölen*. Ein Gemisch derartiger Öle mit W. wird unter Zusatz einer geringen Menge fein gemahlener fester Stoffe, die in der Wasserölemulsion unl. sind, oder unter Zusatz größerer Mengen von festen, eventuell mit festen Fetten, gemischten Schmiermitteln, wie Graphit, Talkum etc. in der Plausonschen Kolloidmühle mit einer Tourenzahl von mehr als 1000 Umdrehungen in der Minute behandelt. (Holl. P. 12995 vom 11/3. 1922, ausg. 15/9. 1925. D. Prior. 15/3. 1921.) OELKER.

Standard Development Co., New York, übert. von: **Arman E. Becker**, Elizabeth, N. J., *Schmiermittel*. Man unterwirft Metallwolle auf 300–500° F. der Einw. von erhitztem Öl. (Can. P. 247369 vom 22/5. 1924, ausg. 3/3. 1925.) KA.

H. Hey, Dewsbury, Yorkshire, *Reinigen von Ölen und Lösungsmitteln*. Um W. oder andere Fl. oder feste Verunreinigungen aus gebrauchten Schmierölen zu entfernen, verwendet man Lösungsm. zum Extrahieren u. Trockenreinigen, u. behandelt andere Öle mit sulfurierten Ölen oder Fetten, ihren K-, NH₃- oder Na-Seifen oder mit wss. oder alkoh. Lsgg. dieser sulfurierten Stoffe. (E. P. 239916 vom 16/6. 1924, ausg. 15/10. 1925. Zus. zu E. P. 176540; C. 1922. IV. 285.) KAUSCH.

Aktiebolaget Separator, Stockholm, übert. von: **F. R. C. Boyd**, Boston, V. St. A., *Wiedergewinnung von Schmiermitteln*. Man erzeugt eine kontinuierliche Reinigung des in dem Schmiersystem der Maschine zirkulierenden Öles, indem man einen Teil des Öles derart abkühlt, daß die l. Verunreinigungen gefällt werden, worauf der Nd. entfernt wird. (E. P. 240438 vom 9/9. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 26/9. 1924.) KAUSCH.

R. S. Dickie, Bedford, und **British Burmah Petroleum Co., Ltd.**, London, *Wasserfeste Bretter*. Reisspelze (*Oryza sativa*) wird mit Ca(OH)₂ gekocht, am besten unter Druck, bis die Schalen zum Teil zerbrochen sind u. die SiO₂ (als CaSiO₃) in Freiheit gesetzt ist. Dann wird das Material mit NaOH gekocht, gemahlen, mit 10% langfaserigem Stoff (Hanf, Jute, Esparto) u. 5–20% emulgiertem Bitumen u. Fe₂O₃, Ocker o. dgl. in einem Dampfmantelmischer innig gemischt. Hierauf werden Platten hergestellt, mit Bitumen überzogen u. die Oberfläche wird mit Talk getrocknet. (E. P. 239970 vom 16/7. 1924, ausg. 15/10. 1925.) KAUSCH.

Orin Fletcher Stafford, Eugene, Oregon, V. St. A., *Trockene Destillation von Holz o. dgl.* (D. R. P. 420635 Kl. 10a vom 13/1. 1920, ausg. 29/10. 1925. A. Prior. 10/9. 1917. — C. 1922. IV. 1153.) OELKER.

Paul Kaisler und Waldemar Lemmermann-Ladinsky, Berlin, *Treibmittel für Explosionskraftmaschinen*. Das im wesentlichen aus Bzl.-Spiritus bestehende Treibmittel ist dad. ausgezeichnet, daß es bis zu 30% W. neben geringen Mengen Bzl. u. Zusätzen von organ. Fl., wie Aceton sowie von Nitrobenzol, enthält. — Die Leistungsfähigkeit u. dauernd gleichmäßige Wrkg. des Motors wird bei der Verwendung dieses Treibmittels trotz des hohen Wassergehaltes erhöht. (D. R. P. 411388 Kl. 23b vom 30/1. 1923, ausg. 12/11. 1925.) OELKER.

Jean La Riboisière, Washington, *Motortreibmittel* bestehend aus einem KW-stoff, Anilin u. einem A. (A. P. 1557257 vom 26/8. 1925, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Lucien Degas, Frankreich, *Brenngas für Motoren*. Man erhitzt Gemische von Holzkohle u. Stärke (6–10%) auf Temp. zwischen 1000–2000°. (F. P. 594741 vom 6/6. 1924, ausg. 17/9. 1925.) KAUSCH.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: Friedrich Reinhardt, Hennigsdorf), *Nutzbarmachung der Abgase von Gaskraftmaschinen zur Destillation von Brennstoffen*, dad. gek., daß die Abgase einer Schwelgaskraftmaschine zur Außenbeheizung einer Retorte benutzt werden, in der das Schwelgas erzeugt wird. — Es wird eine wesentliche Ersparnis an Heizstoffen erzielt u. die Schwelung bei einer, die bei Feuerungen unvermeidlichen Strahlungsverluste vermindernenden, genügend tiefen Temp. durchgeführt. (D. R. P. 421202 Kl. 10a vom 8/1. 1921, ausg. 7/11. 1925.) OELKER.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: Heinrich Treitel, Charlottenburg), *Einrichtung zur Entnahme von Rauchgasproben mit stehendem, von einem Heizmantel umgebenen Entnahmerohr*, dad. gek., daß der erforderlichenfalls mit einer Wärmeisolation versehene ummantelte Teil des Entnahmerohrs über das Mauerwerk des Ofens ein größeres Stück emporragt u. die Anschlußstelle des die Rauchgase nach dem Prüfpapp. führenden, in bekannter Weise zunächst in der Strömungsrichtung abfallenden, erforderlichenfalls besonders gekühlten Rohrstückes innerhalb des ummantelten Teiles liegt. — Das Zusetzen des Entnahmerohrs durch mit W. abbindende Flugasche wird vermieden. (D. B. P. 419685 Kl. 421 vom 16/11. 1924, ausg. 8/10. 1925.) KÜHLING.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Pierre Gourlay, *Studium der Präparierung und Konservierung der Rohhäute*. Besprechung neuerer Veröffentlichungen hierüber unter bes. Berücksichtigung der McLaughlinschen Methode der Konservierung, bei der durch Behandeln der gewaschenen Häute mit einer 25%ig. Salzlsg. u. Ablaufenlassen sofort nach der Schlachtung das Blut entfernt wird. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 67 bis 71. 1925.) RIESS.

Henry B. Merrill, *Wirkung der Sulfide auf die alkalische Hydrolyse von Haut und Haaren*. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 17. 36; C. 1925. II. 123.) Auf die Hydrolyse der Haut haben Sulfide nur insofern Einfluß, als sie die Alkalität der Lsg. (pH-Wert) ändern. Die Hydrolyse der Haare dagegen nimmt mit steigender Sulfidkonz. zu u. ebenso bei konstantem Sulfidgehalt mit steigender Alkalität (pH). Das Haar absorbiert Sulfid, die Haut nicht. Mit Sulfid vorbehandeltes Haar wird von Alkali viel stärker hydrolysiert als unbehandeltes. Vf. zieht daraus den Schluß, daß im sulfidhaltigen Äscher die Hydrolyse in 2 Phasen verläuft: 1. Absorption von Sulfid durch das Haar, 2. Rk. zwischen dem nunmehr veränderten Haar u. dem Alkali. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 58—67. 1925.) RIESS.

Arthur W. Thomas und Margaret W. Kelly, *Vegetabilische Gerbung*. Es wird das Gerbvermögen (irreversibel gebundener Gerbstoff) verschiedener Gerbstoffe in Abhängigkeit von der Konz. an Hautpulver untersucht: Die Gerbstofffixierung erreicht bei einer bestimmten Konz. ein Maximum, das bei verschiedenen Gerbstoffen etwa bei derselben Konz. liegt. Bei weniger adstringenten Gerbstoffen verschiebt sich das Maximum etwas nach der Seite höherer Konz. an Gesamtlösl. Die Ggw. von Nichtgerbstoffen verzögert nicht immer die Gerbung, sondern kann sie unter gewissen Bedingungen beschleunigen. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 80—87. 1925.) RIESS.

C. Schiaparelli und L. Careggio, *Über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Gerbung mit normalem, violetten Chromalaun*. Das Gerbvermögen wurde durch Best. der Schrumpfungstemp. der Leder gemessen: N. violetter Cr-Alaun gibt kein kochgares Leder. Cr-Sulfat gerbt noch schlechter u. erreicht auch durch Zusatz der entsprechenden Menge K_2SO_4 nicht das Gerbvermögen des Cr-Alaun. NaCl verzögert die Gerbung; stark verzögernd wirken $FeCl_3$ u. besonders $SnCl_2$. Durch

Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zum Cr-Alaun erhält man ein kochbares Leder. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 413—18. 1925.)

RIESS.

Andrea Ponte, *Beitrag zum Studium der chemischen Funktionen der Haut*. Das Säurebindungsvermögen von Blösse ist ein beträchtliches u. sehr von der Natur der Säure abhängig; mehrbasische Säuren werden stärker fixiert als einbas. Mit A. läßt sich die Säure nicht entfernen, dagegen teilweise mit W. (Hydrolyse), jedoch sehr langsam. Die Säureaufnahme aus verd. Lsgg. ist fast gleich der aus konz. Lsgg. Die verschiedenen Säuren lassen sich nach steigender Aufnahme wie folgt ordnen: Essigsäure, Ameisensäure, HCl, Oxalsäure, H_2SO_4 , Weinsäure, Citronensäure. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 386—99; Bollet. Industria delle Pelli 3. 259—68. 279—84. 1925.)

Rr.

G. Parsy, *Mimosarindenextrakt in der Sohlledergerberei*. Vergleichende Gerbversuche im großen ergaben, daß Mimosarinde den Kastaniengerbstoff völlig ersetzen kann. Gerbdauer u. Lederqualität sind dieselben. Mimosa gibt bei geringerem Gerbstoffverbrauch ein höheres Rendement, doch ist das Leder etwas lichtempfindlicher. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 88—99. 1925.)

RIESS.

Cesare Schiaparelli, *Beiträge zum Studium des Sohlleders*. Die zur Best. des Auswaschbaren im Sohlleder angewandte Methode der Extraktion bei 45—50° entspricht nicht prakt. Verhältnissen. Ein besseres Bild erhält man, wenn man zunächst mit k. W. u. danach in der Wärme extrahiert. Vergleiche an Faß- u. Grubenleder ergaben bei ersterem mehr kalt Auswaschbares, bei letzterem mehr in der Wärme Lösliches. Grubenleder nimmt langsamer W. auf u. ist etwas reißfester als Faßleder, doch ist im Gebrauch kein wesentlicher Unterschied. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 418—26. 1925.)

RIESS.

Nikolaj Ivanovic Berestovoj und **Liboslav Masner**, *Die Extraktion des Chroms aus Chromleder mittels Seignettesalz*. Die Entchromung von Riemenkroupons mit Seignettesalz ist von der Zerkleinerung des Leders, von der Temp. u. von der Menge u. Konz. des Salzes abhängig. Die Regenerierung des Seignettesalzes erfolgt durch Zugabe der berechneten Menge H_2SO_4 , um das schwerlösliche saure K-Tartrat auszufüllen. Zur Regenerierung des Cr muß man durch Calcinieren des Eindampfrückstandes den Komplex zerstören. Die Entchromung auf diesem Wege ist möglich, jedoch vom ökonom. Standpunkt aus noch zu studieren. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 449—53. 1925.)

RIESS.

J. A. Wilson und **A. F. Gallun jr.**, *Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit von Kalb- und Ziegenleder in Abhängigkeit vom Ölgehalt*. Beim Vergleich von vegetabil. u. chromgegerbten Fellen zeigt sich, daß bei niederem Fettgehalt im allgemeinen Chromleder etwas stärker u. bei höherem Fettgehalt etwas schwächer sind als vegetabil. Leder. Chromgare Kalb- u. Ziegenleder wurden mit verschiedenen Mengen Klauenöl gefettet: bei Kalbleder wird die Zerreißfestigkeit durch das Fett stark erhöht, die Dehnbarkeit nicht wesentlich geändert, während bei Ziegenleder mit steigendem Ölgehalt die Dehnbarkeit stark zunimmt, aber die Zerreißfestigkeit kaum geändert wird. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 123—25. 1925.)

RIESS.

K. Seshachalam Choudary, *Gärung von Gerbbrühen*. Der Artikel gibt ein Bild über den heutigen Stand unserer Kenntnisse der Veränderungen, welche die Gerbbrühen bei längerem Stehen erleiden unter besonderer Berücksichtigung der Säurebildung. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 111—23. 1925.)

RIESS.

Gino Carrara, *Neuere Entwicklungen in der Chemie der natürlichen Gerbstoffe*. Zusammenstellung der neueren Literatur über die Konst. der natürlichen Gerbstoffe. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 466—71. 1925. Karlsruhe, Polytechn.)

ZANDER.

P. Jakimow, *Über die Gewinnung der Badancurzel*. Die Gewinnung des Badan ist eng mit der Waldarbeit verbunden. Von den beiden in Rußland massenhaft vorkommenden Arten desselben, *Saxifraga crassifolia* u. *Saxifraga crassifolia Sibirica*, kommt vorwiegend letzterer in Betracht, da dessen Wurzeln größer u.

leichter zu ernten sind. Die ertragreichsten Gebiete sind: der Oberlauf des Jenissei, das Altaigebiet u. das Gebiet von Semipalatinsk. Die bis 2 1/2 m langen u. bis 2 1/2 cm dicken Wurzeln werden gesammelt, erst an der Luft, dann in Trockenräumen gut getrocknet u. endlich auf Flößen verschifft. Feuchter Badan fermentiert leicht unter namhaftem Gerbstoffverlust, ebenso schädlich wirkt zu schnelles Trocknen. (Collegium 1925. 534—37.) RIESS.

P. Jakimow, *Badan, ein sibirisches Gerbmittel. Ergänzender Bericht*. Das Haupthindernis für die Verbreitung des Badan ist die Entfernung u. die Unbewohntheit der Stätten seines V., weshalb Badan teurer ist als ausländ. Gerbstoffe. Der Gerbstoffgehalt ist nicht hoch (ca. 20%). Extraktfabriken an Ort u. Stelle könnten die Gewinnung rentabler machen. Eine andere Möglichkeit wäre der Anbau von Badan im nördlichen europäischen Rußland, wo er sehr gut gedeiht. Die Pflanzen, die ebensoviel Gerbstoff enthalten wie die Wurzeln, erneuern sich aus diesen innerhalb 3 u. aus den Samen innerhalb 4 Jahren. (Collegium 1925. 537—39.) RIESS.

C. Schiaparelli und **C. Avenati-Bassi**, *Über vegetabilische Gerbstoffe und Pseudogerbstoffe*. Vf. führt das geringe Gerbvermögen nicht basifizierter Cr-Alaunlsgg. auf den sauren Charakter der Lsg. zurück u. schließt daraus, daß vegetabil. Gerbstoffe saurer Natur ebenfalls schlechter gerben müssen. Verss. an Blütenstücken ergaben folgende Schrumpfungstemp.: Tannin 63—64°; Summach 76° u. Quebracho 81—82°. Danach wäre Tannin infolge seines sauren Charakters ein Pseudogerbstoff u. nicht die COOH-Gruppe, sondern eine Chinon- oder Aldehydgruppe träte in Rk. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 411—13. 1925.) RIESS.

Schell, *Studium und Befürwortung der Entwicklung neuer Gerbmaterialeien in Frankreich*. Die einheim. Kastanienwälder drohen einer Krankheit (maladie de l'Encre) zum Opfer zu fallen. Vf. diskutiert die Möglichkeiten der Bekämpfung derselben resp. den Anbau von Mimosaarten (Mimosa tannifera u. acacia decurrens mollissima), die das wachsende Defizit an Kastaniengerbstoff ausgleichen könnten. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. 9. 71—73. 1925.) RIESS.

E. Simoncini, *Harn als Beizmittel bei der Aufbürstfärbung von Handschuhledern und sein Ersatz*. Die Verss. ergaben, daß als Ersatz für vergorenen Harn mit Vorteil folgende Lsgg. verwandt werden können: 1. Na₂HPO₄ 470 g, NH₄Cl 200 g, NH₃ 200 g in 100 Liter W. — 2. Na₂HPO₄ 450 g, NH₄Cl 250 g, Na₂CO₃ 80 g in 100 Liter W. (Bollet. Industria delle Pelli 3. 269—76. 1925. Neapel.) GRIMME.

J. E. Weißberg, *Das Weich- und Blössengewicht*. Die für die Betriebskalkulation so wichtige Best. des Weich- u. Blössengewichts ist vom pH-Wert der Lsg., der Temp. u. der Zeit des Abtropfens weitgehend abhängig. Schon nach 2-stündigem Abtropfenlassen ist der Wassergehalt der geweichten Häute gleich dem der frischen Haut. Vf. schlägt deshalb vor, das Blössengewicht bei dem isoelektrischen Punkt der Haut, bei bestimmter Temp. nach 2-stündigem Abtropfenlassen zu bestimmen. (Collegium 1925. 522—25.) RIESS.

G. Parsy, *Bestimmung des Gesamtschwefels in Gerbextrakten. Besondere Einzelheiten über den Gebrauch der kalorischen Bombe von Malher*. Die Methode besteht in der Verbrennung des mit 10% MgO gemischten Extraktes in der kalorimetr. Bombe wie bei einer Heizwertbest. Die Bombe enthält etwas NaOH zur Bindung der H₂SO₄, die gravimetr. bestimmt wird. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 400—02. 1925.) RIESS.

F. Klinger, *Beitrag zur Untersuchung gebrauchter Chromgerbbrühen*. Vf. findet, daß die Cr-Best. in gebrauchten Brühen durch Oxydation mit Na₂O₂ u. Titration mit Ferrosalz u. Permanganat genügend genaue Resultate gibt; Zusätze von CaSO₄ oder Lederleim beeinflussen die Ergebnisse nicht. (Collegium 1925. 525—26.) RIESS.