

# Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 8.

25. August.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Elliot Q. Adams**, *Der Gebrauch von hoch- und tiefgestellten Exponenten in der Mathematik und der Chemie.* (Science 63. 621—22. — C. 1926. I. 2869.) JOSEPHY.

**Georges Homès**, *Über das stabile Gleichgewicht physiko-chemischer Systeme.* (Vgl. TH. DE DONDER, C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1922; C. 1925. II. 1122.) Entw. einiger für verschiedene thermodynam. Funktionen äquivalenter Beziehungen. — Hinweis auf nicht äquivalente Aussagen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 724—31. 1925.) CASSEL.

**C. N. Hinshelwood** und **W. K. Hutchison**, *Ein Vergleich zwischen mono- und bimolekularen Gasreaktionen. Die thermische Zersetzung von gasförmigem Acetaldehyd.* Vff. beschreiben die therm. Zers. von gasförmigem Acetaldehyd im Bereich von 430 bis 592°. Die nach dem Schema  $\text{CH}_3\text{-CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  verlaufende Rk. erweist sich auf Grund von Geschwindigkeitsmessungen als bimolekular u. unter den gewählten Versuchsbedingungen als völlig im homogenen Medium verlaufend. Die Geschwindigkeit kann mittels der Gleichung:  $K = 5,5 \cdot 10^{10} \sqrt{T} \cdot e^{-45500/RT}$  dargestellt werden ( $K$  = Grammolekeln pro l l in 1 sec.). — Nimmt man an, daß je 2 zusammenstoßende Molekeln reagieren, deren Energieinhalt beim Zusammenstoß  $\geq 45500$  Cal. (für 2 Gramm-Molekeln) beträgt, so läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit mittels einfacher kinet. Ansätze berechnen, die mit der experimentell gefundenen Gleichung befriedigend übereinstimmt. Vff. weisen auf den Kontrast zwischen dieser Rk. u. der, in chem. Beziehung sehr ähnlichen, von ihnen untersuchten therm. Zers. des Acetons (S. 688) hin. Letztere verläuft monomolekular, also anscheinend unbeeinflußt von Zusammenstößen, u. es zeigt sich auch in der Tat, daß die in der Zeiteinheit zersetzte Molekülzahl  $10^5$ -mal größer ist als die Zahl der Molekeln, die in der Zeiteinheit die Aktivierungswärme infolge von Zusammenstößen erhalten könnte. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 111. 380—85. Oxford.) FRANKENBURGER.

**Linus Pauling**, *Dielektrizitätskonstante und Molekulargewicht von Bromdampf.* Vf. bestreitet die Schlußfolgerungen einer Arbeit von BRAMLEY (Physical Review 25. 858; C. 1925. II. 1329), wonach aus Messungen der DE. für Bromdampf das Mol.-Gew.  $(\text{Br}_2)_6$  folgen sollte. (Physical Review [2] 27. 181—82.) CASSEL.

**S. Zeitlin**, *Die Löslichkeiten von Kaliumhaloiden in Alkohol-Wassergemischen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 39—44. — C. 1926. II. 175.) BIKERMAN.

**A. E. Brodsky**, *Anmerkung zu der vorstehenden Arbeit von S. Zeitlin: Die Löslichkeit von Kaliumhaloiden in Alkohol-Wassergemischen.* Die Angaben ZEITLINS bestätigen die Waldensche Regel, wonach die Löslichkeit der  $(\text{DE})_3$  proportional ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 45.) BIKERMAN.

**Heinrich Rheinboldt** und **Mariette Kircheisen**, *Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme.* 3. Mitt.: Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ von Systemen mit Mischkrystallen. (2. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 187; C. 1926. I. 2873.) Vorliegende Mitt. behandelt Systeme solcher Stoffe, die auch im festen Zustand ineinander l. sind, so daß es zur B. von Mischkrystallen kommt. Je nachdem ob sich die Komponenten im kristallisierten Zustand unbegrenzt oder nur beschränkt mischen, ergeben sich nach ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 385 [1899]) 5 Typen von Zustands-

diagrammen, denen Vf. einen 6. Typus von RUER (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 4 [1907]) beifügen. Stets gilt die völlige Löslichkeit der geschm. Komponenten ineinander als Voraussetzung. Da unterhalb der solidus-Kurve das Gebiet des völlig Erstarrten, oberhalb der liquidus-Kurve das der homogenen Schmelze liegt u. nur in dem durch beide Kurven begrenzten Gebiet Krystalle neben Schmelze vorliegen, so muß theoret. die „Auftaukurve“ mit der s-Kurve u. die „Schmelzkurve“ mit der l-Kurve zusammenfallen. Die prakt. Resultate werden dieser Forderung gerecht. Die 6 Typen werden durch folgende Beispiele belegt: *Naphthalin*— $\beta$ -*Naphthol*, *d-Carvoxim*—*l-Carvoxim*, *Naphthalin*— $\beta$ -*Naphthylamin*, *p-Bromjodbenzol*—*p-Dijodbenzol*, *p-Chlorjodbenzol*—*p-Dijodbenzol*,  $\alpha$ -*Benzylidennaphthylamin*— $\beta$ -*Benzylidennaphthylamin*. Da die Resultate nur an Hand der Diagramme verständlich sind, so muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 199—211. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

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

**R. de L. Kronig**, *Das magnetische Moment des Elektrons*. Vf. erhebt Einwände gegen das magnet. Moment des spinnenden Elektrons, über die bereits berichtet ist (vgl. S. 2.) (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 328—30. New York, Columbia Univ.) JOSEPHY.

**Felix Joachim v. Wiśniewski**, *Über zweiatomige Molekeln*. Ist  $K$  die DE. der betreffenden gasförmigen Verb.,  $d$  der Abstand der Atome in der Molekel u.  $N_0$  gleich Zahl der Molekeln in 1 cem (Loschmidtsche Zahl), so gilt für  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $CO$  u.  $N_2$  die empir. Beziehung  $K = 1 \pm 3\sqrt{3} \pi \cdot N_0 \cdot d^3$ ; da aber  $\sqrt{K}$  gleich dem Brechungsindex  $n$  ist, so gilt:  $n = 1 + \frac{3\sqrt{3} \pi}{2} N_0 d^3$ . Die Richtigkeit dieser Formel läßt sich daran prüfen,

daß nach Einsetzen der bekannten Werte von  $K$  oder  $n$  u.  $d$  (aus dem Trägheitsmoment  $J$ , berechnet) sich richtige Werte für  $N_0$  ( $\approx 2,7 \cdot 10^{19}$ ) ergeben müssen; dies ist in der Tat für obige Verbb. der Fall. Auch bei Zugrundelegung des Typs des Debyeschen  $H_2$ -Molekülmodells ergeben sich aus dem Zusammenhang zwischen der gemessenen Ionisierungsenergie u. dem Atomabstand in den Molekeln  $d$ -Werte, welche zu richtigen Werten von  $N_0$  führen. Vf. zeigt, daß auch für die Spaltung mehratomiger Molekeln in 2 Spaltstücke ( $HCN$  in  $H^+$  u.  $CN^+ + 2$  Elektronen) sich gemäß der letzteren Beziehung  $d$ -Werte ergeben, welche bei der Prüfung durch Einsetzen in die erstgenannte Gleichung  $N_0$  richtig ergeben. Es ist  $d$  für:  $HCl = 1,24 \cdot 10^{-8}$ , für  $HBr = 1,37 \cdot 10^{-8}$ , für  $CO = 1,15 \cdot 10^{-8}$ , für  $N_2 = 1,10 \cdot 10^{-8}$ , für  $HCN = 1,16 \cdot 10^{-8}$ . Für  $HJ$  u.  $H_2$  kann  $d$  nicht unmittelbar berechnet werden, da das Trägheitsmoment derselben nicht bekannt ist; man muß es daher auf Grund eines Molekülmodells dieser Verbb. errechnen. Nimmt man das Bohr-Debyesche Modell als gegeben an, so kann  $K$  theoret. aus dem Ansatz berechnet werden, der unter Vernachlässigung der Dispersion die Deformation der Molekeln in einem äußeren konstanten elektr. Feld betrifft. Hierbei ergibt sich, falls  $r$  = Radius der äußeren Elektronenbahnen der betreffenden Moll. ist,

$$K = 1 + 24,4 \pi N_0 r^3,$$

während, um obiger, empir. gefundener Beziehung zu genügen,  $K = 1 + 8 \pi N_0 \cdot r^3$  sein muß. Die allgemein angenommene Theorie der Dielektrika vermag also nicht durch Benutzung des oben erwähnten Modells den empir. aufgestellten Ausdruck für die DE. wiederzugeben. (Ztschr. f. Physik 37. 126—36. Lazin, Polen.) FRANKENBURGER.

**Kristian Höjendahl**, *Dipolmoment und Molekularstruktur*. Das Dipolmoment eines Mol. ist an eine bestimmte polare Gruppe im Mol. gebunden, während der Rest des Mol. nicht polar ist. Dann müßte das Dipolmoment eines Mol., das mehrere polare Gruppen enthält, die Vektorsumme der Dipolmomente der einzelnen Gruppen sein. Um diesen Satz zu prüfen, hat Vf. einerseits das Dipolmoment  $\mu$  experimentell bestimmt, die unten angegebenen Werte sind für unendliche Verdünnung in Bzl.-Lsg.

berechnet. Dabei ergibt sich auch die Dissoziationskonstante  $k$ . Andererseits hat Vf. das Dipolmoment  $v$  mehrfach substituierter Benzolderivv. aus den monosubstituierten Benzolderivv. berechnet. Folgende Werte ergaben sich: für *Chlorbenzol*  $\mu$   $1,58 \times 10^{-18}$ ,  $k$  0,04, *Brombenzol*  $\mu$   $1,56 \times 10^{-18}$ ,  $k$  0,10, *Dimethylanilin*  $\mu$   $1,39 \times 10^{-18}$ , *o-Dinitrobenzol*  $\mu$   $5,95 \times 10^{-18}$ ,  $v$   $6,5 \times 10^{-18}$ ,  $k$  0,36; *m-Dinitrobenzol*  $\mu$   $4,02 \times 10^{-18}$ ,  $v$   $3,75 \times 10^{-18}$ ,  $k$  0,26; *p-Dinitrobenzol*  $\mu$   $0,8 \times 10^{-18}$ ,  $v$  0,00, *symm. Tribrombenzol*  $\mu$   $0,3 \times 10^{-18}$ ,  $v$  0,00; *o-Nitrotoluol*  $\mu$   $3,56 \times 10^{-18}$ ,  $v$   $3,62 \times 10^{-18}$ ; *p-Nitrotoluol*  $\mu$   $4,30 \times 10^{-18}$ ,  $v$   $4,18 \times 10^{-18}$ ,  $k$  0,24; *o-Chlornitrobenzol*  $\mu$   $4,25 \times 10^{-18}$ ,  $v$   $4,75 \times 10^{-18}$ ; *m-Chlornitrobenzol*  $\mu$   $3,38 \times 10^{-18}$ ,  $v$   $3,27 \times 10^{-18}$ , *p-Chlornitrobenzol*  $\mu$   $2,52 \times 10^{-18}$ ,  $v$   $2,17 \times 10^{-18}$ ,  $k$  0,07; *p-Bromnitrobenzol*  $\mu$   $2,69 \times 10^{-18}$ ,  $v$   $2,19 \times 10^{-18}$ . Wegen der sogenannten Atom-polarisation sind die kleinen Werte nicht sehr genau. Cl, Br u. die  $\text{NO}_2$ -Gruppe sind gleich geladen, während die Methylgruppe entgegengesetzt geladen ist. (Nature 117. 892. Kopenhagen, Univ.) JOSEPHY.

**Thomas J. Killian**, *Durch Rubidium- und Kaliumdämpfe verursachte Thermioneneffekte*. Vf. findet für Rb u. K analoge Effekte wie die für Cs von LANGMUIR (Proc. Royal Soc. London Serie A. 107. 61; C. 1925. I. 1044) beobachteten, nämlich Erhöhung der Elektronenemission eines glühenden W-Drahtes bei Anwesenheit der Dämpfe dieser Metalle. Infolge der höheren Elektronenaffinität des W (4,53 Volt) gegenüber derjenigen eines Rb- oder K-Atoms (4,16 u. 4,32 Volt) bilden sich positive Ionen dieser Metalle, die bei Glühdrahttemp. über  $1000^\circ$  vom W-Draht zu einem denselben konzentr. umgebenden zylindr. Kollektor weggezogen werden. Unterhalb dieser Temp. werden die  $\text{Rb}^+$  bzw.  $\text{K}^+$ -Ionen an der Oberfläche des W-Drahtes adsorbiert, vermindern die Austrittsarbeit der Elektronen aus demselben u. erhöhen so dessen Elektronenemission. Der Betrag der therm. Ionisierung bei verschiedenen Glühdrahttemp. stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit dem nach SAHAS Temp.-Ionisierungsformel errechneten Betrag überein. Bei tieferen Temp. ist der Glühdraht teilweise mit adsorbierten Ionen bedeckt, die Elektronenemission steigt in diesem Gebiet exponentiell mit der reziproken absol. Temp. Diese Beziehung gilt in denjenigen Temp.-Gebieten nicht mehr, in welchen die mittlere Verweilzeit eines Atoms an der Oberfläche kürzer wird; bei hohen Temp. nimmt dann die Elektronenemission logarithm. mit der reziproken absol. Temp. ab. Die Emission positiver Ionen steigt logarithm. mit der reziproken absol. Temp. an, bis ein gewisser Bruchteil der auf den Glühdraht treffenden Atome ionisiert wird; weitere Steigerung der Temp. verursacht dann Ionisierung aller auftreffenden Atome. Das Zusammenfallen der experimentell ermittelten Punkte mit der theoret. Raumladungskurve zeigt, daß innerhalb der untersuchten Druckgebiete jedes Ion die Masse eines einzelnen Atoms besitzt. Aus dem maximalen Ionenstrom werden die Dampfdrucke von Rb u. K errechnet; für Rb ist  $\lg p = 10,55 - 4132/T$  u. für K  $\log p = 11,83 - 4964/T$  ( $p$  in Bar gemessen). (Physical Review [2] 27. 578—87. Schenectady, Gener. Electr. Co.) FRANKENBURGER.

**James W. Broxon**, *Natürliche Ionisierung in Gasen*. Vf. stellt Messungen über die Druckabhängigkeit der natürlichen Ionisierung in Luft,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  u.  $\text{CO}_2$  innerhalb einer Stahlkugel von 1 Fuß innerem Durchmesser an; er variiert hierbei den Druck von 1—75 at (vgl. H. F. FRUTH, Physical Review [2] 22. 109; C. 1924. I. 999). Es zeigt sich, daß im Gebiet hoher Drucke die Ionisierungsänderung bei Druckerhöhung nur noch gering ist (0,4—1 Ion/cm sec at), jedoch lassen sich keine „Sättigungswerte“ erreichen; ferner zeigt  $\text{N}_2$  kein anormales Verh. Messungen mit Ionisierungskugeln verschiedener Größe lassen keine eindeutige Abhängigkeit der natürlichen Ionisierung pro Volumeneinheit erkennen. Einfluß des Wandmaterials: Verss. mit  $\text{O}_2$  in Al- u. Cu-Gefäßen gleicher Wandstärke zeigen, daß Al die Ionisierung bei niederen Drucken erhöht, bei hohen Drucken ihre Steigerung mit Druckzunahme vermindert. Die Cu-Wand setzt die Absolutwerte der Ionisierung bei hohen Drucken herab.

W.-Dampf ist ohne erheblichen Einfluß auf Absolutwert u. Druckkoeffizient der natürlichen Ionisierung. Die absoluten u. relativen Änderungen der Ionisierung mit der Zeit hängen lediglich vom Druck ab: Erstere sind während einer 24-std. Beobachtungszeit etwa 2-mal, letztere etwa  $\frac{1}{5}$  so groß in  $O_2$  bei 55,4 at als in Luft von Atm.-Druck. Schwache Anzeichen deuten auf tägliche period. Schwankungen hin. Verss., beim Auftreten chem. Rkk. ( $H_2S + Ag$ ,  $H_2S + O_2$ ) Veränderungen der natürlichen Ionisierung nachzuweisen, sind negativ. (Physical Review [2] 27. 542 bis 554. Colorado, Univ.)

FRANKENBURGER.

**Richard Rudy**, *Kollektorcharakteristiken in Helium*. Die primären Ionen, die einen Kollektor treffen, der gegen die Anode negativ geladen ist, wurden bei verschiedenen Heliumdrucken (0,01 bis 0,1 mm) untersucht. Der Entladungsstrom beträgt 5 m-Amp., die Anode wird auf 70 V gehalten. Mit der Entfernung des Kollektors von der Kathode nimmt die Anzahl der aufgenommenen Elektronen ab, gleichzeitig nimmt die Neigung der Volt-Amp.-Charakteristik des Kollektors ab, das weist darauf hin, daß auch Elektronen, die ohne Zusammenstoß durch das Gas gelangt sind, Energie verloren haben. Für gleiche Drucke u. gleiche Entfernungen ist der Energieverlust in He viel kleiner als in Ne. Wenn der Strom auf 10 m-Amp. erhöht wurde u. der Kollektor sich in der Nähe der Anode befand, betrug der Sprung vom positiven Sättigungsstrom zum Elektronenstrom in einigen Fällen ungefähr  $\frac{3}{4}$  m-Amp. u. war durch eine Änderung in der Verteilung des Leuchtens in der Entladungsröhre nachzuweisen. (Journ. Franklin Inst. 201. 799—800. Nela Res. Labor.)

JOSEPHY.

**H. B. Wahlin**, *Die Bewegung von Elektronen in Wasserstoff und Helium*. Vf. mißt die Elektronenbeweglichkeiten in  $H_2$  u. He von 760 mm Druck nach der Rutherford'schen Wechselstrommethode für elektr. Felder von 0,5—46 Volt/cm. Die für Feldstärken Null errechneten Grenzwerte der Beweglichkeiten sind für  $H_2$  6700 cm/sec pro Volt/cm u. für He 10 840 cm/sec pro Volt/cm. Es zeigt sich, daß K. T. COMPTONS Theorie der Elektronenbeweglichkeiten die tatsächlich beobachtete Veränderung der Beweglichkeiten mit der Feldstärke ergibt, falls angenommen wird, daß der beim Stoß eines Elektrons erfolgende Energieverlust auf ein  $H_2$ -Mol. das 2,16-fache, auf ein He-Atom das 8,6-fache des Energieverlustes beträgt, der bei elast. Stoß auftreten würde. Aus den für verschwindende Feldstärke errechneten Beweglichkeiten ergibt sich die mittlere freie Weglänge für Elektronen, die im therm. Gleichgewicht mit dem Gas stehen, für  $H_2$  bei 1 mm Druck zu 0,0408 cm u. für He bei 1 mm Druck zu 0,066 cm, was etwa gleich der Hälfte der aus der kinet. Theorie ermittelten Werte ist. (Physical Review [2] 27. 588—95. Wisconsin, Univ.)

FRANKENBURGER.

**Giorgio Piccardi**, *Die Affinität des neutralen Bromatoms zum Elektron*. Vf. verfährt zur Best. der Affinität des neutralen Bromatoms zum Elektron in derselben Weise wie beim Jod, indem er Äthylbromid in die 2600° h. Flamme einführt. Bei dieser Temp. ist die Dissoziation des  $Br_2$  in 2 Br bis auf 0,001—0,003% vollkommen. Der Betrag an aus Br u. freiem H gebildeter HBr, die unter den Versuchsbedingungen auch zu ca. 90% wieder dissoziiert, wird in Rechnung gestellt. Vf. findet als Mittel aus 3 Verss. die Elektronenaffinität zu  $Q = 86700$  cal., in bester Übereinstimmung mit dem nach BORN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 679; C. 1920. I. 448) berechneten Wert von  $Q = 87000$  cal. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 3. 566—68. Florenz, Univ.)

RAECKE.

**Edward Condon**, *Bemerkungen über die durchdringende Strahlung*. Ausgehend von der Vorstellung des „Neutrons“ berechnet der Vf. die Frequenz der einfachen harmon. Oscillationen, die das Neutron ausführt, u. gelangt zu einem Wert, der ziemlich gut mit dem von MILLIKAN für die Frequenz der durchdringenden Strahlung gefundenen Wert übereinstimmt. Mit Hilfe eines geometr. Bildes berechnet der Vf. ferner noch die Absorption dieser Strahlung u. kommt auch hier zu einer Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die Rechnung gibt auch die von MILLIKAN gefundenen

Abweichungen des Absorptionskoeffizienten vom Exponentialgesetz richtig wieder, (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 323—26. Univ. of California.) JOSEPHY.

**R. W. James** und **J. T. Randall**, *Das Zerstreuungsvermögen von Calcium und Fluor für X-Strahlen*. Vff. messen die absoluten Reflexionsintensitäten für eine Reihe von Röntgenspektren des *Flußspats*. Die Strukturamplituden im Krystall sind von drei verschiedenen Typen: Ca + 2F, Ca u. Ca — 2F. Die beobachteten Spektren werden auf drei entsprechenden Kurven angeordnet. Die Spektren des Typs Ca — 2F fallen bei kleinen Glanzwinkeln aus bzw. sie sind sehr schwach, werden dagegen bei größeren Glanzwinkeln relativ stärker als diejenigen vom Ca oder Ca + 2F-Typ, was darauf schließen läßt, daß das Streuvermögen des F gegenüber dem des Ca mit steigenden Werten des Glanzwinkels zurücktritt. Aus den Kurven, welche die Änderung der Quadratwurzeln der integrierten Reflexionen der 3 Typen von Spektren darstellt, lassen sich die Kurven für F berechnen. Für kleine Glanzwinkel stimmen letztere noch nicht völlig miteinander überein, koinzidieren aber für größere; erstere Divergenz ist einer infolge von „Extinktion“ erfolgenden Absorptionsvermehrung zuzuschreiben. Auf Grund der Annahme, daß die Extinktion der beobachteten Intensität proportional ist, lassen sich die Abweichungen der 3 Kurven untereinander beheben. (Philos. Magazine [7] 1. 1202—14. Manchester, Univ.)

FRANKENBURGER.

**A. Dauvillier**, *Ausdehnung des Spektrums der Röntgenstrahlen gegen das Ultraviolett. K-Spektrum des Kohlenstoffs*. Vf. untersucht das langwellige Gebiet der Röntgenstrahlung. Im Gegensatz zu der Millikanschen Methode, bei welcher die in Metallfunkenstrecken oder hochgespannten Elektronenentladungen neben opt. u. ultravioletter Strahlung auftretenden Röntgenstrahlen studiert werden, benutzt Vf. die übliche Anordnung der Röntgenröhre. Auf der aus beliebigem Material bestehenden Antikathode wird entweder durch Verdampfung oder Zerstäubung der Kathode eine dünne Schicht der Substanz erzeugt, deren Spektrum untersucht werden soll. Als Gitter dient eine kristallisierte in dünner Schicht ( $10^{-4}$  cm) erzeugte organ. Substanz, die auf einer das Licht wenig reflektierenden Unterlage angeordnet ist. Nach vergeblichen Verss. mit Graphit- u. Ebonitblättchen verwendet Vf. eine auf Pb niedergeschlagene Haut von *Melissensäure*, welche reine Seifenspektren mit einem Netzabstand von 87 Å liefert. Zwecks Ausschaltung des von der Anode abgebeugten, vom Netz reflektierten Lichtes wird nach vergeblichen Verss. mit dünnen Al-, Au- u. gefärbten Celluloidfolien eine dünne, im Hochvakuum auf Celluloid niedergeschlagene Mg-Schicht verwendet; sie läßt nur ein wenig blaues Licht u. 30% der K-Strahlung des C hindurch. Der App. besteht aus einer kleinen Röntgenröhre mit gekühlter Cu-Anode die durch ein dünnes Al-Fenster vom Vakuumspektrographen getrennt ist, der aus einem evakuierten Exsiccatorgefäß besteht. Auf einer Plattform innerhalb desselben wird das Präparat durch ein Uhrwerk in schwankender Bewegung (in 6 Stdn. um 24°) gehalten. Bei einer Dispersion von 1,19 Å per mm u. Aufnahmezeiten von 3 Stdn. treten die  $M_{\alpha\beta}$ -Linien des W bei 3000 Volt Röhrenspannung u. 20 Milliamp. Belastung auf. Eine intensive Linie von 45,3 Å wird als  $K_{\alpha_2}$  des C identifiziert; der schwach auftretende kontinuierliche Untergrund reicht bis 70 Å. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1083—85.)

FRANKENBURGER.

**O. S. Duffendack** und **Gerald W. Fox**, *Energieniveaus des Kohlenoxydmoleküls*. Durch Verss. über die Anregung des Kohlenoxydspektrums durch Elektronenstoß können Vff. die Ansicht von JOHNSON (Nature 117. 376; C. 1926. I. 3121) bestätigen, daß die Banden von CAMERON (Philos. Magazine [7] 1. 405; C. 1926. I. 2536) u. die 3. positive Bande dem neutralen CO-Mol. angehören. Die Messungen der Anregungsspannung ergaben, daß ein Teil der 3. positiven Bande bei 10,2 V aber ein anderer Teil erst bei 11,1 V auftritt. Beide Teile haben denselben Endzustand, aber der Ursprung des 2. liegt um  $8258\text{ cm}^{-1}$  (entsprechend 1,02 V) höher als der des 1. Vff. schließen, daß dieser 2. Teil zwar den Endzustand mit der 3. positiven Gruppe gemeinsam hat,

aber daß er doch ein von dieser verschiedenes System 3 A bildet, dessen Elektronenniveau 1,02 V höher liegt. Das System 3 A setzt sich aus den Banden 2295,2; 2389,0; 2489,9; 2597,1; 2711,35 A zusammen. Ferner stellt Vf. eine Hypothese zur Erklärung der komplexen Struktur der 3. positiven Bande auf. (Nature 118. 12—13. Univ. of Michigan.) JOSEPHY.

**E. O. Hulburt**, *Die Spektrallinien des Wasserstoffs in den Sternen und im Laboratorium*. In den Sternspektren sind die zahlreichen Balmeremissionslinien meistens relativ schmal, während die Absorptionslinien oft sehr breit darin erscheinen. Im Laboratorium lassen sich hingegen leicht breite Emissionslinien des Wasserstoffs erzeugen, während es bisher nicht gelungen war, breite Balmerabsorptionslinien zu erzeugen. Vf. weist nach, daß die Breite der Emissionslinien bei den Laboratoriumsverss. vom Starkeffekt herrührt; das elektr. Feld wird von den elektr. geladenen Teilchen, Elektronen, oder Ionen im Entladungsrohr erzeugt. Durch Zusatz eines inerten Gases läßt sich das leicht bestätigen. Die Breite der Balmerabsorptionslinien in den Sternspektren wird durch die Starktheorie u. die von SAHA (Philos. Magazine [6] 40. 472; C. 1921. I. 2) entwickelte Theorie der Ionisation von Gasen bei hohen Temp. erklärt. Für die Emission des Wasserstoffs in den Sternen sind die therm. Bedingungen zur Erzeugung breiter Linien nicht erfüllt. — Vf. geht dann auf die Bedingungen u. Methoden zur Erzeugung möglichst vieler Glieder der Balmerreihe ein (vgl. z. B. WOOD, Proc. Royal Soc. London Serie A 97. 455. Philos. Magazine [6] 44. 538; C. 1921. I. 346. 1923. I. 1260, HULBURT, Physical Review [2] 23. 593; C. 1924. II. 801). Zum Schluß werden noch die komplexen Balmerlinien in den Sternspektren behandelt. (Journ. Franklin Inst. 201. 777—98. Washington [D. C.], Nela Res. Labor.) JOSEPHY.

**Francis A. Jenkins**, *Die Linienspektren von Isotopen*. Vf. vergleicht die Spektren von Quecksilber von um 0,18 verschiedenem At.-Gew. Das Verhältnis der Isotopen 198 u. 204 wick in diesen Proben um 20 bzw. 27% der Werte für gewöhnliches Hg ab. Es konnten aber keine Unterschiede in den Wellenlängen der Linien 5461, 4359, 4078, 4047 oder ihrer Satelliten festgestellt werden. Auch die relativen Intensitäten der Satelliten waren in beiden Spektren gleich. Nach NAGAOKA sollten indessen in den den Isotopen 198 u. 204 entsprechenden Satelliten Intensitätsunterschiede von  $\frac{1}{4}$  u.  $\frac{1}{5}$  auftreten. — Im Spektrum von 2 Proben Chlor mit um 0,097 Einheiten von einander verschiedenem At.-Gew. konnte in einigen Fällen eine deutliche Verschiebung der Linien festgestellt werden, u. zwar lieferte das schwere Cl die kürzeren Wellenlängen. Die Verschiebungen waren klein, im äußersten Fall bei der Linie 4741 0,0012 Å.-E.). Das Auflösungsvermögen des Spektrographen betrug 400 000 bzw. 478 000. (Nature 117. 893. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) JOSEPHY.

**A. G. Shenstone**, *Quartett- und Dubletterreihe im Kupferspektrum*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 49. 951; C. 1925. I. 890). Vf. beschreibt die Terme  $^4P$ ,  $^4D'$ ,  $^4F$ ,  $^2P$ ,  $^2D'$ ,  $^2F$ , die durch Addition eines p-Elektrons zu  $^3D$  u.  $^1D$  entstehen. Der Term  $^4D$  ist negativ, u. alle Linien aus  $^4D_2$  u.  $^4D_3$  sind diffus. Durch Kombinationen mit den niedrigen Quartett- u. Dublettermen wurden 35 negative Terme gefunden. (Science 63. 641—42. Princeton Univ.) JOSEPHY.

**C. G. Bedreag**, *Über die komplexe Struktur des Kupferspektrums*. (Vgl. S. 536.) Das Bogenspektrum des Cu enthält mehrere komplexe Dubletts u. Quartetts. Es werden dieselben berechnet u. in einer Tabelle mit der Intensität der einzelnen Linien angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1333—35.) ENSZLIN.

**Wm. S. Creighton**, *Die Wirkung von Adrenalin auf die Lumineszenz von Glühwürmchen*. Wenn Adrenalin in den Körper eines Glühwürmchens (fire fly) injiziert wird, beginnen die Organe zu leuchten. Vf. gibt eine physiolog. Erklärung für diese Wrkg. des Adrenalins. (Science 63. 600—01. Princeton Univ.) JOSEPHY.

A<sub>3</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**F. Fichter**, *Neue Anschauungen über die elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen*. Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vf. u. seiner Mitarbeiter in den letzten Jahren (letzte Mitt. vgl. FICHTER u. HUMPERT, S. 1123). (Journ. de Chim. physique 23. 481—500. Chem. Weekblad 23. 302—10. Basel.) LI.

**C. Drucker und F. Luft**, *Die elektromotorische Kraft von Calciumelektroden*. Die EK. der Kette  $\text{Ca}_x\text{Hg} | \text{CaCl}_2(c) | 3\text{-n. KCl} | 1\text{-n. KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  wird bei verschiedenen Werten von  $x$  (Gew.-% Ca) u.  $c$  (mol/l) bestimmt.  $\text{H}_2$ -Durchleiten durch die Lsg. ist zwecklos, wenn diese vorher von  $\text{O}_2$  befreit worden war. Zur Erneuerung der Amalgamoberfläche waren wegen Störungen des Capillarelektrometers Strahlenelektroden nicht verwendbar; es wurde daher mit ruhenden, aber oft erneuerten Oberflächen gearbeitet. Die Schwankungen der EK. infolge geringer W.-Zers. sind im Gebiet von  $c = 0,1—0,01$  u.  $x = 0,02—0,05$  am kleinsten, bei anderen Konz. lassen sich keine brauchbaren Resultate erhalten. Die Größe der Elektrodenoberfläche ist ebenfalls wichtig für die Meßgenauigkeit. Vff. beanspruchen bei ihren endgültigen Messungen eine Genauigkeit auf einige Bruchteile eines Millivolts. Bei  $x = 0,0253$  u.  $c = 0,02$  wurde z. B. gefunden: EK. (I) =  $-2,256$  V, umgerechnet auf 1 mol/l  $\text{Ca}^{++}$  2,204 V, für die Abhängigkeit von der Amalgamkonz. ergab sich  $\Delta\pi/\Delta\log x = 0,031$  V in annähernder Übereinstimmung mit LUCASSE (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 743; C. 1925. I. 2293.) Die EK. (II) der Kette  $\text{Ca} | \text{CaJ}_2$  gesätt. in Pyridin  $| \text{Ca}_x\text{Hg}$  ( $X = 0,0253\%$ ) beträgt bei  $17^\circ$  0,843 V nahe der von TAMELE (Journ. Physical Chem. 28. 502 [1904]) angegebenen Zahl; die Messungen wurden in einem offenen Gefäß ausgeführt, da andernfalls Passivitätserscheinungen auftraten. Kombination von (I) u. (II) liefert  $oe_p = -2,76$  Volt. Thermodynam. Berechnung der Normalspannung  $\text{Ca} | \text{n.-Ca}^{++}$  aus den Wärmetönungen der Rkk.  $[\text{Ca}] + [\text{X}_2] + aq = \text{CaX}_2 aq + Q$ , ( $X = \text{Cl, Br, J}$ ) u.  $[\text{Ca}] + \frac{1}{2}(\text{O}_2) + aq = \text{Ca}(\text{OH})_2 aq + Q_1$  ergibt Werte von  $-2,8$  bis  $-3,1$  V; der experimentell gefundene stellt offenbar einen Minimalbetrag dar. — Vff. bestimmen die EK. der Kette  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{CaCl}_2, (c_1) | \text{CaCl}_2(c_2), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  u. die Überföhrungszahl des  $\text{CaCl}_2$  im Bereich von 0,016 u. 0,0014 mol/l u. stellen ein Minimum der Anionenüberföhrungszahl bei ca. 0,01 mol/l fest. Zur Erklärung wird angenommen, daß außer dem komplexen Anion  $\text{CaCl}_3^-$  auch das primäre Kation  $\text{CaCl}^+$  anwesend ist, dessen Einfluß in hoher Verd. den von  $\text{CaCl}_3^-$  überwiegt, aber mit steigender Konz. zurücktritt. Unter Annahme des Grenzwertes der Überföhrungszahl von  $\text{CaCl}_2$  zu  $n_{\text{Cl}} = 0,570$  folgt: molare Beweglichkeit von  $\text{Ca}^{++}$  bei  $18^\circ$   $u_{\text{Ca}} = 49,2$ , Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda_0 = 114,4$ . Vergleich der Überföhrungsverss. u. der gefundenen EKK. der Konzentrationskette zeigt, daß auch in  $\frac{1}{100}$ -mol. Lsg.  $[\text{Ca}^{++}]$  u.  $\frac{1}{2}[\text{Cl}^-]$  noch etwas verschieden sind u. ergibt für die Beweglichkeit von  $\text{CaCl}_3^-$  ca. 30—40. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 307—29. Leipzig u. Breslau.) KRÜGER.

**Edwin H. Hall**, *Neue Beweise zugunsten einer dualistischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit*. Vf. weist darauf hin, daß Beobachtungen über Peltiereffekte bei Stromumkehr in homogenen Metallkristallen sowie über die Temp.-Abhängigkeit der Elektronen- u. Thermionenbewegung in Metallen in bestem Einvernehmen mit Ansätzen steht, die Vf. auf Grund seiner dualist. Theorie der metall. Leitfähigkeit entwickelt hat. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 63; C. 1921. III. 1452). (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 326—28. Harvard-Univ.) FRANKENBURGER.

**J. Errera und M. Lepingle**, *Dielektrizitätskonstante und Stereoisomerie der Äthylenverbindungen*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 135—38. — C. 1925. II. 897.) BKM.

**J. Errera**, *Bemerkungen über den Einfluß der Molekularstruktur auf die dielektrische Polarisation*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 154—57. — C. 1925. II. 897.) BKM.

**Erwin Lehrer**, *Über die Druckabhängigkeit der Suszeptibilität diamagnetischer Gase*. Vorl. Mitt. Vf. sucht die von A. GLASER (Ann. der Physik [4] 75. 459. 78.

641; C. 1925. I. 626. 1926. I. 1946) beobachtete Anomalie im magnet. Verh. diamagnet. Gase mittels einer Methode nachzuweisen, bei der eine bestimmte Druckdifferenz innerhalb des in einem starken Magnetfeld befindlichen Gases durch Erzeugung von verschiedenen Temp. innerhalb des Gasvolumens geschaffen wird. Die mit  $\text{CO}_2$  u.  $\text{Ar}$  durchgeführten Verss. lassen nichts von der von GLASER festgestellten Abhängigkeit der spezif. Suszeptibilitäten vom Druck erkennen. (Ztschr. f. Physik 37. 155—56. Tübingen, Physikal. Inst.) FRANKENBURGER.

Walther Meissner, *Zur experimentellen Prüfung der Entartung einatomiger Gase*. Vf. ermittelt den Bruchteil He, welcher nach dem Lindschen Verf. verflüssigt wird. Der Vergleich mit der entsprechenden Ausbeute, die bei anderen Gasen gefunden wurde, läßt Abweichungen vom klass. Theorem der übereinstimmenden Zustände erkennen. (Ztschr. f. Physik 36. 325—35. P. T. R., Berlin.) CASSEL.

H. Kamerlingh Onnes und J. D. A. Boks, *Isothermen des Heliums bei 4,2° abs. und darunter*. Es werden die Isothermen des He, bei  $-268,88^\circ$  u.  $0,27-0,99$  at, bei  $-269,37^\circ$  u.  $0,155-0,57$  at, bei  $-269,69^\circ$  u.  $0,23-0,35$  at u. bei  $-270,52^\circ$  u.  $0,031$  bis  $0,065$  at angegeben. (Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase 25. 41—43.) BIKERMAN.

## B. Anorganische Chemie.

F. W. Aston, *Die Isotopen des Schwefels*. Nachdem das Auflösungsvermögen des Massenspektrographen auf das 5-fache gegen früher (Nature 121. 547 [1920]) erhöht werden konnte, untersucht Vf.  $\text{SO}_2$  enthaltende Gase u. findet in allen Spektren außer der Linie 32 die schwachen Begleiter bei 33, 34 (S); 49, 50 (SO); 65, 66 ( $\text{SO}_2$ ). Das negative Massenspektrum von reinem  $\text{SO}_2$  zeigte ebenfalls alle 3 Linien. Die Intensitätsbeziehungen haben Isotopencharakter. Wie Mg u. Si ist S also ein dreifaches Element. In Mg, Si u. S ist die kleinste Massenzahl die häufigste.  $\text{S}^{34}$  scheint ungefähr dreimal so häufig zu sein wie  $\text{S}^{33}$ , beide zusammen betragen wahrscheinlich 3% des Ganzen. (Nature 117. 893—94. Cambridge.) JOSEPHY.

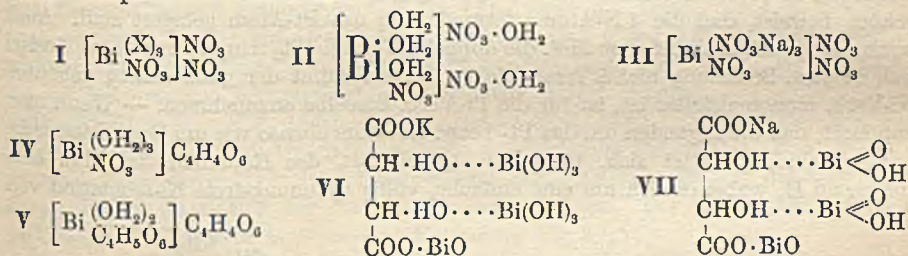
Fr. Fichter und Karl Humpert, *Oxydationen mit Fluor*. IV. *Qualitative und quantitative Verfolgung der Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Bisulfaten und Sulfaten*. (III. vgl. S. 367.) Die mit F behandelten wss. Lsgg. der Sulfate u. Bisulfate vom K u.  $\text{NH}_4$  enthalten außer den Persulfaten noch Sulfomonopersäure (oder ein anderes, sich leicht zers. Oxydationsmittel) u. zeigen aus diesem Grund im frisch bereiteten Zustand die auffallendsten Oxydationswrkgg. der wirksamsten Peroxyde u. Persäuren besonders rasch u. in besonders hohem Grade. In einer Reihe von quantitativen Verss. wurden das vorhandene  $\text{O}_3$  zusammen mit dem vergänglichen Oxydationsmittel, die Sulfomonopersäure u. das Persulfat titrimetr. unter Anwendung von  $\text{KJ}$  die Menge des vorhandenen Fluorsulfonations gravimetr. mittels Nitron bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestst. führten zu folgenden Schlüssen: Die Ausbeute an Oxydationsmitteln, die bei der Einw. von F auf die genannten Salze entstehen, ist um so besser, je konzentrierter die Lsg. u. je niedriger die Temp. ist. Deshalb gibt das am leichtesten l.  $\text{NH}_4\cdot\text{HSO}_4$  die besten Ausbeuten. Die Ausbeute an dem wirksamsten Oxydationsmittel ( $\text{O}_3$  + vergängliches Oxydationsmittel) ist relativ um so höher, je kürzer die Dauer der Einw. des F ist u. ist in den verd. Lsgg. der neutralen Salze höher als in den konz. der sauren. Die relative Ausbeute von Sulfomonopersäure ist, falls eine von den Vff. bei der Deutung ihrer analyt. Ergebnisse gemachte Annahme zutrifft, um so größer, je verdünnter die Lsg. ist, während die Menge der Fluorsulfonsäure mit der Konz. der Lsg. steigt. Ein Zusammenhang zwischen der Fluorsulfonsäure u. den peroxydierten Säuren konnte nicht gefunden werden. Weiter wurde festgestellt, daß 1 l der Lsg. von  $\text{KHSO}_4$ , die 388,6 g des Salzes enthält, 11,76 ccm  $\text{O}_3$  zu lösen vermag, woraus dann zu folgern ist, daß die Menge des vergänglichen Oxydationsmittels ein erhebliches Vielfaches von derjenigen des  $\text{O}_3$  beträgt. Die Ausbeute an K-



oder  $\text{NH}_4$ -Persulfat wird erhöht, wenn man während des Einleitens von F nicht zu stark kühlt. Beim Einleiten von F in die Lsgg. von Bisulfaten entsteht Persulfat, u. reichliche Mengen von ozonisiertem Sauerstoff entweichen,  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet sich jedoch nicht, während beim Einleiten von F in W. im wesentlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht, u. nur eine geringe Gasentw. stattfindet; erst nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. ist ein schwacher Geruch nach  $\text{O}_3$  wahrnehmbar. (Helv. chim. Acta 9. 602—11. Basel, Anstalt f. anorg. Chemie.) BÖTT.

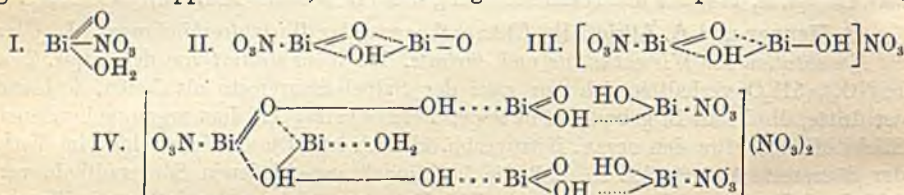
**Henry E. Armstrong**, *Wasserstoff als Anion*. (Vgl. S. 12.) Vf. erhebt erneut Protest gegen elektrochem. Wasserstoff u. wendet sich gegen die Erwiderung von LEWIS (vgl. S. 724) auf die Veröffentlichung des Vf. (Nature 118. 13.) JOSEPHY.

**B. Hepner und A. Likiernik**, *Untersuchungen über Wismutverbindungen. I. Über die Konstitution der Wismutnitrate und -tartrate*. Im Wismutnitrat von der empir. Zus.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verhalten sich nur zwei der Salpetersäurereste als Ionen, während der dritte, direkt an Bi gebunden, in seiner Reaktionsträgheit dem organ. gebundenen Stickstoff, wie etwa den organ. Nitroverbb. ähnlich ist. Dieser Unterschied im Verh. der Säurereste äußert sich so, daß die funktionell verschiedenen Säureradikale verschiedene Reaktionsfähigkeit zeigen. Die Entwässerung ergab, daß zwei Wassermoleküle leichter als die übrigen abgespalten werden. Aus diesen Tatsachen, sowie aus dem Nachweis einer Reihe von Einlagerungsverbb. vom Typus I ergibt sich für das n. Wismutnitrat ein der Formel II entsprechendes Konstitutionsbild, nach dem sich zwei Wassermoleküle in der zweiten Sphäre befinden u. deshalb weniger fest gebunden sind als die der ersten Sphäre. — Die von VANINO u. HARTL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 74. 144 [1906]) isolierten, krystallisierten u. in W. ohne Zers. löslichen Verbb. des Wismutnitrats mit Mannit u. Sorbit sind als Einlagerungsverbb. von der Zus.  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Mannit u.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Sorbit aufzufassen, in denen die Wassermoleküle der ersten Sphäre durch die OH-Gruppen der mehrwertigen Alkohole ersetzt sind. Gleichgebaut sind die Verbb.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{Mannit}$  u.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Glycerin}$ . Sie zeigen das Verh. binärer Elektrolyte. Auch die Erscheinung, daß Wismutnitrat sich in konz. Lsgg. von Neutralsalzen ohne Hydrolyse löst, deuten Vff. mit der B. von Einlagerungsverbb. entsprechend Formel III.



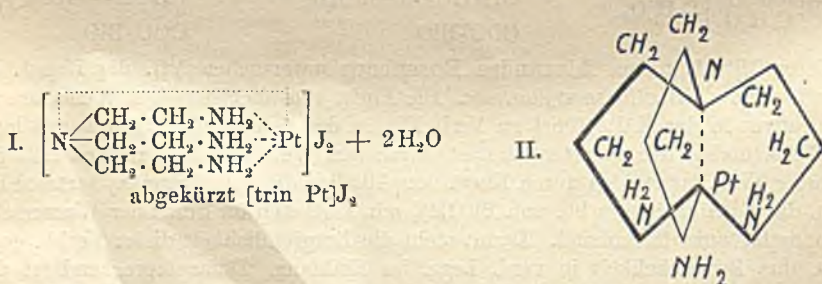
Unter Mitarbeit von **Alexander Rosenberg** untersuchen Vff. die Konst. der *Wismuttartrate* u. *Alkaliwismutyltartrate*. Die Einw. von überschüssiger Weinsäure auf Wismutnitrat in der Kälte führt zu Verb. IV, in der sich durch Erhitzen mit konz. wss. Weinsäurelsg. der Salpetersäurerest durch den Weinsäurerest ersetzen läßt (V). Aus dieser Verb. lassen sich durch Einw. von Alkalien die Alkaliwismutyltartrate herstellen, die als Additionsverbb. von  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  mit Tartraten im Sinne der Wernerschen Hydroxosalze aufzufassen sind. Damit steht die Empfindlichkeit dieser Verbb. gegen  $\text{CO}_2$  u. ihre Zersetzlichkeit in verd. Lsgg. im Einklang. Dementsprechend ist dem *Kaliumwismutyltartrat* von ROSENHEIM (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 48. 205 [1906]), die Formel VI zuzuschreiben. Das Na-Salz unterscheidet sich von dem K-Salz dadurch, daß es zwei Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert, woraus sich das verschiedene Verh. beider Salze erklärt. Diese Verb. (VII) zeigt deutlich die Eigenschaften einer Additionsverb. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 46—55.) SIEBERT.

**B. Hepner, Untersuchungen über Wismutverbindungen. II. Über die Konstitution der basischen Wismutnitrate.** (I. vgl. vorst. Ref.) Die Kenntnis der Konst. u. des Verh. des Wismutnitrats führt Vf. zur Erklärung des Hydrolysenvorgangs u. zur Aufstellung sicherer empir. Formeln für die *bas. Wismutnitrate*. Die als Ionen wirkenden Säurereste können durch wiederholtes Auskochen mit W. in Form von  $\text{HNO}_3$  entfernt werden; sie lassen sich in der Kälte mit verd.  $\text{NaOH}$  titrieren, während die direkt an Bi gebundenen Salpetersäurereste nicht mit  $\text{NaOH}$  nachweisbar sind. Erhitzt man n. Wismutnitrat in konz. wss. Lsg., so bildet sich als erstes Zersetzungsprod. in perlmutterglänzenden Schuppen Verb. I, die in II übergeht. Da hierbei Salpetersäure frei wird,



entstehen weitere Einwirkungsprodd. Isoliert wurde Verb. III, die in monoklinen Krystallen oder hexagonalen Platten krystallisiert u. in der Literatur als  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  beschrieben ist. — Durch Erhitzen oder Stehenlassen der verd. Wismutnitratlsgg. entstehen Krystalle der Verb. IV, von verschiedenen Forschern als „Magistrum Bismuthi Duflos“ bezeichnet. (Umfassende Literaturangaben vgl. Original.) Durch wiederholtes Auskochen mit W. liefern III u. IV die Verb. II, die als Baustein aller dieser Verb., deren Eigenschaften mit ihren Strukturbildern übereinstimmen, anzusehen ist, u. die das Endabbauprod. der *bas. Wismutnitrate* darstellt. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 55—65. Warschau, Pharm. Staatsinst.) SIEB.

**Hans Reihlen, Zur Stereochemie der Platosalze.** (Vgl. REIHLEN u. NESTLE, S. 370.) Die Existenz des von MANN u. POPE (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 444; C. 1926. I. 2450) hergestellten Tetramminplatosalzes, des  $\beta, \beta', \beta''$ -Triamintriäthylaminplatojodids (I), in dem das W. im Vakuum flüchtig ist, also nicht zum komplexen Kation gehört, beweist, daß die 4 N-Atome tetraedr. um das Pt-Atom gelagert sind. Auch wenn man annimmt, daß dem Mol. die doppelte Formel  $[\text{Pt}_2 \text{trin}_2] \text{J}_4$  zukommt, ändert sich in ster. Beziehung nichts Wesentliches; da das Sulfat der ganz analog gebauten Ni-Verb. monomolekular ist, ist für die Pt-Verb. dasselbe anzunehmen. — Wenn man annimmt, daß die Liganden um das Pt- bzw. Ni-Atom ebenso wie um C u. N tetraedr. gelagert sind, gestaltet sich, perspektiv. gezeichnet, das Raumbild des Mol. entsprechend II, wobei es sich um eine einfache, völlig spannungsfreie Kombination von

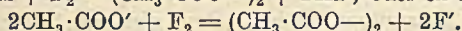
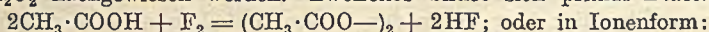


3 Fünfringen handelt, deren Ebenen im Winkel um  $120^\circ$  zueinander liegen u. die sich in einer Geraden schneiden. Das Pt- u. das tertiäre N-Atom werden allein durch die 3 Ringe in ihrer Stellung zueinander fixiert, selbst wenn in der Richtung der punktierten Nebenvalenz keine Kräfte wirken würden. — Auch für die von MANN u. POPE

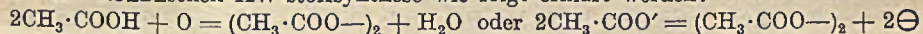
dargestellte Ni-Verb.  $[\text{Ni}_2 \text{trin}_3] \text{J}_4$ , die dem *Hexamminnickeljodid*,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2$  entspricht, wird eine räumliche Formel dargestellt. — Durch die Existenz der Pt- u. Ni-mono-trin-Verbb. ist eindeutig bewiesen, was schon früher (l. c.) sehr wahrscheinlich gemacht war, daß das koordinativ 4-wertige Pt keine Sonderstellung in der Stereochemie einnimmt. Die 4 Liganden liegen auch beim Pt u. Ni nicht in einer Ebene, sondern tetraedr. um das Zentralatom. Damit läßt sich die *Stereochemie* aller koordinativ 4-wertigen Elemente auf das Tetraederschema VAN'T HOFFS zurückführen. (LIEBIGS Ann. 448. 312—16. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) BUSCH.

## D. Organische Chemie.

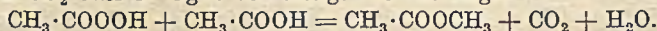
**Fr. Fichter und Karl Humpert, Oxydationen mit Fluor. V. Die Einwirkung von Fluor auf Alkaliacetate und die Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese.** (IV. vgl. S. 1120.) Zunächst wurde die Wrkg. von F' auf die Elektrolyse von *Alkaliacetaten* untersucht, indem eine mit Essigsäure angesäuerte 50%ig. K-Acetatlg. unter sonst gleichen Bedingungen nebeneinander ohne u. mit Zusatz von  $\text{KHF}_2$  elektrolysiert u. die gebildeten Mengen  $\text{C}_2\text{H}_6$  u.  $\text{CO}_2$  bestimmt wurden. Es hat sich gezeigt, daß die durch das F' erzielte Erhöhung der Oxydationskraft der Anode der Elektrosynthese des  $\text{C}_2\text{H}_6$  abträglich ist, indem das F' den oxydativen Abbau des Essigsäuremol. begünstigt. — Daß F auf Essigsäure unter Auftritt von Feuererscheinungen u. Explosionen einwirkt, hat schon MOISSAN beobachtet. Ebenso verhalten sich Alkaliacetate. Setzt man wasserhaltiges Na-Acetat einem F-Strom aus, so erfolgt nach einiger Zeit heftige Explosion. Bei wasserfreiem Salz verläuft die Rk. ruhiger. Auch in gesätt. Lsgg. von Alkaliacetat veranlaßt F Explosionen mit Lichterschönung. Die fluoridierte Lsg. entwickelt Gas, riecht stechend nach Essigpersäure u. zers. KJ. Nach einiger Zeit tritt an Stelle des stechenden Geruches aromat. Estergeruch. Mit Titanylsulfat kann nach längerem Stehen  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen werden. Zweifellos bildet sich primär *Diacetylperoxyd*:



Das Peroxyd zerfällt explosiv in  $\text{C}_2\text{H}_6$  u.  $\text{CO}_2$ , wenn die Temp. der Lsg. genügend hoch gestiegen ist. — Auf Grund der Erkenntnis, daß F auf Alkaliacetate genau so wirkt wie die elektrochem. Oxydation an Pt-Anoden, kann der Vorgang an der Anode bei der KOLBESohen KW-stoffsynthese wie folgt erklärt werden:



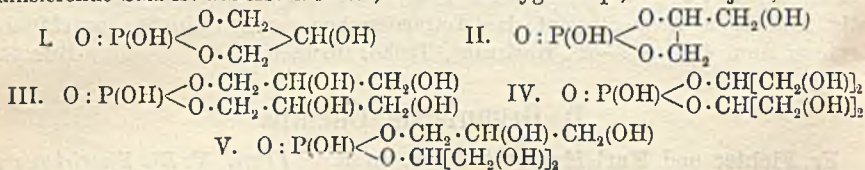
Diese Rk. gelingt nur mit Oxydationsmitteln von höchstem Potential. — Das Diacetylperoxyd kann durch Hydrolyse Essigpersäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOOH}$ , liefern, die aber auch durch direkte Oxydation der Essigsäure entstehen kann. Die Essigpersäure zerfällt in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{CO}_2$  oder in Ggw. von Essigsäure wie folgt:



Die Zulässigkeit der entwickelten Auffassung konnte experimentell bewiesen werden. Zwar läßt sich das bei der Einw. von F auf K-Acetatlg. gebildete Diacetylperoxyd selbst nicht isolieren, aber in einer geeigneten Versuchsanordnung konnten seine Zers.-Prodd.,  $\text{C}_2\text{H}_6$  u.  $\text{CO}_2$ , mit Sicherheit nachgewiesen werden. Desgleichen gelang der Nachweis von  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{OH}$  nach dessen Verseifung. — Die rein chem. Nachahmung der KOLBESchen Synthese mittels F beweist schlagend, daß dieselbe ein Oxydationsvorgang ist. (Helv. chim. Acta 9. 692—97. Basel, Univ.) LB.

**Octave Bailly und Jacques Gaumé, Über die Synthese und Hydrolyse eines Glycerinmonophosphorsäurediesters, der  $\alpha, \beta$ -Diglycerinmonophosphorsäure, und über die Konstitution der Orthophosphorsäure.** Von den 5 theoret. möglichen Glycerinmonophosphorsäurediestern (I.—V.) ist bisher nur die  $\alpha, \alpha$ -Diglycerinmonophosphorsäure (III.) bekannt geworden (vgl. FISCHER u. PFÄHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1619; C. 1920. III. 826). Vff. haben die  $\alpha, \beta$ -Diglycerinmonophosphorsäure (V.) wie folgt

erhalten: Aus  $\beta$ -glycerinphosphorsaurem Na u. Epichlorhydrin in wss. Lsg. entsteht fast quantitativ das Na-Salz der *Glycid- $\beta$ -glycerinmonophosphorsäure*, welches leicht  $H_2O$  addiert unter B. des Na-Salzes von V. Da dieses nur in W. oder  $CH_3OH$  l. ist, so muß das gebildete NaCl zunächst mit  $Ag_2SO_4$  in  $Na_2SO_4$  übergeführt werden. Darauf wird eingedampft u. mit  $CH_3OH$  extrahiert. Das im Vakuum bei  $0^\circ$  allmählich kristallisierende Salz ist äußerst l. in W., daher sehr hygroskop., ll. in  $CH_3OH$ , sonst unl.



Gibt mit anderen Metallsalzen keine Ndd. Hinterläßt beim Veraschen  $NaPO_3$ . Sehr bemerkenswert ist sein Verh. bei der Hydrolyse mit 1 Mol. verd. NaOH (Wasserbad), indem es quantitativ in fast gleiche Mengen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Glycerinphosphorsäure zerlegt wird, ohne eine Spur  $H_3PO_4$  zu liefern. — Von theoret. Interesse ist folgendes: 1. Obige Synthese von V. u. dessen Hydrolyse stellen einen mit 50% Ausbeute verlaufenden Übergang von der  $\beta$ - zur  $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure dar. — 2. Aus derselben Folge von Rkk. kann man mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Gleichheit der drei Funktionen der  $H_3PO_4$  schließen. Waren dieselben ungleich, so müßte die aus der Hydrolyse von V. hervorgehende  $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure von der wohlbekannten Säure verschieden sein, da sich der  $\alpha$ -Glycerinrest in beiden Fällen an verschiedenen Funktionen der  $H_3PO_4$  befinden müßte. Für die Gleichheit zweier Funktionen ist also der experimentelle Beweis erbracht, für den vollständigen Beweis wäre die Unters. eines Triesters mit 3 verschiedenen Radikalen erforderlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 67 bis 69.)

LINDENBAUM.

**Marcel Dubien**, *Über einige neue Fortschritte in der Chemie der Organomagnesiumverbindungen*. Überblick über die in den letzten fünf Jahren veröffentlichten wichtigsten Arbeiten auf genanntem Gebiet. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 37. 366—71.)

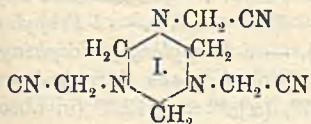
LINDENBAUM.

**C. Paal und Walter Poethke**, *Über die katalytische Spaltung und Oxydation der Ameisensäure*. Vff. haben das Verh. der Ameisensäure u. ihrer Salze in wss. Lsg. bei Zimmertemp. mit u. ohne Zusatz von überschüssigem Alkali in Anwesenheit sehr geringer Palladiummengen studiert. Das Pd wurde als dünner Überzug in Gelform auf Bariumsulfat niedergeschlagen u. vor jedem Vers. reduziert (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3070 [1914]). Um eine katalyt. Spaltung zu erreichen, wurde in einer N-Atmosphäre gearbeitet; zur katalyt. Oxydation wurde Sauerstoff verwandt. — Durch  $2\frac{1}{2}$ -tägige Einw. von 0,02 g Pd auf 0,23 g Ameisensäure in wss. Lsg. wurden 0,1995 g Säure = 86,74% in  $CO_2$  u.  $H_2$  gespalten. Natriumformiat ließ sich in neutraler Lsg. zu 46,3% katalyt. zersetzen, in Ggw. von freiem Alkali fand keine Zers. statt. Bei Behandlung eines Gemisches von 0,2269 g Ameisensäure u. 0,6875 g Natriumformiat in wss. Lsg. zerfiel die freie Säure quantitativ u. auch ein Teil des Formiats. — Wenn man das Pd in einer Sauerstoffatmosphäre  $2\frac{1}{2}$  Tage einwirken ließ, wurden nach der Gleichung:  $2CH_2O_2 + O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$  98,83% Ameisensäure oxydiert. Natriumformiat in wss. Lsg. wurde zu 91,6% zu  $NaHCO_3$  oxydiert, bei Zusatz von Natronlauge verlief die Oxydation sehr langsam u. unvollständig. Nach Verss. von **A. Proß** wurde auch Calciumformiat durch Pd, das auf Calciumcarbonat niedergeschlagen worden war, oxydiert, u. zwar quantitativ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1511—26. Leipzig, Univ.)

WINKELMANN.

**Marcel Delépine**, *Über ein vermeintliches Isomeres des Methylenaminoacetonitrils. Methylenbisiminodiacetonitril*. Nach **JOHNSON** u. **RINEHART** (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 768; C. 1924. I. 2420) sollen die beiden aus  $NH_4CN$  u.  $CH_2O$  entstehenden

Verbb. von FF. 129 u. 86° Isomere von der Formel  $C_6H_{12}N_6$  sein. Sie unterscheiden sich wesentlich dadurch, daß bei der alkal. Hydrolyse die Verb. 129° die Hälfte, die andere  $\frac{2}{3}$  ihres N als  $NH_3$  verliert. Erteilt man dem trimeren *Methylenaminoacetonitril* (F. 129°) Formel I., so ist die Existenz eines Isomeren nicht zu erklären. Vf. vermutete



daher auf Grund früherer Unters. über die Wechselwrg. zwischen Aldehyden,  $NH_3$  u. HCN, daß in der Verb. 86° das *Methy-*

*lenbisiminodiacetonitril* (II.) vorliegt. Dies hat sich aus folgenden Gründen als richtig erwiesen: 1. Die Analyse stimmt auf  $C_6H_{10}N_6$ . 2. Formel II. entspricht dem Ergebnis der alkal. Hydrolyse (vgl. oben). 3. Alkoh. HCl spaltet in Diäthylmethylal u.  $NH \cdot (CH_2 \cdot CN)$ , HCl. 4. Dieses Hydrochlorid liefert mit  $CH_2O$  wieder die Verb. 86°. 5. Verseifung mit  $Ba(OH)_2$ , genaues Ausfällen mit  $H_2SO_4$  u. Fortkochen des  $CH_2O$  ergibt Iminodiessigsäure,  $NH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . Synthet. wurde die Verb. 86° erhalten: 1. Aus Iminodiacetonitril u.  $CH_2O$  in 2-n. HCl oder Essigsäure. 2. Aus I., HCN,  $CH_2O$  u. einem Tropfen HCl (Zimmertemp., 3–4 Tage). Unter dem Einfluß des HCl, welches unbedingt erforderlich ist, wird I. depolymerisiert zu  $CH_2 : N \cdot CH_2 \cdot CN$ , dieses addiert HCN zu Iminodiacetonitril, welches sich sodann mit  $CH_2O$  kondensiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 60–62.)

LINDENBAUM.

**P. A. Levene** und **H. L. Haller**, *Die Umwandlung optisch aktiver Milchsäure in das korrespondierende Propylenglykol*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 65. 49; C. 1926. I. 51.) Durch Red. des *l*-Milchsäureesters mit Na-Amalgam wurde, wenn auch nur in geringer Ausbeute, *l*-Propylenglykol erhalten, identifiziert durch sein Diuretlianderiv., das rechts dreht, F. 136–140°. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Journ. Biol. Chem. 67. 329–32. New York, Rockefeller Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

**P. A. Levene** und **A. Walti**, *Über die Konfigurationsverwandtschaft von  $\beta$ -Oxybuttersäure und Propylenglykol*. Während die Unterss. von LEVENE u. HALLER (Journ. Biol. Chem. 65. 49; C. 1926. I. 53. u. vorst. Ref.) u. in Übereinstimmung damit diejenigen von KARRER u. KLARER (Helv. chim. Acta 8. 393; C. 1925. II. 1268) gleiche Drehungsrichtung für die Konfigurationsverwandten beider Substanzen ergaben, sind ABDERHALDEN u. EICHWALD früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1312; C. 1918. II. 800) durch eine andere Reaktionsfolge zu dem Schlusse gekommen, daß *d*-Propylenglykol der *l*- $\beta$ -Oxybuttersäure in der Konfiguration entspreche. Bei dieser Reaktionsfolge ist in 2 Rkk. das a. C-Atom beteiligt, daher Waldensche Umkehrung möglich. Vf. wählten eine neue Umwandlungsfolge, bei der dieses Atom unbeteiligt bleibt, u. erhielten ein dem früheren entsprechendes Ergebnis, nämlich *l*-Propylenglykol  $\rightarrow$  *l*-Bromhydrin  $\rightarrow$  *l*- $\beta$ -Oxybuttersäurenitril  $\rightarrow$  *l*- $\beta$ -Oxybuttersäure. Zum Beweise, daß das in 1. Stufe erhaltene Bromhydrin wirklich, wie angenommen, *l*-Brom-2-Oxypropan ist, wurde die Substanz mit  $CrO_3$  oxydiert, wobei Bromaceton erhalten wurde, während *l*-Oxy-2-brompropan Brompropionsäure liefert. Das Bromaceton wurde durch Überführung in das Acetol identifiziert, aus dem das *p*-Nitrophenylhydrazon u. *p*-Nitrophenylosazon hergestellt wurden. — Um auch die frühere Annahme der Konfigurationsverwandtschaft zwischen Propylenglykol u. *l*-Amino-2-oxypropan zu erhärten, wurde dieses auch aus dem opt.-akt. Propylenoxyd hergestellt, in das Glykol u. dieses in das Diphenylurethan verwandelt; das letzte wurde mit ident. Eigenschaften auch direkt aus dem als Ausgangsmaterial benutzten *l*-Propylenglykol gewonnen: *l*-Propylenglykol  $\rightarrow$  *l*-Brom-2-oxypropan  $\rightarrow$  *d*-Propylenoxyd  $\rightarrow$  *l*-1-Amino-2-oxypropan  $\rightarrow$  *l*-Propylenglykol  $\rightarrow$  *d*-Propylenglykoldiphenylurethan.

Versuchsteil. *l*-Propylenbromhydrin,  $C_3H_7OBr$ , aus *l*-Propylenglykol am besten durch Einleiten von trockenem HBr bei 0° u. folgendes Erhitzen im Wasser-

bade 1 Stde., Kp.<sub>760</sub> 144°, Kp.<sub>12</sub> 45°,  $[\alpha]_{D}^{20} = -2,87^{\circ}$ . — Bromaceton, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OBr, Kp.<sub>12</sub> 38—45°. — Acetol. *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Tafelchen, F. 173°. *p*-Nitrophenylsazon, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, dunkelrote Nadeln, Zers. 291° (293°). — *l*-β-Oxybuttersäure, butyronitril, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON, Kp.<sub>12</sub> 99—100°,  $[\alpha]_{D}^{20} = -10,08^{\circ}$  (in W.). — *l*-β-Oxybuttersäure,  $[\alpha]_{D}^{20} = -11,12^{\circ}$  (in W.). — *d*-Propylenoxyd,  $[\alpha]_{D}^{20} = +11,57^{\circ}$ . — *l*-I-Amino-2-oxypropan. Chlorhydrat, C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>ON·HCl, Prismen,  $[\alpha]_{D}^{20} = -33,5^{\circ}$  (in W.). — *l*-Propylen-glykol, Kp.<sub>12</sub> 85—91°,  $[\alpha]_{D}^{20} = -9,8^{\circ}$  (ca. 10% in W.). — *d*-Propylen-glykoldiphenyl-urethan, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 143—144°,  $[\alpha]_{D}^{20} = +9,5^{\circ}$  (in absol. A.); aus Gärungs-*l*-propylen-glykol ( $[\alpha]_{D}^{20} = -15,37^{\circ}$ ) hergestellt, F. 146—147°,  $[\alpha]_{D}^{20} = +13,3^{\circ}$  (in absol. A.). (Journ. Biol. Chem. 68. 415—24. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

**C. Contzen-Crowet**, Über die Darstellung einiger Monoester acyclischer gesättigter Dicarbonsäuren mit Hilfe des Azeotropismus. Für die Darst. genannter Ester benutzt Vf. das Verf. von WUYTS (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 180; C. 1924. II. 932), darin bestehend, daß das bei der Veresterung der Säure mit dem Alkohol gebildete W. beseitigt wird entweder in Form eines niedrig sd. azeotrop. binären Gemisches Alkohol-W. oder eines gegebenenfalls noch tiefer oder auch höher sd. ternären Gemisches, indem noch ein geeigneter KW-stoff oder eine Halogenverb. zugesetzt wird. Das zuerst eintretende Gleichgewicht zwischen Säure, saurem u. neutralem Ester wird durch die Beseitigung des W. fortwährend verändert, u. es handelt sich darum, die günstigsten Bedingungen für die B. des sauren Esters zu finden.

Versuche. Oxalsäuremonoäthylester. Um die bei den üblichen Verff. reichliche B. von Ameisenester zu vermeiden, muß bei tieferer Temp. gearbeitet werden. Das W. wird mittels des heterogenen ternären Gemisches CCl<sub>4</sub> (86,3%/o)-A. (10,3%/o)-W. (3,4%/o), Kp: 61,8°, beseitigt. Ansatz: 90 g wasserfreie Oxalsäure, 100 g absol. A., 460 g CCl<sub>4</sub>. Man dest. mit wirksamer Kolonne (weil Kp. des Gemisches CCl<sub>4</sub>-A. 65,2°), bis eine 18 g W. entsprechende Menge Gemisch übergangen ist. Rückstand scheidet beim Abkühlen 20 g Oxalsäure aus u. gibt bei vorsichtiger Vakuumdest. erst 40 g neutralen Ester, dann 55 g sauren Ester = 61%/o. Ersatz von CCl<sub>4</sub> durch Bzl. (ternäres Gemisch Kp. 64,86°) erhöht die Ausbeute nicht, durch Toluol (ternäres Gemisch Kp. 74,55°) um einige %/o. Doch ist CCl<sub>4</sub> wegen höherer D. vorzuziehen. Die Ausbeute erreichte ca. 70%/o, als die Rk. nach Entfernung von nur 15—16 g W. unterbrochen wurde. Der saure Ester kann wegen Zers. nicht direkt titriert werden u. wird daher zur Best. der Reinheit mit Alkaliüberschuß verseift. Er erwies sich als völlig rein. Kp.<sub>15</sub> 116,5°, Kp.<sub>4</sub> 88°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2427, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4236, ll., sehr zersetzlich zu neutralem Ester u. Säure, selbst im zugeschmolzenen Rohr, viscoser als der neutrale Ester. Erstarrt in fester CO<sub>2</sub> glasig. — Mono-*n*-propylester. Mit CCl<sub>4</sub> ca. 60%/o Ausbeute. Ternäres Gemisch Propylalkohol (11%/o)-CCl<sub>4</sub> (84%/o)-W. (5%/o) besitzt Kp. 65,4°. Man arbeitet besser ohne CCl<sub>4</sub> mit kleiner Kolonne. Binäres Gemisch Propylalkohol-W. (28,31%/o) besitzt Kp. 87,72°. Ansatz: 90 g Oxalsäure, 106 g Propylalkohol. Badtemp. 110—120°. Entfernung von 17 g W. Erhalten: 18 g Oxalsäure, 29 g neutralen Ester, 78 g sauren Ester = 73,6%/o. Unter vermindertem Druck bei tieferer Temp. nur 62%/o Ausbeute. Kp.<sub>13</sub> 118°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1661, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4257, ll., noch zersetzlicher als der Äthylester. — Der Mono-*n*-butylester konnte nicht isoliert werden. Heterogenes binäres Gemisch Butylalkohol-W. (37,8%/o) besitzt Kp. 92,25°. Unter at-Druck mit Badtemp. 140° tritt teilweise Zers. des sauren Esters zu Ameisenester ein. Diese wird unter vermindertem Druck mit Badtemp. ca. 100° zwar vermieden, aber die Kpp. des neutralen u. sauren Esters liegen so nahe zusammen, daß das Gemisch innerhalb eines Grades übergeht. Trennung durch Überführung des sauren Esters in das K-Salz gelang nicht. Beim Vers., den sauren Ester von den letzten Spuren Ä. im Vakuum zu befreien, trat bereits Zers. zu neutralem Ester u. Säure ein. Ganz ebenso verlief der Vers. mit *n*-Amylalkohol. Bernsteinsäuremonoäthylester. Wie beim Oxalsäuremonoäthylester mit CCl<sub>4</sub>. Ver-

esterung ohne Katalysator äußerst langsam. Am besten mindestens 48 Stdn. bei Zimmer-temp. stehen lassen, dann langsam dest. u. unterbrechen, wenn die Menge des ternären Gemisches sichtlich zunimmt. Trennung vom neutralen Ester durch Dest. unter 3 mm. Ausbeute 59,5%. Besser setzt man auf 1 g.-Mol. Säure 0,1 g  $H_2SO_4$  zu. Man muß dann allerdings nachher mit Alkalicarbonat neutralisieren, neutrale Prodd. mit Ä. entfernen, mit HCl ansäuern, nach Sättigung mit  $(NH_4)_2SO_4$  ausäthern usw. Ausbeute etwas geringer als oben. Der saure Ester kann direkt titriert werden. Viscose, sehr sauer schmeckende Fl., Kp.<sub>3</sub> 119°, E. 8°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1468,  $n_D^{20} = 1,4327$ , absol. Viscosität bei 20° =  $28,745 \times 10^{-5}$ , ll. in W., A., Ä. — *Mono-n-propylester*. Mit  $CCl_4$  u.  $H_2SO_4$  wie vorst. Ausbeute nur 32%. Ohne  $CCl_4$ , mit kleiner Kolonne u. Badtemp. bis 150° Ausbeute 73%, unter vermindertem Druck mit Badtemp. 80—90° nur 39%. Sehr viscose Fl., Kp.<sub>3</sub> 126°, F. 15°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1071,  $n_D^{20} = 1,4343$ , direkt titrierbar. Hält sich auf Eis lange in überschm. Zustand. — *Mono-n-butylester*. Wie vorst. ohne  $CCl_4$ . Ausbeute bis 80%, wenn man nach Entfernung von  $\frac{3}{4}$  der berechneten Menge W. unterbricht. Unter vermindertem Druck Ausbeute wieder höchstens 30%. Nimmt man nur die theoret. Menge Butylalkohol u. dest. wiederholt bis zur Entfernung der berechneten Menge W., so erhält man 52% Ausbeute. Kp.<sub>3</sub> 136,5° (teilweise Zers.), F. 8,5° (leicht Überschmelzung), D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0732,  $n_D^{20} = 1,4360$ , wl. in W., sonst l., titrierbar, verschlossen lange haltbar. Zers. sich bei Dest. unter 12 mm in neutralen Ester u. Säure. — *Mono-n-amylester*. Wie vorst., jedoch mit Spur  $H_2SO_4$ . Badtemp. 150—160°. Ausbeute bis 81%, jedoch Gemisch mit neutralem Ester, da die Kpp. fast zusammenfallen. Trennung wie oben durch Neutralisierung usw., letzte Spuren Ä. bei 125—130° u. 3 mm entfernen. Kp.<sub>3</sub> 147° (teilweise Zers.), E. 17,2° (leicht Überschmelzung), D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0460,  $n_D^{20} = 1,4378$ , swl. in W., sonst ll., wenig haltbar.

*Adipinsäuremonoäthylester*. Wie bei den anderen Äthylestern mit  $H_2SO_4$ . Direkte Dest. möglich, jedoch Trennung vom neutralen Ester durch Neutralisieren besser. Ausbeute 59%. Kp. 285—287° (teilweise Zers.), Kp.<sub>10</sub> 163°, sehr viscos, E. 29,2°, dann sehr hygroskop.,  $n_D^{20} = 1,4388$ . — *Mono-n-propylester*. Darst. wie bei den anderen Propylestern mit  $H_2SO_4$ . Mit  $CCl_4$  nur 39%, ohne  $CCl_4$ , mit kleiner Kolonne u. Badtemp. 140—150° 55%, mit größerer Kolonne u. Badtemp. bis 190° 82% Ausbeute. Kp.<sub>4</sub> 146°, sehr viscos, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0574,  $n_D^{20} = 1,4401$ . — *Mono-n-butylester*. Wie vorst. Ausbeuten 43—78%. Kp.<sub>4</sub> 155,5°, sehr viscos, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0377,  $n_D^{20} = 1,4418$ . — *Malonsäuremonoäthylester*. Mit Spur  $H_2SO_4$ . Trennung vom neutralen Ester durch Dest. selbst unter 3 mm unmöglich, da Zers. unter B. von Essigsäure u. Essigester eintritt. Daher neutralisieren wie oben. Ausbeute bis 60%. Die äth. Lsg. muß sehr scharf getrocknet werden. Nach mehrfacher Dest. Kp.<sub>3</sub> 106,5°, Kp.<sub>12</sub> 134,5°, F. —13,2°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1886,  $n_D^{20} = 1,4283$ , relative Viscosität = 15,66, ll., auch in W. Zers. sich langsam zu Essigester. — *Mono-n-propylester*. Wie vorst. mit oder ohne  $CCl_4$ . Ausbeute bis 63%. Nach dreimaliger Dest. Kp.<sub>3</sub> 118,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1326,  $n_D^{20} = 1,4301$ , absol. Viscosität =  $16,230 \times 10^{-5}$ , l., auch in W. Zers. sich bald zu Essigsäurepropylester. — *Mono-n-butylester*. Wie vorst. Man kann mit der theoret. Menge Alkohol arbeiten, indem man wiederholt dest. Mit  $CCl_4$  Ausbeute 57, ohne  $CCl_4$  68%. Kp.<sub>3</sub> 132°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0932,  $n_D^{20} = 1,4328$ . — Der saure n-Amylester wurde bisher nicht rein erhalten.

Auch die entsprechenden neutralen Ester wurden rein dargestellt. — *Oxalsäurediäthylester*, Kp.<sub>760</sub> 185,9—186°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0792,  $n_D^{20} = 1,4100$ , absol. Viscosität bei 20° =  $2,01 \times 10^{-5}$ . — *Di-n-propylester*, Kp.<sub>760</sub> 213,9°, Kp.<sub>13</sub> 104°, F. —51,8°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0172,  $n_D^{20} = 1,4163$ . — *Di-n-butylester*, Kp.<sub>760</sub> 245,5°, F. —29,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9855,  $n_D^{20} = 1,4232$ . — *Bernsteinsäurediäthylester*, Kp.<sub>760</sub> 217,3°, F. —20,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0406,  $n_D^{20} = 1,4201$ , absol. Viscosität bei 20° =  $2,77 \times 10^{-5}$ . — *Di-n-propylester*, Kp.<sub>760</sub> 248°, F. —10,4°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0011,  $n_D^{20} = 1,4252$ . — *Di-n-butylester*, Kp.<sub>760</sub> 274,5°, Kp.<sub>18</sub> 150,5°, Kp.<sub>4</sub> 108°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9760,  $n_D^{20} = 1,4298$ . — *Di-n-amylester*, Kp.<sub>16</sub> 171,5°, Kp.<sub>3</sub> 146°, F. —9°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9613,  $n_D^{20} = 1,4355$ . — *Adipinsäuredi-n-propylester*, Kp.<sub>16</sub> 155°, F. —20°,

$D_4^{20}$ , 0,9790,  $n_D^{20} = 1,4314$ . — *Di-n-butylester*,  $Kp_{.4}$  145°, F. —37,5°,  $D_4^{20}$  0,9652,  $n_D^{20} = 1,4369$ . — *Malonsäurediäthylester*,  $Kp_{.760}$  198,4—198,5°,  $Kp_{.18}$  92°,  $D_4^{20}$  1,0554,  $n_D^{20} = 1,4142$ , absol. Viscosität bei 20° =  $2,12 \times 10^{-5}$ . — *Di-n-propylester*,  $Kp_{.760}$  229,2°,  $D_4^{20}$  1,0088,  $n_D^{20} = 1,4206$ , absol. Viscosität bei 20° =  $2,80 \times 10^{-5}$ . — *Di-n-butylester*,  $Kp_{.18}$  140°,  $D_4^{20}$  0,9810,  $n_D^{20} = 1,4262$ .

Ein Vergleich der sauren u. neutralen Ester ergibt kurz folgendes: Die sauren Ester sind viel weniger stabil; die Stabilität wächst von der Oxalsäure aufwärts. — Die sauren Ester sd. höher, aber die Differenz vermindert sich mit steigendem Alkyl. — Die sauren Ester sind dichter; die Differenz fällt von der Oxalsäure aufwärts. Im gleichen Sinne vermindern sich die D.D. beider Ester. — Die sauren Ester brechen stärker; bei beiden Estern wächst die Brechung von der Oxalsäure aufwärts u. mit steigendem Alkyl, u. zwar schneller bei den neutralen Estern. Die Dispersion vermindert sich mit steigendem Mol. der Säure. Die Mol.-Refraktionen weisen nur bei den Oxalsäureestern eine kleine Exaltation auf, offenbar infolge der Konjugation O:C:C:O. — Die sauren Ester sind bedeutend viscoser. Die Viscosität wächst bei beiden Estern von der Oxalsäure aufwärts u. mit steigendem Alkyl, aber bei den sauren viel stärker. — Schließlich erörtert Vf. den Veresterungsprozeß u. kommt zu dem Ergebnis, daß die B. von saurem u. neutralem Ester zwei voneinander unabhängige Rkk. darstellen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 165—98. Brüssel, Univ.) LB.

**H. Kiliani**, *Neues aus der Zucker-Chemie*. VII. Mitt. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2344; C. 1926. I. 1137.) *Darst. von d-Glucuronsäure-(lacton)*. 1 Teil Mentholglucuronsäure in 10 Teilen 50%ig. A. wird mit soviel konz. HCl versetzt, daß die Mischung 2% HCl beträgt u. 7 Stdn. auf 75—80° erwärmt. Die farblose Fl. wird mit 1,5 Vol. W. verdünnt, vom Menthol filtriert, mit  $Ag_2CO_3$  von HCl befreit, bei 35° zum dünnen Sirup eingeeengt, mit Ä. ausgeschüttelt u. zum Sirup eingedickt, der auf Animpfen mit Glucuronsäurelacton sofort krystallisiert. Aus 85%ig. A. derbe Krusten vom F. 172°. — *Darst. von l-Mannonsäure u. l-Gluconsäure*. Das bei der Kondensation der l-Arabinose mit HCN anfallende Gemisch der beiden Hexonsäuren läßt sich vorteilhaft in der Weise trennen, daß man nach Abscheidung des Mannonsäurelactons die l-Gluconsäure als Ba-Salz aus 50%ig. A. krystallisieren läßt. Die Krystallisation gelingt dagegen nicht, wenn man das Rk.-Prod. direkt in die Ba-Salze verwandelt. — Die Darst. von l-Oxygluconsäure (= 5-Keto-l-gluconsäure) erfolgt in der gleichen Weise, wie die der d-Form. Das Ca-Salz wird aus 80 Teilen sd. W. mit A. in mkr. derben Tafeln gefällt u. enthält 3H<sub>2</sub>O.  $[\alpha]_D$  der freien Säure = +14,6°. — Zur Reinigung großer Mengen von d-galaktosäurem Cd eignet sich nicht das Umlösen aus W. Folgende Arbeitsweise hat sich gut bewährt. Das lufttrockene Salz wird mit der gleichen Menge W. übergossen u. unter Rühren mit einer gerade zur Lsg. ausreichenden Menge HCl versetzt. Die Wiederabscheidung erfolgt durch Zusatz von Na-Acetat (entsprechend der Menge HCl) in 1,2 Teilen lauwarmen W. Nach 18—24 Stdn. reichliche Abscheidung mkr. derber Säulen u. Tafeln. Aus der Mutterlauge durch Neutralisation der Essigsäure zu  $\frac{2}{3}$  mit NaOH (1:4) erneute Krystallisation u. aus den Mutterlauen davon durch völlige Neutralisation eine 3. Krystallisation. Ausbeute fast quantitativ. Das Salz scheidet sich unter diesen Bedingungen mit 5H<sub>2</sub>O ab, während es aus h. W. ohne Krystallwasser, beim Eindunsten der verd. Lsg. mit 1H<sub>2</sub>O krystallisiert. — Die Darst. von d-Galaktosäure u. d-Gluconsäure aus Milchzucker wird derart abgeändert, daß zur Hydrolyse statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der anfangs entstandene HBr verwendet wird. — *Labilität der „Metazuckersäure“* (= l-Mannozuckersäure). Die Nachprüfung früherer Angaben führte zur Bestätigung der Tatsache, daß das aus dem Diamid gewonnene K-Salz dieser Säure Fehlingsche Lsg. nicht reduziert, während das direkt aus dem Doppellacton bereitete K-Salz starkes Red.-Vermögen aufweist. Auch durch die Drehung unterscheiden sich die beiden Präparate. Das aus dem Doppellacton bereitete Salz zeigt  $[\alpha]_D = -7,42^\circ$ , das aus dem Diamid gewonnene  $[\alpha]_D = +15,58^\circ$ . Nur die eine Be-



obachtung weicht von den früheren ab, daß nämlich das aus dem Diamid bereitete K-Salz nicht krystallisiert erhalten werden konnte, jedenfalls nicht, wenn man die Lsg. längere Zeit (ca. 1 Stde.) gekocht hat. Bei der B. des K-Salzes aus dem Doppellacton ist zu bemerken, daß der eine Lactonring rasch, der andere dagegen sehr langsam gel. wird. Die auf beiden Wegen bereiteten Lsgg. des K-Salzes gaben das gleiche Zn- u. Ca-Salz, jedoch die vom Diamid stammenden in weit größerer, fast quantitativer Ausbeute. Die aus dem Doppellacton gewonnene Lsg. des K-Salzes gab mit  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  einen voluminösen Nd., der sich in 3 Tagen nur unvollständig in kuglige Körner umgewandelt hatte, während im andern Falle eine dicke Gallerte entsteht, die sich in wenigen Minuten in ein strukturloses Pulver verwandelt hat. Das aus dem Ca-Salz regenerierte Doppellacton verhält sich genau wie das ursprüngliche Ausgangsmaterial. — Auf Grund dieser Beobachtungen hält Vf. die frühere Vermutung für unzutreffend, daß das Lacton ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellt. — Beim Erhitzen des Doppellacton mit W. beginnt eine langsame Zers. desselben, die zunächst zur B. großer Mengen dunkelgefärbter Prodd. führt, die jedoch bei andauerndem Erhitzen (ca. 20 Std.) wieder abnehmen. Dafür steigt die Menge der früher erwähnten, in Ä. l. krystallisierten Säure, die jetzt als Brenzschleimsäure identifiziert werden konnte. Die Hauptprodd. des Zerfalls sind jedoch W. u.  $\text{CO}_2$ . — Schließlich teilt Vf. noch mit, daß ihm jetzt auch die Darst. des *d*-Gluconsäurehydrazids aus sirupöser Gluconsäure geglückt ist. Aus W. mit der gleichen Menge 95%ig. A. nach Animpfen kurze Säulchen, vielfach dünn-tafelförmig vom F. 143°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1469—77. Freiburg i. B., Univ.)

OHLE.

**S. Keimatsu und S. Sugawara, Synthese der Glutaminsäure.** I. *d,l*-Glutaminsäure aus Acrolein. Acrolein wird mit HCl-Gas in absol. A. in  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd-acetal,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , dieses mit KCN + KJ in wss. A. in  $\beta$ -Cyanpropionaldehyd-acetal übergeführt. Darauf Verseifung mit alkoh. KOH zu  $\gamma$ -Diäthoxybuttersäure,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  u. Umwandlung dieser mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Bernsteinsäurehalbdehyd, dessen Cyanhydrin in  $\gamma$ -Cyan- $\gamma$ -aminobuttersäure,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN}$ , übergeführt wird. Letztere liefert mit konz. HCl *d,l*-Glutaminsäure,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Deren Hydrochlorid, aus W., F. 192—193° (Zers.). (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 531. 33—34.)

LINDENBAUM.

**Emile Votoček und F. Valentin, Über den optischen Antipoden der natürlichen Rhamnose.** Diesem Zucker war VOTOČEK schon vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 819 [1911]) begegnet, hatte ihn damals jedoch nicht in reiner Form isoliert. Diese Arbeit haben Vff. jetzt nachgeholt. Isorhodeose wird mittels Bromwasser zur Isorhodeonsäure oxydiert u. diese nach dem Pyridinverf. epimerisiert. Das erhaltene *d*-Rhamnonsäurelacton, der opt. Antipode des gewöhnlichen Rhamnonsäurelactons, bildet glänzende Nadeln,  $[\alpha]_D^{18} = -40,9^\circ$  in 10%ig. Lsg. Red. desselben mit Na-Amalgam liefert einen Zuckersirup, der nach Impfen mit aus einer Probe gewonnenen Krystallen nach einigen Wochen krystallisiert. Die so erhaltene *d*-Rhamnose (nebenst.) besitzt — bis auf die entgegengesetzte Drehung — alle Eigenschaften der natürlichen Rhamnose. Langsames Verdunsten der Lsg. liefert schöne Krystalle mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_D^{16,5} = -8,25^\circ$  in 10%ig. Lsg. Bei der Dest. mit 12%ig. HCl entsteht reichlich Methylfurfuröl. Von Derivv. wurden dargestellt: *p*-Bromphenylhydrazon, F. 167°, u. *p*-Bromphenylosazon, F. 222—223°. (C. r. d. l'Acad. des sciences

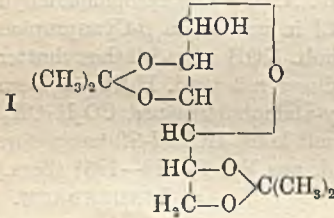
183. 62—64.)

LINDENBAUM.

**James Colquhoun Irvine und Andrew Forrester Skinner, Das Verhalten der Diaceton-mannose bei der Methylierung.** Um nachzuweisen, daß in der Diaceton-mannose die reduzierende Gruppe frei ist, behandeln sie Vff. mit 0,1% methylalkoh. HCl

bei Zimmertemp. Die Kondensation verläuft ziemlich schnell u. führt zu einem *Diaceton- $\gamma$ -methylmannosid*, das mit derselben Leichtigkeit hydrolysiert wird wie  $\gamma$ -Methylmannosid selbst. — Mit *Phenylhydrazin* gibt Diacetonmannose ein sirupöses Prod., mit *Anilin* ein krystallisiertes *Anilid*, das in alkoh. Lsg. starke Mutarotation zeigt. Während bei der Umsetzung von Diacetonmannose mit Anilin die Rechtsdrehung zunimmt, dreht die frisch bereitete Lsg. des fertig gebildeten Anilids stark links. Bei der Darst. des Mannoseanilids begegneten Vf. einer ähnlichen Anomalie. — In trockenem Aceton zeigt Diacetonmannose keine Mutarotation. Sie wird jedoch durch Zusatz einer Spur  $1/50$ -n. NaOH ausgelöst. — Im Acetylentetrachlorid zeigt Diacetonmannose eine rasch ablaufende Mutarotation. Möglicherweise wird sie in diesem Falle noch durch andere Vorgänge als durch eine bloße Vertauschung von H u. OH am C-Atom 1. bedingt. — In alkoh. Lsg. bleibt die Mutarotation aus. Auch auf Zusatz von Alkali tritt sie kaum merklich in Erscheinung. Wahrscheinlich verläuft sie hier so schnell, daß sie sich der Wahrnehmung entzieht. — Die Mutarotation in wss. Lsg. deutet auf den Ablauf von mindestens 2 Rkk. hin. Die anfängliche Rechtsdrehung fällt ziemlich schnell zu negativen Werten ab u. steigt dann wieder ins positive Gebiet an. Der Gleichgewichtswert liegt nahe bei  $0^\circ$ . Aus der Gleichgewichtslsg. wird die Diacetonmannose vollständig wieder zurückgewonnen. Durch steigenden Zusatz von W. zu der alkoh. Lsg. der Diacetonmannose wird ihre  $[\alpha]_D$  bis zu  $0^\circ$  herabgedrückt. Vf. schließen daraus, daß die Konst. dieses Acetonzuckers komplizierter ist als allgemein angenommen wird, halten aber als den zur Zeit besten Ausdruck dafür Formel I.

Versuche. Opt. Eigenschaften der Diaceton-d-mannose.  $[\alpha]_D^{14} = +38,4^\circ$  (Aceton,  $c = 1,016$ ). Das Präparat war bei  $120^\circ/0,2$  mm durch Sublimation gereinigt worden. Bei einem nicht sublimierten Präparat betrug  $[\alpha]_D^{14} = +27,9 \rightarrow 26,8^\circ$  (Aceton,  $c = 1,559$ ; Endwert nach 30 Stdn.). Nach Zusatz einer Spur NaOH fiel die Drehung in 6 Stdn. auf den konstanten Endwert  $+16,9^\circ$ . Das aus dieser Lsg. zurückgewonnene schmolz bei  $123^\circ$ . — Ein dreimal umkrystallisiertes u. bei  $80^\circ/15$  mm getrocknetes Präparat zeigte in Acetylentetrachlorid  $[\alpha]^{15}_{Hg}$  gelb  $= +26,2^\circ$  ( $c = 1,98$ ), ein sublimiertes  $[\alpha]_D^{14} = +31,5^\circ \rightarrow 9,8^\circ$  ( $c = 0,509$ ; Endwert



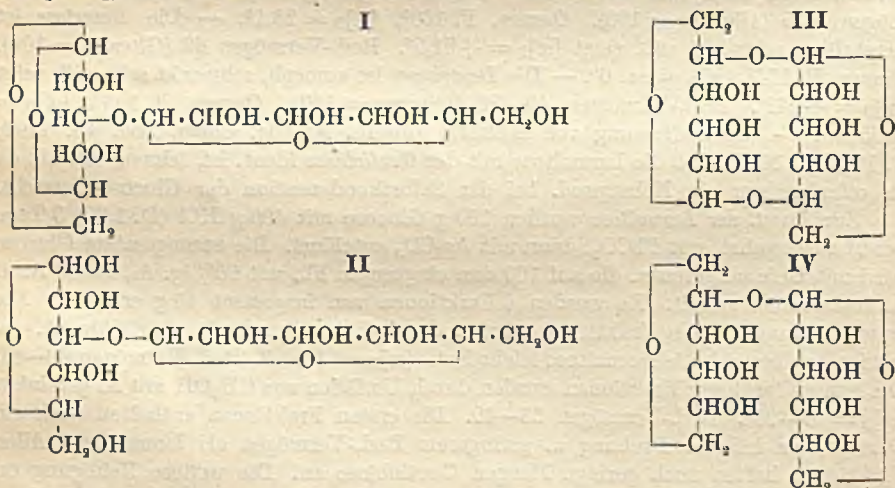
nach 55 Min.). —  $[\alpha]_D^{16} = +15,9^\circ$  (A.;  $c = 2,574$ ). Nach Zusatz einer Spur NaOH fällt die Drehung in 48 Stdn. auf  $+13,6^\circ$ . — In W.  $[\alpha]_D^{16} = +11,9^\circ \rightarrow -5,6^\circ$  (nach 1 Stde.)  $\rightarrow +1,1^\circ$  (nach 45 Stdn.) bei  $c = 0,4455$ . — In  $50\%$  ig. A. beträgt die nach 3 Tagen erreichte Enddrehung  $+8,5^\circ$ , in  $25\%$  ig. A. beträgt  $[\alpha]_D = +0,5^\circ$  u. fällt in 2 Stdn. auf  $0^\circ$ . (Vgl. dazu auch FREUDENBERG u. WOLF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 300; C. 1925. I. 1396.) — Die Rk. der Diacetonmannose mit Phenylhydrazin in absol. A. wurde polarimetr. verfolgt.  $[\alpha]_D^{12} = +18,0^\circ \rightarrow +4,2^\circ \rightarrow +15,5^\circ$  (Minimum nach 6 Tagen; Endwert nach 28 Tagen). Das Rk.-Prod. blieb sirupös. — Unter ganz ähnlichen Erscheinungen verläuft die Kondensation mit Anilin bei einem Überschuß von 4 Moll. der Best.  $[\alpha]_D = +16,5^\circ \rightarrow +16,6^\circ$  (nach 1 Tag)  $\rightarrow +63,1^\circ$  (nach 17 Tagen). Alsdann beginnt die Abscheidung des *Anilids der Diacetonmannose*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$ , aus PAe. Nadelbüschel vom F.  $114^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -118,3^\circ \rightarrow +83^\circ$  (abs. A.; Endwert nach 12 Tagen.) — Eine  $3\%$  ig. Lsg. von Diacetonmannose in  $0,1\%$  ig. methylalkoh. HCl zeigte bei  $17^\circ$  folgenden Anstieg der Drehung:  $[\alpha]_D = +13,6^\circ \rightarrow 21,7^\circ$  nach 48 Stdn. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde ein Sirup vom  $\text{Kp}_{0,3-0,7} 115-125^\circ$  erhalten, bestehend aus  $64\%$  *Diaceton-methyl-mannosid* u.  $36\%$  Ausgangsmaterial. Verlängert man die Einwirkungsdauer, bis die gesamte Diacetonmannose verschwunden ist, so erhält man in der Hauptsache  $\gamma$ -Methylmannosid als Sirup, der allmählich krystallisiert. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1089-97. St. Andrews, Univ.) OHLE.

**H. v. Euler und Edvard Brunius**, *Aminoderivate von Zuckerarten*. (Vgl. EULER u. JOSEPHSON, S. 188.) In Fortsetzung ihrer Studien über die Rk. der Monosen mit Aminosäuren untersuchen Vff. die Abhängigkeit des Gleichgewichtes: Glucose + Na-Glykokollat  $\rightleftharpoons$  Na-Glykokollatglucosid + H<sub>2</sub>O in wss. Lsg. von der [H'] mittels der kryoskop. Methode. Die Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{[\text{Na-Glykokollat-Glucosid}]}{[\text{Na-Glykokollat}] \cdot [\text{Glucose}]}$  erwies sich in hohem Maße abhängig vom p<sub>H</sub> der Lsg., derart, daß K mit wachsendem p<sub>H</sub> stark ansteigt. Bei p<sub>H</sub> = 8,1 beträgt K = 0,24, die ungesetzte Glucosemenge 11,8%, die entsprechenden Zahlen sind für p<sub>H</sub> = 9,2, K = 1,56 u. 42,5%, für p<sub>H</sub> = 10,5, K = 7,76 u. 74,5%. Bei p<sub>H</sub> = 11 dürfte die Bindung der Glucose an Glykokoll so gut wie vollständig sein. Daraus geht die physiolog. interessante Folgerung hervor, daß bei der Alkalität des Blutes die Rk. zwischen Glucose u. Aminosäuren in merklichem Umfange stattfinden kann. Die Tatsache, daß der Gehalt des Blutes an Aminosäure mit dem Blutzuckerspiegel variiert, wird daher zu dieser Rk. in Beziehung gesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1581—85. Stockholm, Univ.) OHLE.

**Alfred Georg und Amé Pictet**, *Über die Isomaltose*. (Vgl. Helv. chim. Acta 8. 948; C. 1926. I. 2193.) Bei der Hydrolyse des *Dilävoglucosans* sind Vff. einem reduzierenden Disaccharid begegnet, das sie für ident. halten mit *Isomaltose*. Unter diesem Namen sind in der Literatur zahlreiche Präparate beschrieben worden, die sicher miteinander nicht ident. sind. Vff. haben diese Frage eingehend geprüft u. unterscheiden 3 verschiedene Substanzen. 1. Die aus Glucose unter dem Einfluß von Säuren entstehende *Isomaltose* von FISCHER, OST, SCHEIBLER u. MITTELMEIER. Die einzelnen Präparate unterscheiden sich nur durch die beigemischten Nebenprod. 2. Die neben Maltose durch Einw. von Maltase auf konz. Glucoselsgg. entstehende *Revertose* von CROFT HILL. 3. Die durch schonende Hydrolyse von Stärke, Glykogen u. den von ihnen abgeleiteten Dextrinen neben Maltose entstehende *Dextrinose*. Mit dieser Dextrinose scheinen auch die aus Bier, Malz, Honig, aus der Leber, den Muskeln u. dem Blut-isolierten u. als *Isomaltose* angesprochenen Disaccharide ident. zu sein. — Die *Isomaltose* ist amorph, schmeckt nur schwach süß, zeigt  $[\alpha]_D = +98,4^\circ$ . Red.-Vermögen 42,5 (Glucose = 100). *Osazon*, F. 160°,  $[\alpha]_D = 23,1^\circ$ . — Die *Revertose* ist kristallin., schmeckt süß, zeigt  $[\alpha]_D = +91,5^\circ$ . Red.-Vermögen 69 (Glucose = 100). *Osazon*, F. 174°,  $[\alpha]_D = \text{ca. } 0^\circ$ . — Die *Dextrinose* ist amorph, schmeckt sehr süß, zeigt  $[\alpha]_D = +141^\circ$ . Red.-Vermögen 49—52 (Glucose = 100). *Osazon*, F. 153°,  $[\alpha]_D = +55^\circ$  (?). — Die Auffassung von BERLIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1107; C. 1926. I. 3397), daß die *Isomaltose* mit der *Gentiobiose* ident. ist, lehnen Vff. ab, da sie offenbar nur ein Nebenprod. bei der Selbstkondensation der Glucose darstellt.

Zur *Darst. der Isomaltose* wurden 100 g Glucose mit 400 g HCl (D. 1,20) 3 Tage bei 0° aufbewahrt, mit PbCO<sub>3</sub>, dann mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entchlort. Die unumgesetzte Glucose wird mit Hefe vergoren u. die auf 100 ccm eingengte Fl., mit 95%<sub>ig.</sub> A., absol. A. u. Ä. fraktioniert gefällt. Es wurden 6 Fraktionen von insgesamt 46 g erhalten. Die ersten, braungefärbten Fraktionen werden durch Behandlung mit sd. 80%<sub>ig.</sub> A. gereinigt, in dem sich die *Isomaltose* leicht löst.  $[\alpha]_D = +102^\circ$ . Red.-Vermögen 30—31. Die letzten farblosen Fraktionen wurden durch Umfallen aus CH<sub>3</sub>OH mit Ä. gereinigt,  $[\alpha]_D = 97—99^\circ$ . Red.-Vermögen 33—40. Die ersten Fraktionen enthalten noch ein *Dextrin* von höherer Drehung u. geringerem Red.-Vermögen als *Isomaltose*. Allen Fraktionen haften noch geringe Mengen *Gentiobiose* an. Die weitere Reinigung erfolgte über das Acetat. Die so gewonnene *Isomaltose* ist ein amorphes, hygroskop. Pulver, das bei 130° zu sintern anfängt, bei 145° zusammenschmilzt u. sich gegen 170° unter Schäumen zers. Beim Eindunsten der wss. Lsg. im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> erhält man eine opake, spröde M., deren Zus. der Formel C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>11</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O entspricht. Das 1/2 H<sub>2</sub>O wird bei 100° abgegeben. Sie ist sl. in W. 100 ccm CH<sub>3</sub>OH lösen bei 20° 6 g, 100 ccm sd. absol. A. ca. 0,5 g; 100 ccm Eg. lösen bei 100° 3,5 g, bei 20° 2 g; l. in Pyridin,

fast unl. in Aceton u. Ä. — *Osazon*,  $C_{24}H_{32}O_5N_4$ , aus W. oder Essigester, F. 160°.  $[\alpha]_D^{21} = +23,0^{\circ}$  (abs. A.;  $c = 1,22$ )  $[\alpha]_D^{23} = +23,1^{\circ}$  ( $CH_3OH$ ;  $c = 1,17$ ). Sie wird von neutraler  $KMnO_4$ -Lsg. viel schneller oxydiert als Glucose oder Maltose. — Die von O. VON FRIEDRICH (Arkiv för Kem. Min. och Geol. 5. Nr. 4; C. 1914. I. 763) beobachtete Drehungszunahme von Lsgg. der *Isomaltose* in Ggw. von *Emulsin* wird von Vff. bestätigt. Sie ist aber nicht auf eine Umlagerung in Maltose zurückzuführen. Es konnten nur die Osazone der Glucose u. Isomaltose isoliert werden. — Bei der Acetylierung der rohen Isomaltose mit Acetanhydrid u. Na-Acetat entstehen 3 Prodd.: 1. eine amorphe Substanz vom F. 115–123°, 2. *Octacetylisomaltose*, vorwiegend als  $\beta$ -Form, gleichfalls amorph, F. 72–77° u. 3. *Octacetylgentiobiose*. Nach Abtrennung der gefärbten Verunreinigungen durch Fällen der äther. Lsg. des Rk.-Prod. mit PAe. trennt man die 3 Stoffe durch Behandlung mit A. Die so gewonnene *Octacetylisomaltose*,  $C_{28}H_{36}O_{18}$ , bildet ein weißes amorphes Pulver, ll. in Bzl., Eg., Aceton, A., zl. in Ä., unl. in W. u. PAc.  $[\alpha]_D^{20} = +93,7^{\circ}$  ( $c = 4,774$ ). Durch Kochen einer Lsg. in Acetanhydrid mit  $ZnCl_2$  steigt die Drehung infolge Umwandlung in die  $\alpha$ -Form. Das Prod. ist gleichfalls amorph.  $[\alpha]_D^{18} = +115,5^{\circ}$  ( $c = 4,224$ ). Die Verseifung der Acetate erfolgte mit Barytwasser. Der Überschuß an  $Ba(OH)_2$  wurde mit  $CO_2$  gefällt, abfiltriert u. zur Best. der Acetylgruppen mit HCl titriert. Die Lsg. wird im Vakuum eingedampft, Rückstand mit sd.  $CH_3OH$  gel. u. mit  $CO_2$  behandelt. Das Ba-Acetat geht dabei über in  $BaCO_3$  u. Methyl-Acetat. Die filtrierte Fl. liefert beim Eindampfen die gereinigte, oben beschriebene Isomaltose. — Das bei der Acetylierung der rohen Isomaltose erhaltene 1. Prod. erwies sich nach weiterer Reinigung mit A. als das *Acetat eines Hexaglucosans*.  $[\alpha]_D^{20} = +112,4^{\circ}$  (Bzl.;  $c = 2,028$ ) Mol.-Gew. in Bzl. 1749 ber. 1729. Die Muttersubstanz dieses Acetats konnte auch aus den ersten Fraktionen der rohen Isomaltose durch weitere fraktionierte Fällung mit A. abgetrennt werden. Sie erwies sich jedoch als ein *Trihexosan*.  $[\alpha]_D^{25} = +108,0^{\circ}$  (W.;  $c = 3,045$ ). Red.-Vermögen 15,6 (Glucose = 100) Mol.-Gew. in W. 487; ber. 486. Vff. halten dieses Trihexosan für ident. mit dem *Glucosin* von GRIMAUX u. LEFÈVRE (C. r. d. l'Acad. des sciences 103. 146 [1886]) u. von KLATT (LIEBIGS Ann. 329. 360 [1903]). — Was die Ausbeuten anbelangt, so haben Vff. aus 100 g Glucose 36 g



Isomaltose, 9 g Trihexosan u. 1 g Gentiobiose erhalten. — *B. der Isomaltose durch Hydrolyse des Dilävoglucosans*. Dilävoglucosan wird mit etwas mehr als der gleichen Menge HCl (D. 1,2) 2 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt u. der Ansatz wie bei der Darst. der Isomaltose aufgearbeitet. Es resultiert ein fast weißes, hygroskop. Pulver, das noch Glucose, Di- u. Tetralävoglucosan enthält. Die Hexose wird mit Hefe ver-

goren, die Isomaltose mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  extrahiert u. als Osazon identifiziert. — Um dem Einwand zu begegnen, daß die Isomaltose nicht direkt aus dem Dilävoglucosan, sondern erst nach Spaltung desselben in Glucose, entstanden ist, haben Vff. das Dilävoglucosan mit Acetylbromid u. Eg. 3 Tage bei Zimmertemp. behandelt. Es resultiert ein amorphes Pulver vom F. 55—58°, dessen Br-Gehalt zwischen dem der Acetobromisomaltose u. Acetobromglucose liegt. Bei der Verseifung dieses Gemischs mit Barytwasser entstand viel Glucose u. Isomaltose getrennt u. identifiziert als Osazone. Vff. sind daher der Ansicht, daß die Isomaltose durch direkte, partielle Hydrolyse des Dilävoglucosans gebildet wird, dieses also als Anhydrid der Isomaltose zu betrachten ist. Auf Grund dieser Bildungsweise kommen für die Isomaltose die Formeln II u. IV in Betracht, entsprechend den Formeln I u. III für das Dilävoglucosan. (Helv. chim. Acta 9. 612—25. Genf, Univ.)

OHLE.

**P. Karrer und M. Tschan**, *Glucoside*. XII. *Abbau von  $\beta$ -Methylcellobiosid in  $\beta$ -Methylglucosid*. (XI. vgl. Helv. chim. Acta 5. 864; C. 1923. I. 582.) Es ist Vff. gelungen, mit Hilfe des aus dem Magen-Darmkanal der Weinbergschnecke stammenden Fermentgemischs aus  $\beta$ -Methylcellobiosid  $\beta$ -Methylglucosid zu gewinnen u. somit die ster. Zusammengehörigkeit der beiden Methyllactolide auf direktem Wege zu beweisen. (Helv. chim. Acta 9. 680—81. Zürich, Univ.)

OHLE.

**W. Glud, K. Keller und W. Klempt**, *Die rationelle Darstellung von wäßriger Rhodanwasserstoffsäure*. Da die bekannten Verff. zur Herst. wss. Rhodanwasserstoffsäure in größeren Mengen unzuweckmäßig sind, wurde eine neue Darst. ausgearbeitet: In einen Claisenkolben, der mit 2 Tropftrichtern versehen ist u. dessen Destillationsrohr durch einen Kühler mit einer eisgekühlten Saugflasche verbunden ist, werden 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 40 g Ammoniumsulfat u. 30 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingefüllt; dann wird bei einem Druck von 20—30 mm Hg auf 60° erwärmt. Sobald die ersten Tropfen überdest., läßt man aus den Tropftrichtern verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100 g 96%/ig. Säure mit W. auf 120 ccm aufgefüllt) u. 300 ccm 25%/ig. Ammonrhodanidlg. zutropfen. Man beendet die Dest., wenn etwa 300 ccm Destillat aufgefangen sind u. erhält 18—20%/ig. Rhodanwasserstoffsäure mit einer Ausbeute von 96—100% der Theorie. Die in der Literatur gemachten Angaben über die Haltbarkeit wss. Rhodanwasserstoffsäuren konnten bestätigt werden: eine 5%/ig. Lsg. war nach 26 Tagen noch nahezu unverändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1384—86. Dortmund-Eving, Lab. d. Ges. f. Kohlentechn.) WIN.

**H. N. Stephens**, *Oxydationen in der Benzolreihe mit gasförmigem Sauerstoff*. I. *Oxydation von Methylbenzolen*. Durch die trockenen Methylbenzole wurde bei etwa 100° gasförmiger O geleitet. Die Oxydationen erfolgten im diffusen Licht u. als Hauptprod. konnte in allen Fällen ein Aldehyd nachgewiesen werden. Daneben entstand die entsprechende Säure in kleineren Mengen u. rotbraune schmierige Prodd. oder feste Harze, die ihr Erscheinen vermutlich Aldehydkondensationen verdanken. Die Oxydationsfähigkeit steigt mit wachsender Zahl der Methylgruppen im Kohlenwasserstoff an. *Toluol* wird bei 100° nur schwach angegriffen, *Durol* hingegen verhältnismäßig rasch oxydiert. In keinem Falle trat mehr als eine Methylgruppe in Rk. Ggw. von W. vermindert die Rk.-Geschwindigkeit oder verhindert die Oxydation vollständig.

*Versuche*. *Toluol* gab beim Durchleiten von O bei 100° während 48 Tage nur Spuren eines Prod., das Tollens Reagens reduziert. Säure konnte nicht nachgewiesen werden. — *m-Xylol*. 90 g gaben in 30 Tagen 1,9 g *Toluylaldehyd* u. 0,98 g *Toluylsäure* vom F. 110—110,5°. Ggw. von W. verhindert die Rk. — *Mesitylen*. 20 g gaben in 24 Tagen 0,55 g *1,3-Dimethylbenzaldehyd* u. 0,27 g *Mesitylensäure*, F. 165,5 bis 166°. Ggw. von W. verhindert die Rk. — *Durol*. 70 g gaben in 9 Tagen 0,99 g *Durylaldehyd* u. 0,84 g *Durylsäure* vom F. 148—149°. — *Cymol*. 100 g gaben bei 85° in 14 Tagen 1,23 g *Cuminaldehyd* u. 0,81 g *Cuminsäure* vom F. 116—116,5°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1824—26. Minneapolis [Minn.], Univ.)

KINDSCHFR.

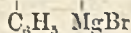
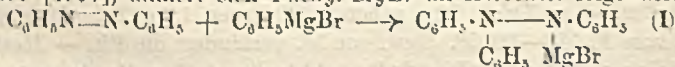
**A. Kirmann,** *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf 1,3-Dibrompropen.* Während arom. Verbb.  $\text{RMgX}$  mit 1,3-Dibrompropen,  $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{Br}$ , unter B. der Verbb.  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{Br}$  reagieren (vgl. BERT, Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 879; C. 1925. II. 2206, ferner v. BRAUN u. KÜHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2168; C. 1926. I. 650), verläuft die Rk. mit aliph. Verbb. sehr kompliziert. Genannte Verbb. entstehen ebenfalls, treten aber zum Teil stark zurück hinter den Verbb.  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ . Außerdem erhält man mehrere unerwartete KW-stoffe, z. B.  $(\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2$ . Die Reindarst. der einzelnen Prodd. gestaltet sich daher recht schwierig. — Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ :  $\gamma$ -Bromallylbenzol, Kp.<sub>12</sub> 106—107°, D.<sup>18</sup><sub>4</sub> 1,3418,  $n_D^{18} = 1,5629$ . Ausbeute 50%. — Mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ : 1. *Athan* + wenig *Methan*, ca. 30% des  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ . 2. *Erythren*, ca. 5%. Gibt mit Br Krystalle, F. 116°. 3. *Brombuten*, Kp. 92—94°, D.<sup>17</sup> 1,210,  $n_D^{17} = 1,448$ , nicht rein erhalten (vgl. LÉPINGLE, S. 737). 4. *Octadien*, Kp. 118—120°, D.<sup>17</sup> 0,748,  $n_D^{17} = 1,4292$ . Addiert 3,5 Atome Br. 5. KW-stoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (?), Kp.<sub>12</sub> 70—80°, D.<sup>20</sup> 0,808,  $n_D^{20} = 1,4618$ . Addiert 4,19 Atome Br. Ein KW-stoff mit  $\text{C}_5$  wurde nicht gefunden. — Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ : 1. Bei Überschub an Reagens *Hepten*, Kp. 94—96°, D.<sup>15</sup> 0,701,  $n_D^{15} = 1,406$ . Ausbeute 30% des Dibrompropens. 2. Bei Überschub an Dibrompropen bei  $-10^\circ$  *1-Brompenten-(I)*, Kp. 116—120°, D.<sup>19</sup> 1,254,  $n_D^{19} = 1,4624$ . — Mit  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ : 1. *Hexan*, Kp. 66—70°,  $n_D^{19} = 1,3825$ . Ausbeute ca. 5%. 2. *Nonen-(4)*, Kp. 144—146°, D.<sup>18</sup> 0,732,  $n_D^{18} = 1,4212$ . Ausbeute ca. 47%. Gibt bei der  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation Buttersäure u. n-Valeriansäure, mit Br ein *Dibromnonan*, Kp.<sub>12</sub> 119—120°, D.<sup>17</sup> 1,410,  $n_D^{17} = 1,4988$ . 3. KW-stoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ , Kp.<sub>13</sub> 83—88°, D.<sup>18</sup> 0,778,  $n_D^{18} = 1,4470$ . *Tetrabromid*, Kp.<sub>2,3</sub> 170—180°. 4. Ein KW-stoff von Kp.<sub>13</sub> 125—135°, D.<sup>17</sup> 0,803,  $n_D^{17} = 1,4710$ . Addiert Br. — Mit Ausnahme der B. von Erythren (vgl. oben) verlaufen die verschiedenen Fälle gleichartig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1629—31.)

LINDENBAUM.

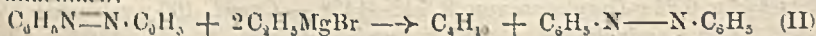
**David Henry Peacock,** *Die Benzilyerung von Aminen.* III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2177; C. 1926. I. 626.) Konzentrationsänderung des Benzylchlorids hatte wenig Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante der Rk. mit Aminen. Konz.-Änderungen der Base übten einen von deren Natur abhängigen Einfluß aus. Bei *Anilin* u. *o-Toluidin* wuchs die Konstante bei Konz.-Abnahme der Base. *p-Toluidin*, *p-Chloranilin*, *Monoäthylanilin* zeigten nur kleine Änderungen der Konstante, dagegen nahm sie bei *Dimethylanilin*, *Diäthylanilin* u. *Dimethyl-p-toluidin* sehr deutlich ab, wenn die Konz. erhöht wurde. Innerhalb der Versuchsfehlergrenzen scheint es, daß die Energie der Aktivierung einen Grenzwert erreicht mit der Abnahme der Konz. der reagierenden Verbb. Die ionenmäßige Erklärung der Rk. zwischen organ. Basen u. Alkylhalogeniden (vgl. SHRODER u. ACREE, Journ. Chem. Soc. London 105. 2582 [1914]) scheint nicht anwendbar zu sein. Die Haupttrk. ist wahrscheinlich die Verwandlung des dreiwertigen N-Atoms in den aktivierten fünfwertigen Kern eines positiven Ions. Die Ionisation kann intramolekular sein. Weiterhin diskutiert der Vf. die Möglichkeit der Aktivierung durch Molekülkollision (nicht unwahrscheinlich) u. durch Energieaustausch mit dem aktivierten Lösungsm. (Journ. Physical Chem. 30. 673—79. Rangoon [Burma], Univ.)

HARMS.

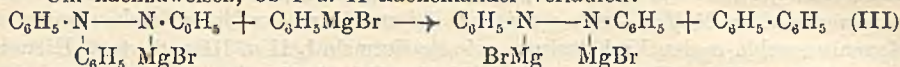
**Henry Gilman und Chester E. Adams,** *Der Mechanismus der Reduktion des Azobenzols mit Organomagnesiumhaliden.* Nach BUSCH u. HOBEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2099 [1907]) addiert sich *Phenyl-MgBr* an *Azobenzol* folgendermaßen:



während FRANZEN u. DEIBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2716 [1905]) folgende Rk. annehmen:



Um nachzuweisen, ob I u. II nacheinander verlaufen:

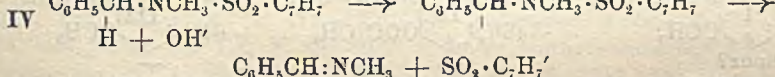
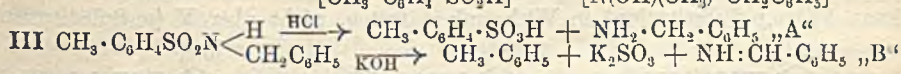
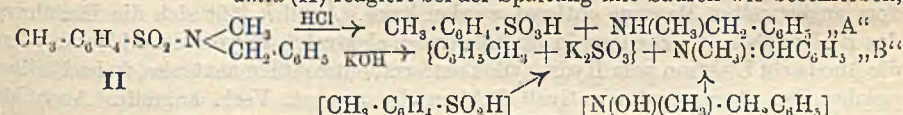


ließen Vff. auf *Triphenylhydrazin* einen Überschub von *Phenyl-* u. *Äthyl-MgBr* einwirken. Es trat keine Rk. ein, so daß III nicht richtig ist. Rk. I kann aber auch nicht Rk. II vorausgehen. Diazoniumsalze geben nicht die Rk. der Azoverbb. mit Grignards Reagens, hingegen scheinen dies die Diazosulfone zu tun. *s.-Diphenyltribenzoyltriazan*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ , wurde aus *Diazoaminobenzol*, *Äthyl-MgBr* u. *Benzoylchlorid* erhalten u. analysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2004—05. Ames [J.], State Coll.)

KINDSCHER.

**Eric Leighton Holmes** und **Christopher Kelk Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten*. IV. *Einige anormale Reaktionen als Zeichen beginnender Ionisation gewisser Wasserstoffatome in Kohlenwasserstoffradikalen*. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1800; C. 1926. I. 630.) Hydrolyt. Spaltungen gehen im allgemeinen so vor sich, daß der Rest, welcher nach der Spaltung an Wasserstoff gebunden erscheint, als negativ im Vergleich mit dem anderen anzusprechen ist

( $\overset{+}{\text{A}}\text{---}\overset{-}{\text{B}} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \overset{+}{\text{A}} \cdot \text{OH} + \text{HB}$ ). In der Sulfonamidgruppe I ist das S-Atom unbedingt positiv im Hinblick auf das N-Atom u. dementsprechend sollten als Spaltungsprodd. eine Sulfonsäure,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ , u. ein Amin,  $\text{H} \cdot \text{NR}'\text{R}''$  entstehen. *p-Toluolsulfonbenzylmethylamid* (II) reagiert bei der Spaltung mit Säuren wie beschrieben,

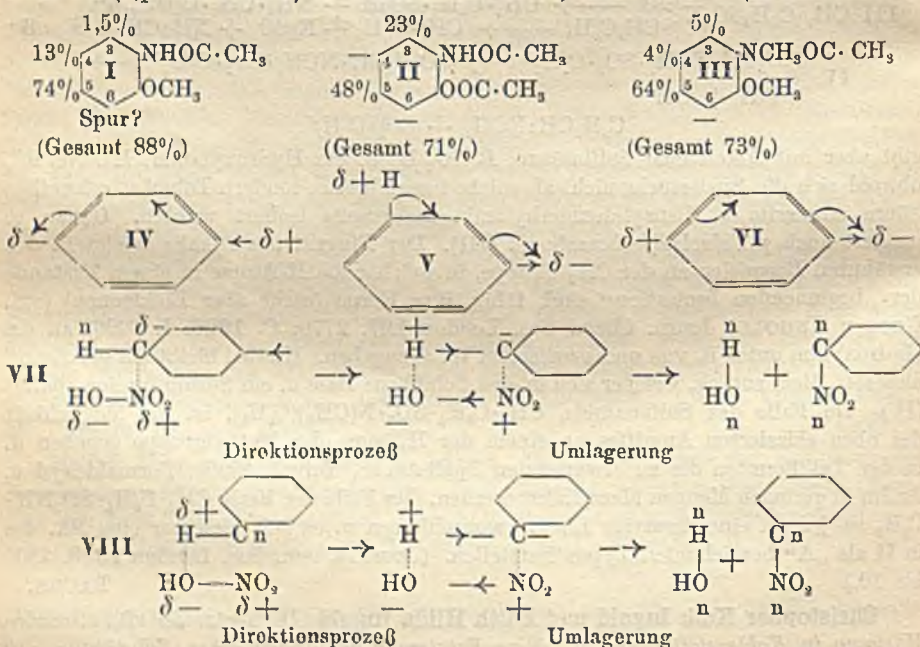


gibt aber mit Alkali eine Sulfinsäure,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2\text{H}$ , u. ein Hydroxylamin,  $\text{HO} \cdot \text{NR}'\text{R}''$ , obwohl sich die Spaltstücke nicht als solche fassen lassen, sondern Toluol u. schweflige Säure einerseits u. Benzylidenmethylamin andererseits isoliert wurden. Genau so reagiert auch *p-Toluolsulfonbenzylamid* (III). Der Eingriff des Alkalis erfolgt in den erwähnten Beispielen an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, in welcher die H-Atome in einem Zustande der „beginnenden Ionisation“ sind, fähig, ihre Kerne (nicht aber Elektronen) (vgl. GOSS u. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 127. 2776; C. 1926. I. 2096) an ein Hydroxylion unter B. von undissoziiertem W. abzugeben. Hierbei bleibt ein geladener, ungesätt. Rest zurück, welcher sich in eine Schiffsche Base u. ein Sulfinsäureion spaltet (IV). Im Falle des Sulfonamids,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ , ist die Möglichkeit des oben skizzierten Angriffes an einem der HAtome der Methylgruppe gegeben u. in der Tat konnten die zu erwartenden Spaltstücke, Toluol, Sulfit, Formaldehyd u. Anilin in geringen Mengen identifiziert werden. Im Falle der Verb.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ist jedoch eine derartige Einw. ausgeschlossen u. es läßt sich nur eine Rk. des in II als „A“ bezeichneten Typus feststellen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1305 bis 10.)

TAUBE.

**Christopher Kelk Ingold** und **Edith Hilda Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten*. V. *Eine Erörterung der aromatischen Substitution mit besonderer Berücksichtigung der betreffenden Wirkung der polaren und nicht polaren Dissoziation; und eine weitere Untersuchung der relativen Wirksamkeit des Sauerstoffs*

und Stickstoffs. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Nitrierung des *Aceto-o-anisidids*, *ON-Diacetyl-o-aminophenols* u. *N-Methylaceto-o-anisidids* liefert die drei jeweilig möglichen isomeren Mononitroverbb. in den Verhältnissen, wie sie Formeln I, II u. III andeuten. Hieraus folgt, daß sowohl bei Betrachtung lediglich der Substitution in 4- u. 5-Stellung, wie auch der Gesamt-o,p-direktion sich die N-haltige Gruppe als die wirksamere erweist. Die Möglichkeit einer indirekten Substitution über den Aminowasserstoff wird durch III ausgeschlossen. Vff. schlagen zur Erklärung der bei obigen Rkk. auftretenden Verhältnisse Formeln IV, V u. VI vor, in denen  $\delta+$  u.  $\delta-$  Bruchteile einer Ladungseinheit, n Neutralität u. + u. - Ladungseinheiten bedeuten. (VI entspricht der Direktion eines negativen Ions nach o,p.) Die beginnende negative Polarisierung der o- u. p-C-Atome würde ausreichen, um das positive Ende eines in beginnender Ionisation befindlichen Mol. ( $\text{HNO}_3$  oder Cl) anzuziehen. Vff. nennen dieses Stadium „Direktionsprozeß“ (vgl. VII). Weiter entsteht wegen der Tendenz des Wasserstoffs, mit OH oder Cl als negativer Bestandteil ein positives Ion zu bilden (vgl. vorst. Ref.) ein Viererring u. weiter das entsprechende Nitroderiv. Im Falle der m-Direktion tritt eine Wrkg. von Gruppen auf, welche die Tendenz besitzen, dem Kern Elektronen zu entziehen, wodurch das m-Wasserstoffatom in den Zustand der „beginnenden Ionisation“ gerät. Die Verhältnisse lassen sich durch VIII darstellen. Eine notwendige Bedingung ist, daß in IV u. V das substituierte Atom ein solches ist, welches Tendenz zur B. eines positiven Ions zeigt u. sich unter den Bedingungen der Rk. als positives Ion entfernen läßt (z. B. H). Ähnlich ist in VI die Umlagerung nur möglich, wenn das verdrängte Atom (z. B. Cl) ein solches ist, welches zur B. negativer Ionen tendiert u. als solches von dem angewandten Reagens entfernt werden kann. Ähnlich läßt sich die Einführung des Hydroxyls in o,p-Stellung in Phenole durch elektrolyt. Oxydation erklären. Wenn die Anode ein Elektron vom Hydroxylion entfernt, entsteht ein neutrales, freies Radikal, welches das „beginnend negative“ C-Atom der arom. Verb. angreift. Auch hier kann IV (o,p-Substitution) in Wirksamkeit treten, nicht aber V (m-Substitution).



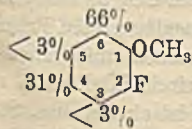
VERBUCHE: I. Nitrierung des *Aceto-o-anisidids*. Die Nitrierung des *Aceto-anisidids* in Essigsäureanhydrid mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) bei  $30-45^\circ$  liefert a) dicke Prismen



vom F. 153—154°. — 5-Nitroaceto-o-anisidid; b) seidenglänzende Nadeln vom F. 173,5 bis 175°. — 4-Nitroaceto-o-anisidid u. c) Rosetten vom F. 129—131° — ein Gemisch der beiden Isomeren. 3-Nitro-ON-diacetyl-o-aminophenol (s. u.) liefert mit 2-n. NaOH verseift u. mit Dimethylsulfat methyliert 3-Nitroaceto-o-anisidid,  $C_9H_{10}O_4N_2$ , aus A., F. 158—159°. Mit 20% HCl hieraus 3-Nitro-o-anisidin,  $C_7H_8O_3N_2$ , aus A., F. 75—76°. Ferner aus 2,6-Dinitroanisol durch partielle Red. u. Acetylierung der Nitrobase 6-Nitroaceto-o-anisidid,  $C_9H_{10}O_4N_2$ , aus Methylalkohol oder verd. Eg., F. 103—104°; 6-Nitro-o-anisidin,  $C_7H_8O_3N_2$ , aus Lg., F. 67°. Die Nitrierung des Acetanisidids unter den oben erwähnten Bedingungen liefert nach der Trennung der Reaktionsprodd. 74% der 5-Nitro-, 13% der 4-Nitro- u. 1,5% der 3-Nitroverb. II. Nitrierung des O,N-Diacetyl-o-aminophenols. Die Verb. liefert mit konz.  $HNO_3$  bei 2—4° nitriert 3,5-Dinitro-N-acetyl-o-aminophenol,  $C_8H_7O_6N_3$ , aus W., F. 202°. Die Nitrierung in Essigsäureanhydrid bei 35° mit  $HNO_3$  (D. 1,5) gibt ein Gemisch vom F. 140—160°, welches sich in zwei Fraktionen zerlegen läßt. Zur Identifizierung wurden synthetisiert: 3-Nitro-O,N-diacetyl-o-aminophenol,  $C_{10}H_{10}O_6N_2$ , F. 183°; 3-Nitro-o-acetylaminophenol, aus W., F. 169°; 4-Nitro-O,N-diacetyl-o-aminophenol,  $C_{10}H_{10}O_6N_2$ , aus A., F. 183—184°; 4-Nitro-o-acetylaminophenol,  $C_8H_8O_4N_2$ , aus A., F. 278° (Zers.); 5-Nitro-O,N-diacetyl-o-aminophenol, F. 189°; 5-Nitro-o-acetylaminophenol, aus A., F. 269° (Zers.). Die Nitrierung des Diacetylaminophenols unter obigen Bedingungen liefert 23% 3-Nitro- u. 48% 5-Nitroderiv. III. Nitrierung des N-Methylaceto-o-anisidids. Ausdersek. Base mit Essigsäureanhydrid N-Methylaceto-o-anisidid,  $C_{10}H_{13}O_2N$ , aus Ä. + Lg., F. 51—53°, Kp. 158—160°. Die Nitrierung mit rauchender  $HNO_3$  in Essigsäureanhydrid liefert bei 35° a) 5-Nitro-N-methylaceto-o-anisidid,  $C_{10}H_{12}O_4N_2$ , aus Ä., F. 119 bis 120,5°, b) 4-Nitro-N-methylaceto-o-anisidid,  $C_{10}H_{12}O_4N_2$ , aus Bzl. + Lg., F. 126,5 bis 127,5° u. c) 3(6)-Nitro-N-methylaceto-o-anisidid,  $C_{10}H_{12}O_4N_2$ , aus Ä., F. 105—106°. Mit konz. HCl 5-Nitro-N-methyl-o-anisidin,  $C_8H_{10}O_3N_2$ , aus Methylalkohol oder PaE., F. 101—102° u. 4-Nitro-N-methyl-o-anisidin,  $C_8H_{10}O_3N_2$ , aus PaE., F. 87°. Ferner aus 4-Nitroanisidin,  $CH_3J$ , u. Methylalkohol u. nachfolgendem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die obigen 4-Nitroderiv., Nitrosamin des 4-Nitro-N-methyl-o-anisidins,  $C_8H_9O_4N_3$ , aus Bzl. + Lg., F. 119—120°; als Nebenprod. 4-Nitro-N,N-dimethyl-o-anisidin,  $C_9H_{12}O_3N_2$ , aus Lg., F. 38—39,5° u. unter Methylwanderung 4-Nitro-3(5)-methylaceto-o-anisidid,  $C_{10}H_{12}O_4N_2$ , aus Bzl. + Lg., F. 127—128°. Die Nitrierung des N-Methylaceto-o-anisidids unter obigen Bedingungen liefert 64% des 5-Nitro-, 4% des 4-Nitro- u. 5% des 3-Nitroderiv. Ferner liefert N-Methyl-o-aminophenol vom F. 88° (nicht wie angegeben 80°) mit Essigsäureanhydrid O,N-Diacetyl-N-methyl-o-aminophenol,  $C_{11}H_{13}O_3N$ , Kp.<sub>2</sub> 160—170°, aus Ä. + Lg., F. 63—64°. Die Nitrierung der Verb. ist mit einer weitgehenden Oxydation verbunden. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1310—28.)

TAUBE.

**Eric Leighton Holmes und Christopher Kelk Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten*. VI. *Eine Untersuchung der relativen direktiven Wirksamkeit von Sauerstoff und Fluor in aromatischer Substitution*. (V. vgl. vorst. Ref.) o-Fluoranisol liefert bei der Nitrierung die durch nebenstehende Formel gegebenen Resultate. Es folgt, daß bzgl. der Direktionskraft Sauerstoff die größere Wirksamkeit ausübt, woraus sich die Reihe  $N > O > F$  ergibt.



Versuche: o-Anisidin liefert bei 0° diazotiert u. in alk. Lsg. mit Piperidin zur Rk. gebracht, das Diazopiperidin,  $C_{12}H_{17}ON_3$ , aus Methylalkohol citronengelbe Prismen vom F. 30°. Dieses gibt 1 Stde. mit konz. wss. HF auf dem Wasserbade erhitzt u. die Reaktionslg. in Alkali gegossen o-Fluoranisol,  $C_7H_7OF$ , Kp. 154—155° (Ausbeute 6% der Theorie). Die Nitrierung mit  $HNO_3$  (D. 1,5) bei -10° liefert 4,6-Dinitro-2-fluoranisol,  $C_7H_5O_6N_2F$ , aus A. gelbliche Nadeln vom F. 86—87°. Die

Nitrierung in Essigsäureanhydrid mit einer Lsg. von rauchender  $\text{HNO}_3$  in demselben Lösungsm. liefert bei  $0^\circ$  Mononitrofluoranisol,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NF}$ , Kp.<sub>2</sub> 114—116°. In dem Gemisch wurden 3-Nitro- u. 5-Nitro-o-fluoranisol auf Grund der Unbeständigkeit gegen  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bestimmt, indem nach 3-std. Kochen das gesamte F ionisiert war. Aus dem unzers. Rest läßt sich durch Ausfrieren 4-Nitro-o-fluoranisol, aus Lg., F. 52—52,5° isolieren. Zum Vergleich aus 4-Nitro-o-anisidin über das *Diazopiperidid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$ , aus A., Nadeln vom F. 95—96°, 4-Nitro-o-fluoranisol,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NF}$ , aus Lg., F. 52—53°. Ferner aus 2,6-Dinitrophenol über das Ag-Salz mit  $\text{CH}_3\text{J}$  Dinitroanisid, durch Red. mit  $\text{H}_2\text{S}$  6-Nitro-o-anisidin, *Hydrochlorid*, F. 198°, wie oben das *Diazopiperidid* u. weiter 6-Nitro-o-fluoranisol,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NF}$ , Kp.<sub>1</sub> 110°. Durch Red. des nach der F-Best. (s. o.) verbleibenden Restes mit  $\text{SnCl}_2$  ein Gemisch der o- u. p-Anisidine, in welchem sich durch therm. Analyse der Hydrochloride u. Acetate das Verhältnis der Komponenten bestimmen läßt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1328—33. Leeds, Univ.) TAU.

**Leonard James Goldsworthy**, *Die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Äthyljodid und den Natriumsalzen verschiedener substituierter Phenole in äthylalkoholischer Lösung*. Vf. untersucht die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  mit Na-Salzen verschiedener Phenole. Die Verss. wurden mit alkoh. halbn. Lsgg. bei  $42,5^\circ \pm 0,1$  ausgeführt u. durch Titration des unverbrauchten Na-Phenolats verfolgt. Die Werte für  $k \times 10^5$  sind:

Phenol . . . . .	702	p-Chlorphenol . . . . .	393
p-Kresol . . . . .	918	o-Chlorphenol . . . . .	334
m-Kresol . . . . .	810	m-Chlorphenol . . . . .	278
o-Kresol . . . . .	726	2,4-Dichlorphenol . . . . .	196

Mit Ausnahme des Na-o-Kresolats verläuft die Reaktionsfähigkeit der Phenolate mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in der umgekehrten Reihenfolge wie die Ionisation. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1254—56. Rangoon, Univ.) TAUBE.

**K. Kafuku und N. Itikawa**, *Oxydation von Isosafroengenol zu Safrovanillin*. (Vgl. KAFUKU, Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 521. 1; C. 1926. I. 69.) Das l. c. beschriebene *Isosafroengenol* wird wie folgt zu einem Aldehyd  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  abgebaut, den Vf. *Safrovanillin* nennen: In die Chlf.-Lsg. unter Eiskühlung 5—10%/ig. Ozon einleiten, bis die Lsg. beim Verdunsten keine Krystalle mehr liefert. Einengen, mit  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lsg. auf 50—70° erwärmen, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern, mit Chlf. ausschütteln, der Chlf.-Lsg. Aldehyd mit Bisulfitlsg. entziehen, letztere mit Säure zerlegen, Rohprod. im Vakuum sublimieren. Krystalle, F. 125°, von Vanillingeruch. *Oxim*, F. 181—183°. *Semicarbazon*, F. 202—203°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 531. 34—35.) LB.

**M. Henze**, *Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure, Cyankalium und Benzaldehyd*. Vf. hat gefunden, daß aus genannten Agenzien unter gewissen Bedingungen nicht — wie bei Verwendung von Bromessigsäure —  $\alpha$ -Cyanzimtsäure entsteht, sondern ein Gemisch von Substanzen, deren Konst. bisher noch nicht geklärt werden konnte. Man neutralisiert 45 g Chloressigsäure in 90 g W. mit  $\text{NaHCO}_3$ , gibt 31,5 g KCN u. 27,5 g Benzaldehyd zu u. schüttelt. Nach beendeter Rk. trennt man das dicke, gelbe Öl von der wss. Schicht, löst es in W. u. fällt mit  $\text{HCl}$ , wobei sich  $\text{CO}_2$  u. wenig  $\text{HCN}$  entwickeln. Der getrocknete Nd. liefert aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  *Verb. A* in glasglänzenden Prismen. Weitere Reinigung aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder Essigester, auch Eg. u. Aceton, mit denen zusammen A teilweise krystallisiert. Aus W. erhält man wasserfreie Nadelchen vom Zers.-Punkt  $167^\circ$  u. der wahrscheinlichen Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . A ist eine einbas. Säure u. gibt zum Teil wl., gut krystallisierende Salze ( $\text{NH}_4$ , Co, Ni, Cu, Ag).  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  u.  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  fallen nicht, wohl aber  $\text{HgSO}_4$  u.  $\text{FeCl}_3$ . Die Ndd. werden infolge Oxydation rotbraun. A gibt rote Fichtenspanrk., mit  $\text{NaNO}_2$  in saurer Lsg. gelbroten Nd., mit Oxydationsmitteln in schwach saurer Lsg. roten, in Amylalkohol l. Farbstoff, entfärbt  $\text{KMnO}_4$ . *NH}\_4*-Salz, Nadelchen, Zers. bei  $138^\circ$ , wl., charakterist. *Anilinsalz*,  $\text{C}_2\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ ,

$C_6H_7N$ , Nadelchen aus alkoh. Lsg., F. 173°. Mit  $NH_2OH$  gibt A Nadelchen, F. 152°. — Verseifung von A mit sd. 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig.  $H_2SO_4$  ergibt eine Säure, der vielleicht Formel  $C_{20}H_{16}O_3N_2$  zukommt, Prismen aus Ä. u. Chlf., F. 185°. — Beim Erhitzen auf 160–170° verliert A  $CO_2$  u. liefert zwei Substanzen von der Formel  $C_{10}H_{17}N_3$ . Trennung mit sd. Ä. Der unl. Teil bildet Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. 238°, der l. Teil Nadelchen, F. 176°. Beide geben Fichtenspan- u. Nitritrk. wie A u. sind unl. in Säuren u. Alkalien. — Oxydation von A mit alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. gab außer Benzoesäure bisher nur rote Schmierien. — Mit Zn-Staub in sd. Eg. liefert A zwei O-freie Red.-Prodd. Aus Eg., dann Essigester erhält man *Verb. R<sub>1</sub>* (mit 77,06% C, 5,8% H, 17,4% N), F. 168–169°, unl. in Ä., zl. in  $CH_3OH$ , unl. in Alkalien u. Säuren, gibt intensive Fichtenspanrk. Aus den Eg.- u. Essigestermutterlaugen *Verb. R<sub>2</sub>* (mit 80,3% C, 5,6% H, 15,8% N), seidige Nadelchen aus  $CH_3OH$ , F. 227°, gibt Fichtenspanrk. —  $R_1$  u.  $R_2$  liefern bei der alkal. Verseifung als Hauptprod. eine Säure von der wahrscheinlichen Formel  $C_{17}H_{16}O_3$ , Nadelchen aus Chlf., dann Ä., schließlich W., F. 158°, swl. in W. Reduziert  $KMnO_4$ , Ag- u. FEHLINGSche Lsg., gibt keine  $FeCl_3$ -Rk. Ag-Salz unl. in W., ll. in A. Cu-Salz blau. *Oxim*, Zers. bei 180°, unl. in W., sil. in A. LEGALSche Rk. positiv. Es dürfte eine Ketonsäure vorliegen. Aus den Chlf.-Mutterlaugen wurde noch eine Säure, Prismen aus verd.  $CH_3OH$ , F. 152°, isoliert. Ferner ist noch ein Prod. vorhanden, das sich durch eine tiefviolette  $FeCl_3$ -Rk. auszeichnet.  $R_2$  gab außerdem kleine Mengen einer Säure vom F. 173° (Zers.).

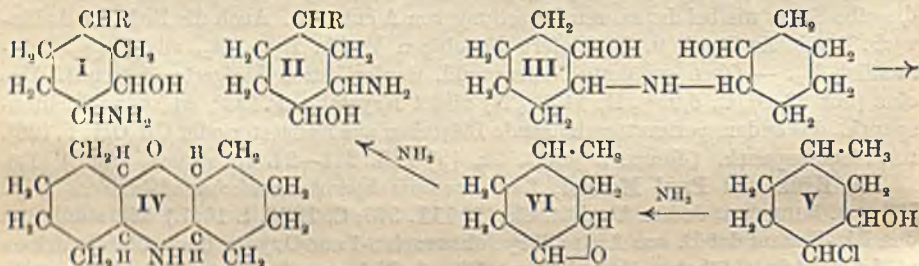
Die methylalkoh. Mutterlauge von A wird nach Zusatz von mehr  $CH_3OH$  mit Anilin versetzt u. erwärmt. Es scheidet sich ein Krystallbrei aus. Aus der Mutterlauge desselben werden noch etwas A in Form des  $NH_4$ -Salzes u. zwei Nebenprodd. (vgl. unten) isoliert. Genannter Krystallbrei ist die *Anilinverb. B*, jedoch kein einfaches Anilinsalz, da sie aus Eg. unverändert krystallisiert u. auch von Alkalien, in denen sie ll. ist, nicht verändert wird. Nadelchen aus A. u. Essigester, F. 169° unter Aufschäumen, kaum l. in h. W. (dabei Zers.), rote Fichtenspanrk. Gibt dieselben Analysenzahlen wie das Anilinsalz von A, ist aber von diesem durchaus verschieden. Wird von konz.  $HCl$ , besser verd.  $H_2SO_4$  + etwas A. unter Anilinabspaltung zers., wobei dieselbe Säure wie bei der sauren Verseifung von A entsteht. Auch die Red. der Anilinverb. B mit Zn-Staub u. Eg. liefert die obigen Verbb.  $R_1$  u.  $R_2$ , allerdings hauptsächlich  $R_2$ . — Oben erwähnte Nebenprodd. werden durch Essigester getrennt. Das eine (mit 83,4% C, 6,05% H, 11,8% N) bildet Krystalle, F. 193°, wl., ohne Fichtenspanrk., das andere perlmutterglänzende Blättchen aus Essigester oder  $CH_3OH$ , F. 198°, mit Fichtenspanrk. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 212–24. Innsbruck, Univ.) Lb.

**A. KÖTZ** und **Paul Merkel**, *Zur Kenntnis hydroaromatischer Alkamine*. (Vgl. KÖTZ u. RICHTER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 111. 373; C. 1926. I. 1641.) Vff. studierten den Rk.-Verlauf der B. von Amino-2-cyclohexanolen-1 aus Oxyden bezw. Chlorhydrinen u. Ammoniak u. führten die bei obiger Rk. als Nebenprod. entstandenen Dioxy-2,2'-dicyclohexylamine in eine *Morpholinbase* (IV) über. Ferner wurden Derivv. durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Reste aromat. Säuren u. des  $H_2$  der  $NH_2$ -Gruppe durch Alkyle hergestellt, sowie als Derivv. des Cyan-1-cyclohexanol-1: *N-Cyclohexylcyclohexancyan-1-amin-1*, *N-o-Oxycyclohexylcyclohexancyan-1-amin-1* (VII) u. *Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan*.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der B. von Aminocyclohexanolen aus Chlorcyclohexanolen direkte Substitution (B. von Methyl-1-amino-4-cyclohexanol-3 [I]) oder intermediäre B. des Oxyds stattfindet, wurde Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 mit  $NH_3$  umgesetzt. Aus Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4 entstand mit  $NH_3$  *Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4* (II). Da diese Verb. auch ausschließlich bei obiger Umsetzung entstand, dürfte die Rk. über das Oxyd verlaufen sein (V, VI, II). Bei der Umsetzung von Methyl-1-cyclohexen-3,4 mit  $HClO$  wurden 2 raumisomere *Methyl-1-chlor-4-cyclohexanole-3* erhalten (vgl. GODCHOT u. BEDOS,

C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1184; C. 1924. II. 185). Die am Stickstoff substituierten Oxyamine ließen sich am besten durch Addition von Dialkylaminen an Cyclohexenoxyd erhalten. Die Veresterung mit aromat. Säuren ließ sich nur mit Säurechlorid (EINHORN, LIEBIGS Ann. 371. 125 [1909]) erzielen, da die Prodd. gegen konz.  $H_2SO_4$  unbeständig waren. Aus bzl. oder äth. Lsg. fielen zuerst die Chlorhydrate der Aminoalkohole aus, während EINHORN gleich den salzsauren Ester erhielt. Vermutlich verbindet sich der HCl erst mit dem in seiner Basizität durch Eintritt der Benzoylgruppe noch nicht geschwächten Aminoalkohol, bis nach dessen vollendeter Ausfällung das  $C_6H_5COCl$  auch das ausgefallte Chlorhydrat verestert. Diese Ansicht wurde durch Chlorgehaltsbest. des Nd. bestätigt, da der Cl-Gehalt innerhalb weniger Stdn. von dem für Aminoalkoholchlorhydrat auf den für Esterchlorhydrat berechneten abnahm. Die Ester ließen sich ferner — zum Teil vorteilhafter — durch Einw. der Chloride aromat. Carbonsäuren auf die Chloreyclohexanole u. Umsetzung der Ester der Chloralkohole mit sek. Aminen erhalten. Die Ester wirkten schon in relativ geringer Menge lokalanästhetisch. Um die noch vorhandene Reizwrkg. infolge der schwach sauren Rk. des Chlorhydrats des Benzoylesters des Dimethylamino-2-cyclohexanols-1 auszuschalten, wurde Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 mit p-Nitrobenzoesäurechlorid umgesetzt u. das Rk.-Prod. mittels aktivierten Al oder katalyt. zu Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoesäureester-1 reduziert. Die direkte Veresterung u. auch die Umesterung des p-aminobenzoesauren Methyls mit Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 sowie die Red. mit  $Sn + HCl$  hatten versagt.

Die Kondensation des 2,2'-Iminoglykols (III), das in 2 isomeren Modifikationen besteht, gelang nur mit konz.  $H_2SO_4$  zu einem einzigen Dicyclohexanmorpholin (IV), dessen Chlorhydrat mit J·KJ orangefarbene, mit Tanninlsg. u.  $HgCl_2$  weiße Fällung gibt. Mit Essigsäureanhydrid bei  $100^\circ$  unter Druck gab das 2,2'-Iminoglykol das Triacetat des Dioxycyclohexylamins. Die aus Cyclohexanoncyanhydrin u. primären bezw. sek. Aminen entstandenen 1,1-Aminonitrile sind schön krystallisierende Verbb., deren CN-Gruppe sich nur äußerst schwer verseifen läßt. N-Cyclohexylcyclohexanoncyan-1-amin-1 u. Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan ließen sich überhaupt nicht verseifen.



Aus letzterem entstand mit konz. k.  $H_2SO_4$  nur das Säureamid. Wurde die Verseifung in w. alk. Lsg. bezw. mit w. Säuren vorgenommen, so wurde es unter Entw. von Blausäure aufgespalten, wahrscheinlich unter intermediärer B. eines Oxyamins, das sofort in Cyclohexanon u. Piperidin zerfällt.

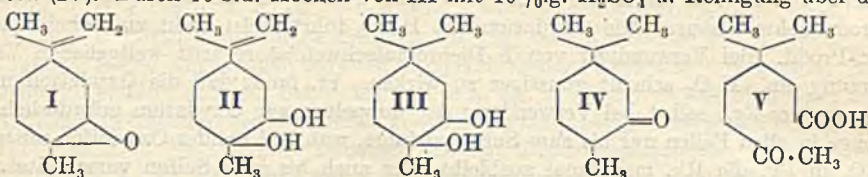
Versuche: Von den beiden raumisomeren Methyl-1-chlor-4-cyclohexanolen-3 (V) tritt diejenige vom Kp.<sub>13</sub> 98—101° stets in größerer Menge auf. Das andere Isomere hatte Kp.<sub>13</sub> 93—96°. — Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4,  $C_7H_{15}ON$ , aus Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 in alkoh. Lsg. mit stärkstem wss.  $NH_3$  in einer Druckflasche bei  $100^\circ$  (? Stdn.). Dicke, schleimige, unangenehm riechende Fl., die sich an Luft u. Licht schnell zers. (Dunkelfärbung). Kp.<sub>15</sub> 122—124°. Ausbeute 45%. Das Chlorhydrat konnte nur ölig erhalten werden. Wurde bei der Darst. der Base mit abs. A.

gearbeitet, so verharzte der größte Teil, da durch die wasserentziehende Kraft des A. ungesätt. Amine entstanden, die sich bei höherer Temp. harzig polymerisierten. Die auch bei der Vakuumdest. vermutlich in geringem Umfang erfolgte W.-Abspaltung ließ sich durch Dampfdest. umgehen. Das Chlorhydrat dieser reineren Base kristallisierte u. hatte F. 131°. — *Diäthylamino-2-cyclohexanol-1*: Kp.<sub>760</sub> 225—227° (BRUNEL, Ann. Chim. et Phys. [8] 6. 260 [1905]: 230°), D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,929, Kp.<sub>10</sub> 97—98°, *Benzoyl-ester*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N·H<sub>2</sub>O, Krystalle aus verd. A. F. 36°. Das Krystallwasser wird über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Exsiccator nicht abgegeben. — *Dimethylamino-2-cyclohexanol-1*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON, aus Cyclohexenoxyd u. Dimethylamin in A. (12 Stdn. bei 100°). Kp. 198°, wl. in W., l. in A., Ä., Bzl. D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,954. *Chlorhydrat*, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ONCl, Krystalle aus A. + Ä., F. 183—184°. — *Acetylerster des Chlor-2-cyclohexanols-1*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus Chlor-2-cyclohexanol-1 u. Acetylchlorid in abs. Bzl. unter Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder BaCO<sub>3</sub>. Beständiges, wasserklares Öl von angenehmem Geruch, Kp.<sub>13</sub> 99—101°. Ausbeute 70%. — *Benzoessäureester des Chlor-2-cyclohexanols-1*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl, kleine Blättchen aus verd. A., F. 120—121°, l. in A., Ä. u. Bzl., fast unl. in W. Ausbeute 70%. — *Chlor-2-cyclohexanol-p-nitrobenzoesäureester-1*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NCl, Krystalle aus verd. A., F. 240° (Zers.), Ausbeute 70%. — *Diäthylamino-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1*, aus Chlor-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1 u. Diäthylamin erhalten, zeigte, wie oben, F. 36°. — *Dimethylamino-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1-chlorhydrat*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NCl, Darst. wie bei vorst. Verb. (Druckflasche, 5 Stdn. bei 100°), Ausbeute 60%, oder besser aus Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 u. Benzoylchlorid in abs. Bzl. Krystalle aus A. + Ä., F. 190°. Mit wss. KOH verseifbar (6 Stdn. Rückfluß). — *Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-nitrobenzoesäureester-1*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, nach EINHORN erhalten, Zers. des Chlorhydrats mit wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Derbe, schwach gelb gefärbte Krystalle aus Lg. F. 80—81°. *Chlorhydrat*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, Krystalle aus Ä. + A., F. 226° (Zers.). Rohausbeute 90%. Beim Umkrystallisieren des freien Esters aus CH<sub>3</sub>OH tritt Umesterung ein unter B. von p-Nitrobenzoesäuremethyl-ester (F. 96°). — *Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoessäureester-1-dichlorhydrat*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 220° (Aufschäumen). Die wss. Lsg. ist hydrolyt. gespalten. *Monochlorhydrat*: Krystalle, F. 210—211°. — *Benzoylverb. des Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoessäureesters-1*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Dichlorhydrat nach SCHOTTEN-BAUMANN, Krystalle aus Essigester od. A. Scheidet sich zunächst immer ölig ab. F. 150—153°. — *Triacetat des 2,2'-Dioxydicyclohexylamins*, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>N, feine Krystallnadeln aus PAe. + Ä., F. 134°, aus Dioxydicyclohexylamin (F. 153°) u. Essigsäureanhydrid (Druckflasche, 5 Stdn. bei 100°). — *Dicyclohexanmorpholinchlorhydrat*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>ONCl, derbe Krystalle aus Ä.-A., F. 208°. *Nitrosoverb.*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Krystallblättchen, F. 119°. — *N-Cyclohexylcyclohexancyan-1-amin-1*, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Die Darst.-Methode von VON WALTHER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 119; C. 1916. II. 224) versagte völlig. Es genügte, Cyclohexanoncyanhydrin u. Cyclohexylamin zusammen stehen zu lassen. Blättchen aus Lg., F. 63—64°, Ausbeute 75%. *Chlorhydrat* (äth. Lsg. + HCl-Gas), C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 104°. — *N-o-Oxycyclohexylcyclohexancyan-1-amin-1*, (VII) C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, die Komponenten mußten 2 Stdn. erhitzt werden (Rückflußkühler). Feine Nadelchen aus Lg., F. 80—81°. Trotz des hohen F. monomolekular. Ausbeute 77%. Besser aus salzsaurem Amino-2-cyclohexanol-1, Cyclohexanon u. KCN in verd. A. *Chlorhydrat*, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O·2 HCl, F. 147°. — *N-o-Oxycyclohexylcyclohexancyan-1-carbonsäure-1*, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, in geringer Ausbeute aus dem Nitril mit konz. HCl (Druckflasche, 100°, 6 Stdn.), Krystalle aus h. W., F. 224° (geschlossenes Röhrchen). — *Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, mit fast 100% Ausbeute nach der Cyankalimethode (s. o.), schuppenförmige Krystalle, F. 59°, l. in PAe. *Chlorhydrat*, F. 217° (Zers.). — *Piperidyl-1-cyclohexancarbonsäure-1-amid*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, durch Stehenlassen (2 Tage) vorst. Verb. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, feine Nadelchen, F. 91°. Nach BEAUVEAULT nicht verseifbar. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 49—76. Göttingen, Univ.) HARMS.

**Hans Meerwein**, *Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure*. Nach Versuchen von **Alfred Ogait**, **Waldemar Prang** und **Arthur Serini**. In den meisten Fällen verläuft, wenigstens bei den einfach ungesätt. Verbb., die Oxydation mit Benzopersäure ohne Nebenrkk., die die quantitative Best. stören, indem für jede Doppelbindung ein Atom O bzgl. ein Mol. Benzopersäure verbraucht wird (vgl. NAMETKIN u. BRÜSSOW, Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 169; C. 1926. I. 2457). Eine Ausnahme machen anscheinend die unsymm. substituierten Äthylene,  $R_2C = CH_2$ . So wurde bei der Oxydation des *Camphens* u.  $\alpha$ -*Fenchens*, wenn sie über mehrere Tage fortgesetzt wird, stets ein geringer Mehrverbrauch an Benzopersäure (bis zu 20%) festgestellt, der sich nicht auf Beimischung zweifach ungesätt. Terpene zurückführen ließ. Es ist daher erforderlich, bei der quantitativen Best. dieser Kohlenwasserstoffe nach etwa 12 Stdn. abzubrechen. Dies bringt eine gewisse Unsicherheit in die Best., so daß es nicht möglich war, die Frage nach dem Tricyclengehalt verschiedener Camphenpräparate bzgl. nach dem sich unter bestimmten Bedingungen einstellenden Gleichgewicht zwischen *Camphen* u. *Tricyclen* mit Sicherheit zu beantworten. Daß es sich um eine anormale Nebenrkk. handelt, dafür spricht auch das Verh. des asymmetr. Diphenyläthylens u. seiner Derivate, die ebenso wie die Enole (*Benzoyl-aceton*) bei der Oxydation mit Benzopersäure glatt 2 Atome O pro Molekül verbrauchen, u. zwar ohne deutlich erkennbare Geschwindigkeitsabstufung. Das  $\alpha, \alpha$ -*Diphenylpropylen*,  $(C_6H_5)_2C = CH \cdot CH_3$ , verbraucht dagegen nur 1 Atom O. Die Oxydationsgeschwindigkeit isomerer ungesätt. Verbb. durch Benzopersäure ist teilweise sehr verschieden, so daß es in einzelnen Fällen möglich ist, die Isomeren annähernd quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Dies gilt für die *Propenyl*- u. *Allylbenzole* u. deren Substitutionsprodd., von denen die ersteren die weitaus größere Oxydationsgeschwindigkeit aufweisen. Es wurden die Oxydationsgeschwindigkeiten der Isomerenpaare: *Eugenol* u. *Isoeugenol*, *Safrol* u. *Isosafrol*, sowie einer Mischung gleicher Teile *Eugenol* u. *Isosafrol* ermittelt. Aus dem Kurvenverlauf letzteren Gemisches kann man den Gehalt beider Isomeren angenähert entnehmen. Auch für die Oxydationsgeschwindigkeit der Terpene bestehen sehr große Unterschiede. Von den bicycl. Terpenen wird *Pinen* bei weitem am schnellsten oxydiert. Dann folgen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit *Camphen* u.  $\alpha$ -*Fench.* Überraschend langsam wird *Bornylen* oxydiert. Die Oxydationsgeschwindigkeit durch Benzopersäure läßt sich daher zur Charakterisierung der Terpene u. besonders zur Prüfung auf Reinheit u. Einheitlichkeit heranziehen. Beim Studium der Oxydation des *Limonens* durch Benzopersäure in Chlf. u.  $CCl_4$  ergab sich, daß die beiden Doppelbindungen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit oxydiert werden. Durch vorsichtige, partielle Oxydation entsteht das Oxyd I, das durch Hydratation mit verd.  $H_2SO_4$  Glykol II liefert. Dieses gibt beim Hydrieren III u. bei darauffolgender  $H_2O$ -Abspaltung IV. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert III die Säure V. — Weiterhin wurden die Oxydationsgeschwindigkeiten des  $\alpha$ -*Terpineols* u. des  $\Delta^{8,9}$ -*Menthen-1,2-diols* ermittelt. Es ergab sich, daß die Kerndoppelbindungen sehr viel rascher oxydiert werden, als die in der Seitenkette enthaltenen Äthylenbindungen. Vf. weist noch darauf hin, daß Wasserstoff u. Sauerstoff sich bei der partiellen Red. u. Oxydation des *Limonens* nicht an dieselbe, sondern an verschiedene Doppelbindungen addieren.

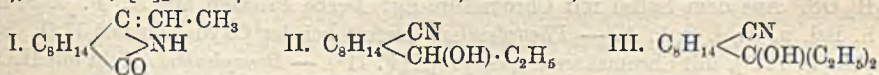
**Versuche.** *Bornylen*. Darst. durch 6-std. Erhitzen von *Bornylchlorid* mit 10%ig. K-Amylat auf 230°. Enthält noch etwa 10% eines Terpens, wahrscheinlich *Camphen*. Reinigung erfolgte durch partielle Oxydation mit Benzopersäure in Eg. bei 0°. Erstarrungspunkt 112,5°, Kp. 146—147° zweimal über Na destilliert. Enthält vielleicht noch geringe Mengen *Tricyclen*. — *Limonen-1,2-oxyd*,  $C_{10}H_{16}O$  (I). Durch Oxydation von *Limonen* in Chlf. bei 6—10° mit Benzopersäure. Farbloses, dünnfl. Öl von fruchtartigem Geruch.  $Kp_{14-15}$  82—84°,  $D_{20}^{20}$  0,929,  $n_D^{20} = 1,46972$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +67,37^\circ$ . —  $\Delta^{8,9}$ -*Menthen-1,2-diol* (*Limonen-1,2-glykol*) (II). Durch 6-std. Schütteln

von I mit der 5-fachen Menge 1%ig.  $H_2SO_4$ . Ausbeute 65%. Rhombische Krystalle aus  $CCl_4$ , F. 72,5—73°. — *Menthan-1,2-diol* (III),  $C_{10}H_{20}O_2$ . Durch katalyt. Hydrierung von II in Ggw. von Pt. Rhomb. Krystalle aus  $CCl_4$ , F. 89—89,5°. — *d-Tetrahydrocarvon* (IV). Durch 10-std. Kochen von III mit 10%ig.  $H_2SO_4$  u. Reinigung über das

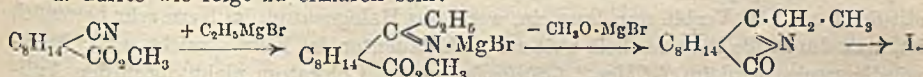


*Semicarbazon* (F. 195—197°). Kp. 219,5°,  $D_4^{20}$  0,9025,  $n_D^{20} = 1,4545$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +18,02'$ . — *l-Tetrahydrocarvon*. Durch Hydrieren von *d-Carvon*. Kp. 220,5°,  $D_4^{20}$  0,9022,  $n_D^{20} = 1,4538$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -19,12'$ ; *Semicarbazon*, F. 196—197°. — *d,l-Tetrahydrocarvon*. Durch Mischen der beiden opt.-akt. Formen. *Semicarbazon*, F. 172—173°. —  $\beta$ -*Isopropyl- $\delta$ -acetyl-n-valeriansäure* (V). Durch Oxydation von III mit Chromsäureanhydrid in Eg. bei 50—60°. *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{21}O_3N_3$ , verfilzte Nadelchen aus A., F. 162—164°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 9—29. Königsberg, Univ.) KIND.

F. Salmon-Legagneur, *Über die Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf  $\alpha$ -Camphernitrilsäuremethylester*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 790; C. 1926. I. 3399 u. vorangehend.)  $\alpha$ -*Camphernitrilsäuremethylester* liefert mit 4 Moll.  $C_2H_5MgBr$  in Ä. ein krystallisiertes u. ein öliges Prod. Ersteres ist  $\alpha$ -*Äthylidencamphidon*,  $C_{12}H_{18}ON$  (I.), F. 206°,  $[\alpha]_D^{19} = +11^\circ 16'$  in absol. A., wl. in Ä., l. in verd. Säuren. Gibt bei



der  $CrO_3$ -Oxydation Camphersäure u. Essigsäure. *Hydrochlorid*,  $C_{12}H_{20}ONCl$ , mit HCl-Gas, F. 230—235°. — *N-Benzylderiv.*,  $C_{10}H_{20}ON$ . Aus I. mit  $NH_2Na$ , dann  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ . F. 140—141°,  $[\alpha]_D^{18} = +43^\circ 46'$  in absol. A. Oxydation liefert Camphersäure, Essigsäure u. Benzylamin. — *N-Allylderiv.*,  $C_{15}H_{23}ON$ , F. 125—126°,  $[\alpha]_D^{21} = +67^\circ 34'$  in absol. A. — *Dibromid*,  $C_{12}H_{18}ONBr_2$ . In Chlf. Zers. sich beim Erhitzen. — Die B. von I. dürfte wie folgt zu erklären sein:



Das ölige Rk.-Prod. (vgl. oben) liefert bei der Vakuumdest.: 1. *Campherimid*, dessen B. bisher nicht zu erklären ist. — 2. *1-[l'-Propylol]-1,2,2-trimethyl-3-cyancyclopropan*,  $C_{12}H_{21}ON$  (II.), Kp.<sub>18</sub> 185—187°, F. 79—80°,  $[\alpha]_D^{18} = +63^\circ 54'$  in absol. A. *o-Nitrobenzoylderiv.*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2$ , F. 112—113°. Die B. von II. ist eine Folge davon, daß sich das  $CO_2CH_3$  im  $\alpha$ -Camphernitrilsäureester an einem tertiären C befindet (vgl. dazu LEROIDE, Ann. de Chimie [9] 16. 366. 382; C. 1922. I. 1334). Die Entw. von Äthylen bei der ursprünglichen Rk. ist auf die B. von II. zurückzuführen. — 3. I. — Das n. Rk.-Prod. III. wurde nicht aufgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 65—67.) LINDENBAUM.

René Delaplace, *Über die Darstellung des Cäsiumeosinats*. Man stellt nach dem Verf. von HACKSPILL metall. Cs dar, indem man eine Mischung von 2 Moll.  $CsCl$  u. 1 Atom Ca in einem in ein Rohr aus Pyrexglas eingeschlossenen Stahlrohr auf dem Knallgasgebläse im Vakuum erhitzt. Das Cs dest. in eine Ampulle über, die man verschließt. Zur Überführung in  $CsOH$  wird die Ampulle geöffnet u. in so viel W. geworfen, daß sie nicht untersinkt. Andererseits bereitet man aus Na- oder K-Eosinat u. verd. titrierte Säure freies Eosin, setzt es im Überschuß zu der  $CsOH$ -Lsg. u. dampft das Filtrat ein, wobei *Cäsiumeosinat* krystallisiert zurückbleibt. — Die Rückstände

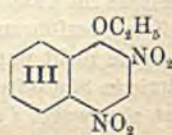
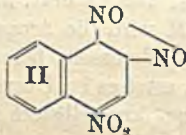
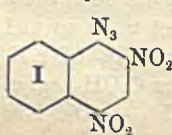
im Stahl- u. Glasrohr (Gemisch von Cs, Ca, CsCl u. CaCl<sub>2</sub>) werden in verd. HCl gel., darauf das CsCl vom CaCl<sub>2</sub> getrennt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 69—70.) LB.

**Robert Knoll**, *Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden*. Die Darst. von Sulfoxyden erfolgte bisher durch Oxydation der Sulfido mit HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder K-Dichromatschwefelsäure. Die Oxydation mit HNO<sub>3</sub> führt meist nicht zu einheitlichen Rk.-Prodd. Bei Verwendung von K-Dichromatschwefelsäure tritt weitgehende Verharzung ein. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> scheint günstiger zu wirken. Vf. fand, daß die Oxydation mit Chromsäure-Eg., selbst bei Verwendung der doppelten zur Oxydation erforderlichen Menge in allen Fällen nur bis zum Sulfoxyd führt, während bei der Oxydation mittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg. die Rk. manchmal ausbleibt oder auch bis zum Sulfon vorschreitet.

**Versuche.** *Diphenylmethylphenylsulfid*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>S. Aus *Diphenylmethylbromid* u. *Thiophenol* bei 60—70°. Weiße, verfilzte Nadeln aus A., F. 82°, ll. in Bzl. u. h. A., l. in k. A. — *Diphenylmethylphenylsulfoxyd*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>OS. Durch Oxydation des Sulfids mit Chromsäure-Eg. Weiße Nadeln aus A., F. 139°. — *Diphenylmethylphenylsulfon*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S. Bei der Oxydation des Sulfids mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder KMnO<sub>4</sub>. Weiße Nadeln, F. 188°. — *Diphenylmethyl-α-naphthylsulfid*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>S. Durch Erwärmen von *Diphenylmethylbromid* u. *α-Thionaphthol*. Weiße Nadeln aus Bzl. + PAc., F. 77°, ll. in Bzl. u. h. A., l. in PAc. u. k. A. — *Diphenylmethyl-α-naphthylsulfoxyd*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>OS. Durch Oxydation des Sulfids mit Chromsäure-Eg. oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Weiße, längliche Blättchen aus A., F. 128°. — *Triphenylmethylphenylsulfid*, C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>S. Durch Erwärmen von *Triphenylchlormethan* mit *Thiophenol* auf dem Wasserbade. F. 105—106° aus A. umkrystallisiert. Wird von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht angegriffen. — *Triphenylmethylphenylsulfoxyd*, C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>OS. Aus dem Sulfid mit Chromsäure Eg. Derbe Prismen aus A., F. 163°, ll. in h. Bzl. u. A., l. in k. A. — *Phenylsulfid*. Liefert bei der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> das *Sulfon* (F. 127°), mit Chromsäure das *Sulfoxyd* (F. 71°). — *Benzylsulfid*. Gibt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Chromsäure das *Sulfoxyd* (F. 135°). — *Amylsulfid*. Mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Chromsäure entsteht das *Sulfoxyd* (F. 35—37°). — *α,α-Dinaphthylsulfid*. Reagiert nicht mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mit Chromsäure unter B. des *Sulfoxyds* vom F. 165°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 40—45. Erlangen, Univ.)

KINDSCHER.

**Ernst Müller** und **Karl Weisbrod**, *Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid*. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 111. 307; C. 1926. I. 1546.) *Na-Azid* wirkt auf halogensubstituierte arom. Verbb. nur dann ein, wenn das Halogenatom im Kern sehr beweglich ist, was durch die Anwesenheit weiterer Substituenten im Kern erreicht wird. Merkwürdigerweise wird im *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* das Chloratom nicht durch den Azidrest ersetzt, obgleich das Halogen sicher sehr beweglich ist, wie die Umsetzung dieser Verb. mit Hydrazin zeigt. Dagegen fanden Vff., daß *1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin* in alkoh. Lsg. schon bei 2—3-std. Kochen mit der berechneten Menge *Na-Azid* unter B. von *Dinitronaphthylazid* (I) reagiert. Daneben entsteht etwas *Dinitronaphthol-Na*, das durch seine Unlöslichkeit in Chlf. vom Azid getrennt werden kann. Beim Versetzen einer alkoh. Aufschlammung von I mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. fällt Ag-Azid. Beim Behandeln mit alkoh. Kali tritt Verseifung unter B. von Stickstoffwasserstoffsäure u. *Dinitronaphthol* ein. Beim Erhitzen von I über seinen F. entwickelt sich Stickstoff. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Substanz wieder fest u. schmilzt dann bei 136°. Für die entstandene gelbe Verb., welche die Liebermannsche Rk. für Nitrosoverb. nicht gibt, nehmen Vff. die Konstitution II an. II entsteht beim Verkochen des Azids mit *p*-Xylol. Mit *Na*-Äthylat reagiert I unter B. von III, dagegen konnte eine B. von Oxytriazol mit Malonester nicht beobachtet werden.

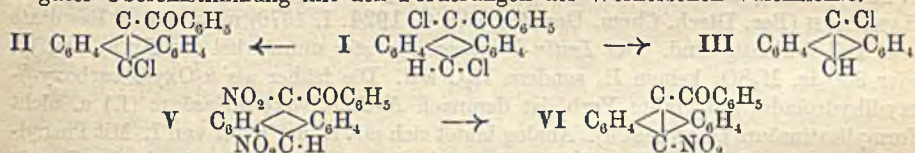




Versuche. *2,4-Dinitronaphthyl-1-azid*,  $C_{10}H_5O_4N_5$  (I). Aus Chlordinitronaphthalin u. Na-Azid. Ausbeute 75%. Aus A. gelbe, rhomb., sehr stark doppelbrechende Nadeln mit gerader Auslöschung, F. 105° unter Zers., ll. in Ä., Chlf., Bzl., Toluol, u. Eg., l. in h. A. u. Lg. — *4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd*,  $C_{10}H_5O_4N_3$  (II). Aus I. durch einstündiges Erhitzen auf 112° oder Verkoochen mit *p*-Xylol. Aus A. gelbe, lange, anisotrope, schwach doppelbrechende Krystalle mit gerader Auslöschung. F. 136°, ll. in Ä., Bzl. u. Chlf., l. in h. Eg. u. A., swl. in Lg. Mol.-Gew. nach Rast 202,5, in erstarrendem Benzol 229,1. — *2,4-Dinitronaphthyl-1-äthyläther*  $C_{12}H_{10}O_5N_3$ , (III). Aus I u. Na-Äthylat. Daneben entsteht *Dinitronaphthol-Na*. Lange, dünne Nadeln aus A., F. 94°, l. in Chlf. — *2,4-Dinitronaphthylamin*,  $C_{10}H_7O_4N_3$ . Entstand beim Vers. der Kondensation von I mit Na-Malonester neben nicht näher untersuchten gelben, glänzenden Nadeln vom F. 172°. Feine gelbe Nadeln aus A., F. 237°. Bildet mit Mineralsäuren keine Salze. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 30—39. Heidelberg, Univ.)

KINDSCHER.

James Wilfred Cook, *Die Reaktionsfähigkeit mesosubstituierter Anthracene*. I. Die Benzoylgruppe im *9-Benzoylanthracen* (*Anthraphenon*) hindert die B. von Additionsverb. an die Brücke, bezw. setzt die Stabilität dieser Verb. stark herab. Mit Br entsteht lediglich *10-Bromanthraphenon*, ohne B. von Additionsverb., mit Cl gelang es dem Vf., in einem, nicht zu reproduzierenden Vers., eine Additionsverb. I zu fassen, welche sich langsam unter Verlust von HCl u.  $C_6H_5 \cdot COCl$  zu einem Gemisch von *10-Chloranthraphenon* (II) u. *9-Chloranthracen* zersetzt.  $HNO_3$  liefert lediglich *10-Nitroanthraphenon* (IV), mit  $NO_2$  entsteht unter Addition eine Dinitroverb. V, welche leicht unter  $HNO_2$ -Verlust *10-Nitroanthraphenon* bildet. Die Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den Forderungen der Wernerschen Valenzlehre.



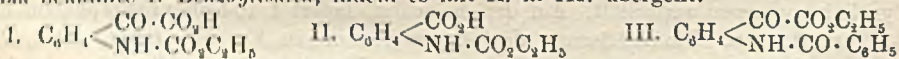
Versuche: *Anthraphenon* vom F. 148°, aus Anthracen,  $AlCl_3$  u. Benzoesäureanhydrid in  $CS_2$  (als Nebenprod. *9,10-Dibenzoylanthracen* vom F. 320°, nicht *Tribenzoylanthracen*, wie LIPPMANN u. KEPPICH [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3086 (1900)] angegeben) liefert in  $CS_2$  mit Br *10-Bromanthraphenon*,  $C_{21}H_{13}OBr$ , aus Essigester, F. 175—176°, in konz.  $H_2SO_4$  vorübergehende blaue Färbung. Aus Anthraphenon u. Cl in  $CCl_4$  *10-Chloranthraphenon*,  $C_{21}H_{13}OCl$  (II) aus Essigester, F. 164—165°. Eine Lsg. von Anthraphenon in  $CCl_4$  gab bei 0° mit einer Lsg. von Cl in  $CCl_4$  2 Stdn. aufbewahrt u. mit PAe. gefällt *9,10-Dichlor-9,10-dihydroanthraphenon*,  $C_{21}H_{14}OCl_2$  (I) aus Bzl. + PAe., F. 110—111° (Zers.). In Pyridin gel. werden die Cl-Atome durch Pyridiniumgruppen verdrängt. Auf den F. erhitzt liefert I *10-Chloranthraphenon* u. *9-Chloranthracen*. Die Nitrierung des Anthraphenons in Eg. mit  $HNO_3$  (D. 1,42) führt zu *10-Nitroanthraphenon* (vgl. LIPPMANN u. KEPPICH, l. c.). Mit  $NO_2$  entsteht in Chlf. *9,10-Dinitro-9,10-dihydroanthraphenon*,  $C_{21}H_{14}O_5N_2$  (V), aus Chlf. + PAe., F. 175° (Zers.) 10-Chlor-, 10-Brom- u. 10-Nitroanthraphenon werden von HCl in Eg. durch 4-std. Erhitzen nicht angegriffen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1282—87. London, Sir JOHN CASS-Inst.)

TAUBE.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und Paul Marshall Dean, *Über ein dissoziierbares organisches Peroxyd: das Rubrenperoxyd*. (Vgl. S. 890.) Setzt man eine Lsg. von Rubren in Bzl. bei gleichzeitiger Belichtung — besonders wirksam ist Sonnenlicht — der Luft aus, so wird sie farblos ohne Fluorescenz. Beim Verdunsten im Vakuum hinterbleiben mit quantitativer Ausbeute weiße Nadeln. Eine gelbe Verunreinigung läßt sich leicht fortwaschen. Das *Rubrenperoxyd* ist zwl., besonders in Bzl., u. schm.

bei ca. 190° (bloc). Besonders bemerkenswert ist seine Dissoziation bei höherer Temp. (bis über 200°). Dieselbe wurde durch Erhitzen im absol. Vakuum in geeigneter Apparatur vorgenommen. Wenig über 100° beginnt eine Gasentw., die bei 150° lebhaft ist, während sich die M. immer tiefer rot färbt u. in einem angeschlossenen, stark gekühlten U-Rohr sich eine Fl. kondensiert. Z. B. lieferte 0,5 g Peroxyd 17,7 ccm Gas, bestehend aus 16,2 ccm O, 1 ccm CO<sub>2</sub> u. 0,5 ccm Restgas, 0,026 g fl. Kondensat (wesentlich Bzl.) u. 0,450 g festen Rückstand, zusammen also 0,498 g. Nimmt man an, daß das Peroxyd 1 Mol. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> enthält, so würde sich aus der erhaltenen Menge O (frei oder als CO<sub>2</sub>) ergeben, daß 87% Peroxyd Dissoziation erlitten haben, u. zwar 82% unter B. von freiem O. Der feste Rückstand besteht aus nicht völlig reinem Rubren (F. 313 statt 331°). Die Menge des fl. Kondensats erlaubt keinen sicheren Schluß auf dessen Bedeutung als Konst.-Lösungsm. — Über die Struktur des Peroxyds ist vorläufig nichts Bestimmtes zu sagen. Vielleicht handelt es sich um eine Molekülverb. Denn daß zwischen C u. O valenzchem. Bindung bestände, ist bei der völligen Dissozierbarkeit des Prod. kaum anzunehmen. — Der Fall wird in Beziehung gebracht zu den bekannten Unterss. der Vff. über die katalyt. Autoxydation, bei welcher Peroxyde eine wichtige Rolle spielen. Das Verh. des Rubrenperoxyds beweist, daß ein organ. Peroxyd A[O<sub>2</sub>] glatt in A + O<sub>2</sub> zerfallen kann. Das Rubrenperoxyd erinnert auch an das Oxyhämoglobin, u. es ist wohl möglich, daß im Hämoglobin nicht das Fe, wie bisher angenommen, sondern der organ. Teil des Mol. der Träger der O-übertragenden Funktion ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1584—87.) LINDENBAUM.

**Gustav Heller und Hellmuth Lauth, Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester.** Die Unters. von HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 424; C. 1918. I. 831) über dieses Thema wurde nachgeprüft u. gefunden, daß auch die von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 195; C. 1924. I. 1378) mitgeteilten Resultate zum Teil unrichtig sind. Der *Isatin-N-carbonsäureester* nimmt bei der Einw. von W. oder 50%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keinen H, sondern H<sub>2</sub>O auf. Die früher als  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -carboxy- $\beta$ -oxydihydroindol aufgefaßte Verb. ist demnach *N-Carbäthoxyisatinsäure* (I.) u. nicht Formylisatinsäure (HANTZSCH). Analog bildet sich mit A. der Ester von I. Mit Phenylhydrazin liefert I. kein Phenylhydrazid, sondern das Phenylhydrazinsalz des I. entsprechenden Phenylhydrazons. Durch Erhitzen auf 185° oder mit Acetanhydrid anhydriert sich I. wieder zum Isatin-N-carbonsäureester u. nicht zum Formylisatin (HANTZSCH). Bei der CrO<sub>2</sub>-Oxydation von I. entsteht weder das früher angegebene Chinolinderiv. noch Formylantranilsäure (HANTZSCH), sondern die bekannte *N-Carbäthoxyantranilsäure* (II.), welche mit Acetanhydrid u. Na-Acetat in Acetylantranilsäure übergeht. Die von HELLER u. JACOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1107; C. 1921. III. 412) beschriebenen Derivv. des 5-Chlor- u. 5-Bromisatins sind jetzt als halogenierte Ester von I. anzusehen. — Eine analoge Ringaufspaltung erleidet das bekannte *N-Benzoylisatin*, indem es mit A. in III. übergeht.



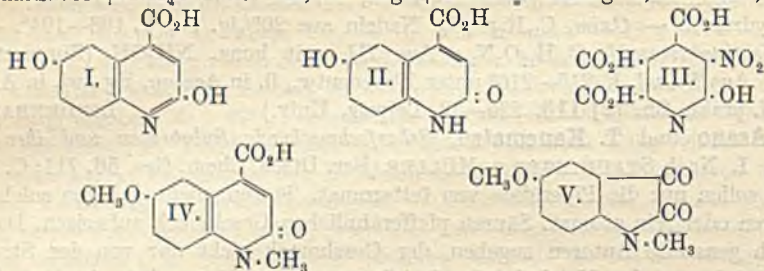
**VORBUCH.** (Mit **R. Fuchs.**) *N-Carbäthoxyisatinsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N (I.). Entsteht auch aus Isatin-N-carbonsäureester mit k. verd. NaOH, sofort ansäuern. Aus W., F. 149—150°. Gibt ein kristallisiertes Pb-Salz. — *Äthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Auch aus I. mit ad. A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gelbliche Nadelrosetten aus Gasolin, F. 66°. — *Phenylhydrazinsalz des N-Carbäthoxyisatinsäurephenylhydrazons*, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. aus A., F. 161°, langsam l. in verd. NaOH. Die Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. — *N-Carbäthoxyantranilsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (II.). Wurde auch aus Antranilsäure dargestellt. — *N-Carbomethoxyisatinsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N. Aus Isatin-N-carbonsäuremethylester. Balkenförmige Krytalle oder gelbliche Tafeln aus W., F. 147°, leichter l. als I. — *Methylester*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. — *N-Carbomethoxyantranilsäure*, graustichige Nadeln aus verd. A., F. 179 bis 180°. — *N-Benzoylisatinsäureester*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (III.). 1. Aus Isatinnatrium, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·

COCl u. wenig absol. A. in Ä. (Zimmertemp., einige Tage, im Dunkeln) neben Isatin u. N-Benzoylisatin. 2. Durch Verestern der N-Benzoylisatinsäure mit sd. A. u.  $H_2SO_4$ . 3. Aus N-Benzoylisatin mit sd. A. Gelbliche Nadeln aus Lg., dann A., F. 80—81°, ll. in Bzl., Chlf., Essigester. — *Phenylhydrazon*,  $C_{23}H_{21}O_3N_3$ , Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 95°, ll. in h. A., Bzl., Essigester, wl. in Ä., Lg. Gibt mit h. verd. Alkali Isatin- $\beta$ -phenylhydrazon. — *Oxim*,  $C_{17}H_{16}O_4N_2$ , Nadeln aus 20°/oig. A., F. 103—104°. — *N-Benzoylisatinsäureamid*,  $C_{15}H_{12}O_3N_2$ . Aus III. mit konz.  $NH_4OH$  (Zimmertemp., 3 Tage). Aus Toluol, F. 215—216° unter Blasenentw., ll. in Aceton, Eg., wl. in A., Bzl. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 225—32. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

**M. Asano und T. Kanematsu**, *Scharfschmeckende Substanzen und ihre Konstitution*. I. Nach STAUDINGER u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 711; C. 1923. I. 1091) sollen nur die Piperidide von fettaromat. Säuren, nicht dagegen solche von Fettsäuren oder rein aromat. Säuren pfefferähnlichen Geschmack aufweisen. Da nun, wie auch genannte Autoren zugeben, der Geschmack nicht nur von der Struktur, sondern auch von der Molekülgröße der Säureamide abhängt, jene Autoren jedoch nur die Derivv. der Fettsäuren bis  $C_7$  untersucht haben, so haben Vff. die Piperidide der Fettsäuren  $C_8$  bis  $C_{14}$  dargestellt. Es hat sich ergeben, daß der scharfe Geschmack in den  $C_9$ -Säurederivv. ein Maximum erreicht. — *n-Caprylsäurepiperidid*,  $Kp_{14}$  144°, schwach scharf u. bitter. — *Pelargonsäurepiperidid*,  $Kp_{13}$  184—187°, stark scharf. —  *$\Delta^{\alpha,\beta}$ -Nonylensäurepiperidid*,  $Kp_{12}$  167°, stark scharf. — *n-Caprinsäurepiperidid*,  $Kp_{12,5}$  193—194°, schwach scharf. — *Undecansäurepiperidid*,  $Kp_{11}$  187—189°, schwach scharf. — *Undecylensäurepiperidid*,  $Kp_{10}$  185—186°, schwach scharf. — *Laurinsäurepiperidid*,  $Kp_{9}$  185—187°, nicht scharf. — *Myristinsäurepiperidid*,  $Kp_{8}$  206—209°, F. 28°, nicht scharf. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 531. 36—37.) LB.

**Yoshikazu Sahashi**, *Über die Konstitution der durch Hydrolyse von Rohoryzanin entstehenden  $\beta$ -Säure (Dioxychinolincarbonsäure)*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 159. 221; C. 1925. II. 925.) Im weiteren Verlauf seiner Unters. über die  $\beta$ -Säure aus dem Rohoryzanin der Reiskleie hat Vf. bewiesen, daß derselben keine der beiden früher vermuteten Formeln zukommt, sondern daß sie eine *2,6-Dioxychinolin-4-carbonsäure* (I., tautomere Form II.) ist. Dies geht — in Verb. mit den früheren Beobachtungen — aus folgenden neuen Tatsachen hervor: 1. Bei über 400° spaltet die Säure  $CO_2$  ab u. gibt, obwohl mit schlechter Ausbeute, eine Substanz, die mit großer Wahrscheinlichkeit als *2,6-Dioxychinolin* identifiziert wurde. — 2. Die Säure liefert ziemlich starke Thalleiochink., eine weitere Stütze dafür, daß sich ein OH in Stellung 6 befindet. — 3. Während mit  $C_8H_5COCl$  in k. Pyridin + Chlf. das früher beschriebene Tribenzoylderiv. entsteht, erhält man mit Benzoesäureanhydrid + Pyridin in sd. Chlf. ein *Monobenzoylderiv.*, welches sich zweifellos von II. ableitet. — 4. Die bei der Oxydation mit  $HNO_3$  entstehende Säure  $C_8H_4O_9N_2$  ist nicht Juglonsäure, sondern sehr wahrscheinlich *2-Oxy-3-nitropyridin-4,5,6-tricarbonsäure* (III.), denn sie ist mit keiner Dinitrooxyphthalsäure ident., gibt bei der Zn-Staubdest. Pyridin u. enthält 1  $NO_2$  (Verf. von LIMPRICHT). Es ist bekannt, daß nur bei Anwesenheit eines OH im Pyridinkern Nitrierung eintritt. Trifft Formel III. zu, so ist damit auch die Stellung des  $CO_2H$  in der  $\beta$ -Säure bewiesen. — 5. Während die  $\beta$ -Säure mit Alkoholen u. HCl-Gas die Alkylester liefert (l. c.), geht sie bei der Methylierung in alkal. Lsg. in ein *Dimethylderiv.* über, welches wie die Säure selbst ein Ba-Salz bildet. Das eine  $CH_3$  wird nach ZEISEL, über, das andere erst nach HERZIG-MEYER abgespalten. Daraus würde sich Formel IV. ergeben, die weiter dadurch gestützt wird, daß die Verb. — ähnlich wie  $\alpha$ -Oxychinolin zu Isatin — zu einem *Methylmethoxyisatin* (V.) oxydiert werden kann. Einwandfrei bewiesen wurde Formel IV. schließlich durch Identifizierung mit der von ROSER (LIEBIGS Ann. 282. 367) aus Chininsäure dargestellten *p-Methoxy-N-methyl- $\alpha$ -chinolony-carbonsäure*. Auch die Äthylester beider Säuren wurden ident. befunden. Damit ist die Konst. der  $\beta$ -Säure (I., II.) endgültig bewiesen.

Versuche. Teilweise schon l. c. referiert. —  $\beta$ -Säure,  $C_{10}H_7O_4N$  (I. u. II.). Das Krystallwasser wird erst bei 130—150° völlig abgegeben. Farbrkk.: Mit Ferriferri-cyanidreagens tiefblau, mit MILLONschem Reagens schmutzig rot, mit FOLINSchem Reagens indigoblau, mit alkal. Diazobenzolsulfonsäure rotviolett, mit Phosphor-molybdänsäure +  $NH_4OH$  tiefblau, mit Eg. +  $NaNO_2$  rötlichgelb, mit HCl,  $NaNO_2$



u. p-Dimethylaminobenzaldehyd gelb. Die gelbe wss. Lsg. der Säure wird durch Nitroprussidnatrium entfärbt, mit Alkali wieder gelb gefärbt; beim Kochen brauner, mit Eg. dunkelgrüner Nd. — 2-Oxy-3-nitropyridin-4,5,6-tricarbonensäure,  $C_8H_4O_9N_2$  (III.). Enthält nach Trocknen bei Zimmertemp.  $2H_2O$ . — 2,6-Dioxychinolin,  $C_8H_7O_2N$ , gelbliche Nadeln aus verd. HCl, weiße Nadeln aus verd. A., F. 310° (Zers.). — Monobenzoyl- $\beta$ -säure,  $C_{17}H_{11}O_5N$ , amorph, schm. über 300°. Gibt keine Rk. mit  $FeCl_3$  oder Ferriferri-cyanid. — p-Methoxy-N-methyl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{12}H_{11}O_4N$  (IV.). 1. Aus I. (II.) in verd. KOH mit  $(CH_3)_2SO_4$ , mit Essigsäure neutralisieren, mit Tierkohle kochen, mit HCl fällen. 2. Aus Chininsäurejodmethylat u. konz. NaOH. Gelbe, faserige Krystalle, F. 302—303° (Zers.) nach 1., gegen 295° nach 2. Ba-Salz,  $(C_{12}H_{10}O_4N)_2 Ba$ , Nadeln. — Äthylester,  $C_{14}H_{15}O_4N$ . Mit A. u. HCl-Gas. Hellgelbe Nadeln, F. 166 bis 167°, in A. grün fluorescierend. — p-Oxy-N-methyl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{11}H_9O_4N$ . Aus IV. mit sd. HJ (D. 1,7). Gelbe Nadeln oder federartige Krystalle, F. 303—304° (Zers.). Gibt starke Ferriferri-cyanidrk. — Methylmethoxyisatin,  $C_{10}H_9O_3N$  (V.). Aus IV. mit alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. bei unter 30°, mit  $H_2SO_4$  fallen, ausäthern. Rote rhomb. Tafeln aus Ä., F. 167—168°. Als Nebenprod. entsteht eine hellgelbe Substanz von unbekannter Natur, Nadeln aus verd. A., F. 191—192°. — Oxydation von I. (II.) selbst mit wss.  $KMnO_4$ -Lsg. ergab außer viel  $CO_2$  nur Oxalsäure. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 207—33; Biochem. Ztschr. 168. 69—72. Tokio. Inst. of Phys. and Chem. Res.)

LINDENBAUM.

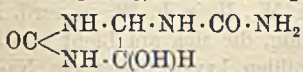
H. Jensen und L. Howland, Die Synthese von Acridin-9-äthylamin.  $\beta$ -(Acridin-9)-propionsäure. Darst. durch 8-std. Erhitzen von Diphenylamin mit Bernsteinsäure u.  $ZnCl_2$  auf 190—200° u. Extraktion der Schmelze mit Na-Carbonat. Feines gelbes Pulver. Methyl ester, F. 95°, aus PAe. Hydrazid,  $C_{16}H_{15}ON_3$ . Derbe, weiße Nadeln aus A., F. 205—206°, unl. in W. u. Ä., swl. in A. u. Bzl. Gibt ein gelbes Dihydrochlorid vom Zers.-Punkt 270°. — Acridinurethan,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Aus dem Säurehydrazid über das Azid. Feine schwachgelbe Nadeln aus  $CCl_4$ , F. 144—145°, unl. in W., swl. in  $CCl_4$  u. PAe., l. in A. u. Ä. Hydrochlorid, gelbe Nadeln aus A., Zers.-Punkt 217—218°. Pikrat, Nadeln aus A., F. 195°. —  $\beta$ -[Acridin-9]-äthylamin,  $C_{15}H_{14}N_2$ . Durch Behandeln des Urothans mit HCl. Zarte Blättchen, F. 145°. Dihydrochlorid. Krystallisiert mit 1 Krystallwasser in feinen, gelben Nadeln vom Zers.-Punkt 225—230°, ll. in W., swl. in A. u. Ä. Pikrat. Kleine, gelbe Nadeln, F. 225°. Benzoylderiv.,  $C_{22}H_{18}ON_2$ . Weiße Nadeln aus A., F. 213°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1988—90. Louisville [Kent.], Univ.)

KINDSCHER.

Heinrich Biltz und Günther Schiemann, Über den Mechanismus der Oxydation von Harnsäure. (Vgl. BILTZ u. KLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2740; C. 1926. I. 1583.) Die von BEHREND (LIEBIGs Ann. 333. 144 [1904]) für Allantoin u. Uroxa-

säure u. von BILTZ u. SCHAUDER (Journ. f. prakt. Chem. [2] 106. 108; C. 1924. I. 1538) auch für Oxon- u. Oxalursäure als Zwischenprod. bei der Oxydation der Harnsäure erkannte Oxyacetylendiureincarbonensäure sollte in dieser Unters. isoliert nachgewiesen, untersucht u. evtl. synthetisiert werden.

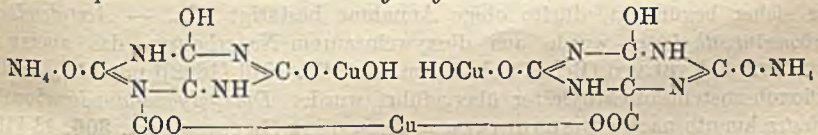
I. Reduktion der Oxydationslauge: Letztere wurde nach der Vorschrift von BILTZ u. SCHAUDER (l. c., S. 145) hergestellt. Na-Stannit, Hydrazin, Zn-Staub u. Na-Amalgam führten zu keinem Ergebnis. An Stelle der erwarteten Acetylendiureinmonocarbonensäure konnte beim Abdampfen der essigsauer gemachten Lsg. immer nur Allantoin bezw.  $K_2CO_3$  erhalten werden. Wurde die Oxydationslauge vorher mit HCl angesäuert u. wieder alk. gemacht, so ließ sich einmal nach 20-std. Schütteln mit Na-Amalgam eine ganz geringe Menge Acetylendiurein erhalten. Es wurde nachgeprüft, daß dieses sich beim Einkochen seiner alk. Lsg. nicht verändert. — Nach Bestätigung der von RHEINECK (LIEBIGS Ann. 134. 219 [1865], BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2001 Anm. [1910]) gefundenen Red. von Allantoin zu Acetylendiurein wurde auch die Oxydationslauge in schwefelsaurer Lsg. mit Na-Amalgam bezw. Zn-Staub behandelt. Es wurde kein Acetylendiurein erhalten u. die Ausbeute an Allantoin war so, als wenn kein Reduktionsmittel vorhanden wäre. — Dagegen wurde aus essigsaurer Lsg. mit Na-Amalgam ca. 19% der berechneten Menge Acetylendiurein erhalten. Bei 235—40° schwache Gelbfärbung, bei 280° stärkere Bräunung, bei 300° Dunkelfärbung, bei 305—310° Schwärzung. Da aber Allantoin unter denselben Bedingungen (essigsaurer Lsg.!) sich ebenfalls zu Acetylendiurein reduzieren läßt (17% Ausbeute) ist der Nachweis von Oxyacetylendiurein oder dessen Carbonensäure nicht eindeutig. Die Vff. kommen auf Grund der Tatsache, daß sich Allantoin in schwefelsaurer Lsg. zu Acetylendiurein reduzieren läßt, zu der Annahme, daß Allantoin von Oxyacetylendiurein, dessen Formel ihm zuweilen zugeschrieben wird, verschieden sein muß, da das vermutlich in der Oxydationslauge der Harnsäure vorhandene Oxyacetylendiurein unter gleichen Bedingungen kein Acetylendiurein liefert. Ferner folgern sie, daß, übereinstimmend mit SIEMONSEN (LIEBIGS Ann. 333. 102 [1904]), Allantoin primär zu 4-Oxy-5-ureidoglyoxalidon-(2) (s. nebenst.



Formel) reduziert wird, das dann in Acetylendiurein übergeht, während sie den primären Ringschluß zu Oxyacetylendiurein mit nach-

folgender Red. ablehnen.

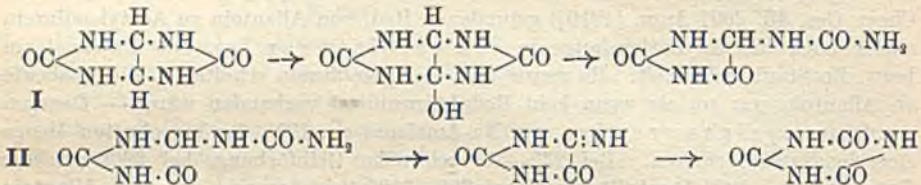
II. Fällung des in der Oxydationslauge enthaltenen Zwischenprod. in Salzform: Eine gewisse Stütze erfährt die Annahme einer Oxyacetylendiureincarbonensäure durch die B. eines Nd. mit Kupferammoniaksulfatlsg. Die Analysen stimmten, nachdem an den Ergebnissen eine Korrektur von 5% für Kaliumverunreinigungen angebracht wurde, auf die Formel  $C_{10}H_{20}O_{14}N_{10}Cu_3$  u. die Vff. schreiben ihm die Konstitution eines bas. Cupriammoniumsulfates der Oxyacetylendiureincarbonensäure zu:



Olivgrünes Pulver, nicht umkrystallisierbar. Gegen die Annahme, daß die beiden  $NH_4$  an das zentrale Cu-Atom gebunden sind, spricht die Farbe der Verb. Die Abscheidung erfolgte sehr langsam.  $\frac{1}{3}$  der berechneten Ausbeute wurde erst nach 4 Wochen erhalten, doch konnte nachgewiesen werden, daß Luftsauerstoff an der B. nicht beteiligt ist. Die organ. Komponente des Salzes ließ sich nicht isolieren, vielmehr wurde bei Zers. mit  $HNO_3$  oder HCl nur Oxalsäure erhalten. — Allantoin gab mit 2%ig. Cupriammoniumsulfatlsg. langsam einen blaugrünen Nd., der im Gegensatz zu obiger Verb. in verd. Säuren ll. ist u. andere Zus. zeigte. Mit Cuproammoniaksalzlsg. gab es inner-

halb 3 Wochen keine Fällung, ebenso *Allantoinsäure*. *Oxalursäure* gab mit Cupriammoniumsals bald eine flockige bräunliche Fällung; von 340° ab dunkler, bei 370° Zers. unter Aufhellung zu Gelblichweiß. *Oxalsäure*: blaue, derbe rhomb. Tafeln, ersichtlich  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. HORN (C. 1906. I. 1485), *Acetylendiurein*: grüne, flockige Fällung, die beim Auswaschen mit h. W. in Kupferoxydhydrat überging.

III. Oxydation von Acetylendiurein:  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lsg. wirkte auch bei erhöhter Temp. nicht ein. Dagegen entstand mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  *Allantoin* oder *Cyanursäure*. Das primäre Prod. ist Allantoin, da dieses sich durch Perhydrol beim Kochen zu Cyanursäure oxydieren läßt. (Vgl. dagegen VENABLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1101; C. 1918. II. 711.) Die B. des *Allantoins* erfolgt zweifellos über Oxyacetylendiurein (I), da eine primäre Aufspaltung von Acetylendiurein zu 4-Oxy-5-ureidoglyoxalidon-(2) wegen der Beständigkeit des ersteren gegen Hydrolyse nicht in Frage kommt. Die B. von Cyanursäure erklärt sich nach II, indem Allantoin zu Allantoxaidin



oxydiert u. zu Cyanursäure abgebaut wird (vgl. BILTZ u. ROBL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2441; C. 1922. I. 31). — *Acetylendiurein*: bei Red. von 10 g Allantoin mit Na-Amalgam 8 g Ausbeute. Bei größeren Portionen sinkt die Ausbeute. Aus 43 g Glyoxalbisulfitverb. 13 g reine Verb. (vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4808 [1907].) Die Beständigkeit gegen h. alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wird mit Vorteil zur Reinigung benutzt. Aus 1 g Acetylendiurein mit 55 cem Perhydrol (7 Stdn. auf dem W.-Bad (85—90°)) 0,7 g von Cyanursäure freies Allantoin. Reine Cyanursäure (80% Ausbeute) bei 1/2-std. Rückflußkochen. — Bei 2 Verss. wurde eine Verb.  $(\text{CHON})_x$  gefunden. Vierseitige Doppelpyramiden mit kleinen Endpyramiden. Zers.-Punkt 255° (korr.). Sublimiert bei 500—510°. Unl. in organ. Lösungsm., sl. in h. W., ll. in k. W. u. verd. HCl, Lsg. reagiert stark sauer. Mit  $\text{AgNO}_3$  hellgelbe Fällung, die sich am Licht schwärzt. Verd. NaOH löst ohne  $\text{NH}_3$ -Abspaltung, beim Abkühlen kristallisiert ein Na-Salz in Nadelbüscheln. Aus 1 g Acetylendiurein 0,2 g.

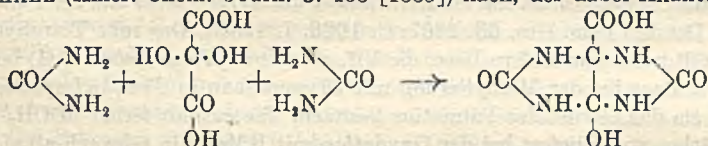
IV. Zur Kenntnis der Acetylendiureincarbonensäure: Zur Prüfung der früheren Annahme, daß Oxyacetylendiureincarbonensäure als freie Säure in wss. Lsg. schon bei Zimmertemp.  $\text{CO}_2$  verliert, wurde wegen der Unzugänglichkeit dieser Verb. Acetylendiureincarbonensäure untersucht. Beim Kochen der wss. Lsg. wurde nach 1 1/2 Stdn. 1  $\text{CO}_2$ , nach 3 1/2 Stdn. beide  $\text{CO}_2$  abgegeben, bei 185° beide  $\text{CO}_2$  schon in wenigen Min. Da die benachbarte Oxygruppe die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in der Oxyacetylendiureincarbonensäure sicher begünstigt, dürfte obige Annahme bestätigt sein. — *Acetylendiureincarbonensäureäthylester* wurde aus dioxyweinsaurem Na erhalten, das zuerst nach ANSCHÜTZ u. PARLATO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1976 [1892]) mit 63% Ausbeute in Dioxobernstensäureäthylester übergeführt wurde. *Dioxyglyoxalidondicarbonensäureäthylester* konnte nach GEISENHEIMER u. ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 306. 43 [1899]) nur mit 20% statt 80% Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeute an Acetylendiureincarbonensäureäthylester betrug 26%. Bequemer ist die Darst. nach FENTON u. WILKS (Journ. chem. Soc. London 101. 1581 [1912]). Aus 100 g dioxyweinsaurem Na 23 g Ester 18,4%, Nadelchen aus W., Zers.-Punkt 268°. — *Acetylendiureincarbonensäuredimethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$ , nach FENTON u. WILKS mit 17% Ausbeute. Kleine, öfters verfilzte Nadelchen oder lange Prismen aus der 50-fachen Menge W. Von 310° an gelblich, Zers.-Punkt 322° (korr.). L. in w. W., weniger in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wl. in Eg. Die Verseifung des Äthylesters mit wss. oder alkoh. KOH gelang nicht. Das bei Verseifung

nach GEISENHEIMER u. ANSCHÜTZ (l. c.) erhaltene  $\text{NH}_4$ -Salz zeigte keinen scharfen Zers.-Punkt., nachdem es von  $243^\circ$  an bräunt. *Acetylendiureindicarbonsäure* krystallisiert aus W. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Gegen Methylorange gut titrierbar. Aus 23 g Ester 6 g, *Bleisalz*: feine Nadelchen.

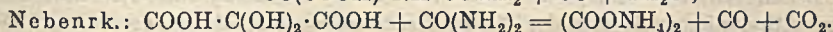
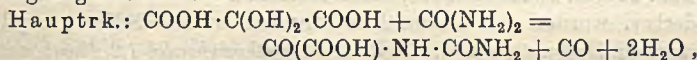
V. Prüfung, ob die Oxydation von Harnsäure in alkal. Lsg. über 5-Oxypseudo-harnsäure verlaufen kann. Die Frage ist zu verneinen, da beim Erhitzen von 5-Oxypseudo-harnsäure mit wss. KOH keine *Uroxansäure* u. nach dem Eindampfen der essigsauer gemachten Lsg. kein *Allantoin* erhalten wird. Bei der Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  wurden 4 O aufgenommen, wobei *Oxalsäure*, aber nicht *Oxalursäure* bezw. Harnstoff entstanden. In essigsaurer Lsg. mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert lieferte sie, aber viel langsamer als Harnsäure, *Oxalursäure* neben Harnstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 77 bis 100.)

HARMS.

Heinrich Biltz und Günther Schiemann, *Die Umsetzung von Mesoxalsäure mit Harnstoff*. In der Hoffnung, aus dem Verschmelzen von Mesoxalsäure mit Harnstoff *Oxyacetylendiureincarbonensäure* (s. u.) resultieren zu sehen, prüften die Vff. die Angaben von MICHAEL (Amer. Chem. Journ. 5. 198 [1883]) nach, der dabei *Allantoin* erhielt.



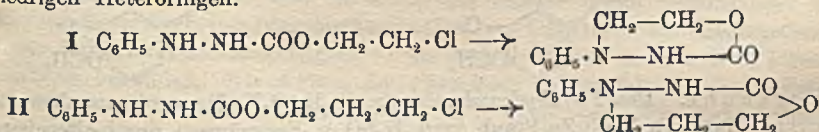
Die Mesoxalsäure wurde nach CURTISS (Amer. Chem. Journ. 35. 477 [1906]) erhalten u. hatte F.  $113-14^\circ$ . Sie war, im Gegensatz zu CURTISS' Angaben, nicht zerfließlich, wohl weil mit Ä. gewaschen, Ausbeute 20% der berechneten. — Die berechneten, im Exsiccator getrockneten Mengen wurden vorsichtig einige Stdn. im kurzhalsigen Kölbchen auf  $110^\circ$  gehalten. Nach 13 Stdn. war durch Entweichen von W.,  $\text{CO}_2$ , CO u.  $\text{NH}_3$  ein Gewichtsverlust von 37% eingetreten. Der Rückstand war fast reines *oxalursäures Ammonium*, neben kleinen Mengen *Ammoniumoxalat*, demnach verläuft die Umsetzung folgendermaßen:



Durch Zerfall eines Teils des Harnstoffs entsteht das für *Ammoniumoxalurat* erforderliche  $\text{NH}_3$ . *Allantoin* entsteht nur, wenn etwas W. hinzugesetzt ist. Es genügt, die gemischten Schmelzkomponenten 1 Stde. an der Luft offen stehen zu lassen. Die Schmelze schäumte bereits bei  $70^\circ$  (trocken erst bei  $90^\circ$ ) u. wurde 3 Stdn. auf  $110-15^\circ$  gehalten. Die Ausbeute betrug nur 7,4% der berechneten. 22% des angewandten Harnstoffs wurden zurückerhalten. Steigerung der Ausbeute an *Allantoin* gelang nicht. Bei  $120-50^\circ$  entsteht überhaupt kein *Allantoin* mehr, ebensowenig bei größerem Wasserzusatz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 101—04. Breslau, Univ.)

HARMS.

Arthur W. Dox, *Ringschluß in Chloralkylphenylcarbazaten. Sechs- und sieben-gliedrige Hydrazolactone*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (DOX u. YODER, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 723; C. 1923. III. 66) studiert Vf. die HCl-Abspaltung aus dem  $\beta$ -Chloräthyl- u.  $\gamma$ -Chlorpropylester der *Phenylcarbazinsäure* u. gelangte zu 6- u. 7-gliedrigen Heteroringen.

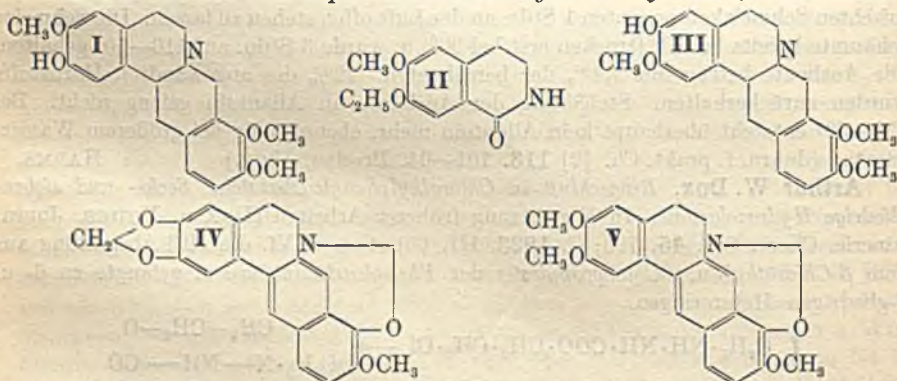


Versuche.  $\beta$ -Chloräthylphenylcarbazat,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Darst. aus *Phenylhydrazin* u.  $\beta$ -Chloräthylchlorcarbonat in Pyridin. Weiße, nadelspitze Krystalle aus

Bzl., F. 89°, unl. in W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. — *2-Keto-4-phenyl-tetrahydro-1,3,4-oxdiazin*,  $C_9H_{10}O_2N_2$  (I). Aus dem  $\beta$ -Chloräthylester in absol. A. in Ggw. von Na-Äthylat. Weiße, schuppenförmige Krystalle aus Bzl., F. 120°, swl. in h. W., l. in A., Bzl. u. Ä. —  $\gamma$ -Chlorpropylphenylcarbazat,  $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ . Aus Phenylhydrazin u.  $\gamma$ -Chlorpropylchlorcarbonat in Pyridin. Weiße, schuppige Krystalle aus Bzl., F. 72°. — *Lacton der  $\gamma$ -Oxypropylphenylcarbazinsäure*,  $C_{10}H_{12}O_2N_2$  (II). Darst. analog I. Weiße, schuppenartige Krystalle aus Bzl., F. 146°, l. in A., Ä. u. Bzl. Vf. schlägt vor, den Stammkörper *Homooxdiazin* zu nennen. — Verss. die Verb. I u. II zu alkylieren, schlugen fehl. Bei der Hydrolyse u. Red. mit Sn u. HCl ergab II ein nicht näher untersuchtes sek. Amin. — *n-Butylphenylcarbazat*,  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ . Aus Phenylhydrazin u. *n-Butylchlorcarbonat* in Pyridin. Weiße, schuppige Krystalle aus Bzl., F. 70°. — *n-Butylbicarbat*,  $C_{10}H_{20}O_4N_2$ . Aus *Hydrazinhydrat* u. *n-Butylchlorcarbonat*. Schuppige Krystalle aus Bzl., F. 47°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1951—54. Detroit [Mich.])

KINDSCHER.

**Ernst Späth und Georg Burger**, *Über Alkaloide der Colombowurzel*. V. *Eine neue Base der Colombowurzel und die Konstitution des Berberrubins und des Palmatrubins*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2267; C. 1926. I. 1203.) Das rohe Tetrahydrojatrorrhizin enthält noch eine andere Base, die Vff. als *Tetrahydrocolumbamin* (I) bezeichnen. Da die neue Base bei der Methylierung mit Diazomethan in *Tetrahydropalmatin* übergeht, muß sie das Gerüst des Palmatins besitzen. Sie enthält ferner  $3OCH_3$ -Gruppen. Der Äthyläther von I liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in schwach alkal. Lsg. das schon früher beschriebene *6-Methoxy-7-äthoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin* (II). Bei tiefgreifenderer Oxydation entstehen *Hemipinsäure* u. *Methyläthyläther-nor-m-hemipinsäure*. Daraus folgt für *Tetrahydrocolumbamin* eindeutig die Konst. I. Es unterscheidet sich also von dem isomeren *Tetrahydrojatrorrhizin* (III) lediglich durch die Stellung der freien OH-Gruppe. — In analoger Weise wurde die von FRERICHS (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 248. 276 [1910]. 251. 321 [1913]) angenommene Konst. des Berberrubins (IV) u. des von FEIST u. DSCHU (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 294; C. 1925. II. 1175) beschriebenen Palmatrubins (V) bewiesen. Ihre Tetrahydroderivv. wurden mit Diazoäthan äthyliert u. mit  $KMnO_4$  oxydiert. Im 1. Falle entstanden *Hydrastsäure* u. *3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonssäure*, deren Äthylimid auch aus der *3-Oxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonssäure* von WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie 3. 378 [1882]) synthet. bereitet wurde. Im 2. Falle waren die Abbausäuren *m-Hemipinsäure* u. *3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonssäure*.



**Versuche.** Das *Tetrahydrocolumbamin*,  $C_{20}H_{23}O_2N$  (I), wurde aus dem rohen Jatrorrhizin durch Red. mit Zn-Staub, verd.  $H_2SO_4$  u. Essigsäure u. durch alternierende Fällung des Tetrahydrojatrorrhizins als Hydrochlorid u. Fraktionierung der Basen aus  $CH_3OH$  gewonnen. In amorphem Zustand ist I ll., in krystallisiertem wl. in  $CH_3OH$ .



F. 223—224° (Vakuum). Ausbeute aus 30 g Rohprod. 0,25 g. Es erwies sich als vorteilhaft, bei der Methylierung oder Äthylierung dieser Basen  $\text{CH}_3\text{OH}$  bezw. absol. A. zuzusetzen. — *Tetrahydroberberubin*, aus Berberinchlorid durch 1-stdg. Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom auf 190° u. durch Red. des Rohprod. mit Zn-Staub in sd. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von Essigsäure. Trennung vom Tetrahydroberberin durch 3%ig. KOH-Lsg. Aus verd. A. F. 167°. — Daraus mit Diazoäthan *Tetrahydroberberubinäthyläther*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ , gereinigt über das in wss. HCl wl. Hydrochlorid; aus A., F. 128°. Die bei der Oxydation dieser Base mit  $\text{KMnO}_4$  anfallenden Säuren wurden über die *Äthylimide* mittels PAe. getrennt. *Hydrastsäureäthylimid*, unl. in PAe., aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Blättchen vom F. 165—166°. *Äthylimid der 3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , l. in PAe., aus W. Krystalle vom F. 82—83°. Zur weiteren Identifizierung wurde es in die freie Säure u. ihr Anhydrid übergeführt. — *Anhydrid der 3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , aus 3-Oxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure mit Diazomethan u. Verseifung des Diäthylesters mit 10%ig. alkoh. KOH. Krystallin. erstarrendes Öl vom F. 105°, im Vakuum destillierbar. Beim Umlösen aus sd. W. scheidet sich die freie Säure vom F. 175° ab. Beim F. geht sie wieder in ihr Anhydrid über. — Die *3-Oxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure* geht durch 1-std. Erhitzen mit W. auf 170° in die Isovannillinsäure über; aus W. Nadeln vom F. 251°. — *Palmatrubin*, durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Palmatinjodid mit Harnstoff auf 200° dargestellt, wird vom unverändert gebliebenen Ausgangsmaterial durch Extraktion mit Chlf. oder noch leichter durch Behandeln der Schmelze mit einer KJ-haltigen KOH-Lsg. getrennt, wobei Palmatinjodid ungel. bleibt, das Palmatrubin aber mit intensiv braunroter Farbe in Lsg. geht. — Daraus durch Red. mit Zn-Staub in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von Essigsäure *Tetrahydropalmatrubin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ , über das Hydrochlorid gereinigt, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 120—130°, nach Trocknen bei 100°/10 mm F. 148—149°. — *Tetrahydropalmatrubinäthyläther*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ , aus Ä. Krystalle vom F. 115°, gereinigt über das Hydrochlorid. Die bei der Oxydation dieser Base anfallenden Säuren wurden wiederum über ihre Äthylimide getrennt. *Äthylimid der m-Hemipinsäure*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  F. 233°; *Äthylimid der 3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*, aus PAe., dann aus W. F. 82—83°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1486—96.)

OHLE.

**Ernst Späth und Erich Mosettig**, *Über Alkaloide von Corydalis cava: Synthese des d-Tetrahydropalmatins*. (Vgl. vorst. Ref.). Vff. haben das *Tetrahydroberberin* nach dem Verf. von GADAMER u. VOSS (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 248. 43 [1910]) in die beiden opt. Komponenten zerlegt u. diese durch Aufspaltung der Dioxymethylengruppe nach TOLLENS, WEBER u. CLOWES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2841 [1899]) u. Methylierung der freigelegten OH-Gruppen in *d*- u. *l*-*Tetrahydropalmatin* übergeführt. Die Methode wurde zuerst am *inakt. Tetrahydroberberin* erprobt. In die h. Lsg. von 5,5 g Phloroglucin in ein Gemisch von 100 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 150 ccm W. wurden 5 g dieser Base eingetragen, zum Sieden erhitzt, weitere 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, wobei sich die Fl. rot färbt u. einen Nd. auszuscheiden beginnt. Dann bleibt das Reaktionsgemisch 5 Stdn. bei 100°, wird mit der gleichen Menge W. verdünnt u. nach 5 Stdn. filtriert. Das Filtrat wird mit KJ gefällt, das Hydrojodid der Phenolbase in verd. KOH gel., mit  $\text{CO}_2$  wieder abgeschieden u. sofort mit Ä. ausgeschüttelt. Beim Einengen scheidet sich die *Phenolbase*  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$  amorph ab. Ausbeute 2,5 g, F. 260—262° (Vakuum) unter Rotfärbung. Swl. in W. u. den meisten organ. Lösungsmm. Die Methylierung dieser Verb. mit Diazomethan in Ggw. von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu *Tetrahydropalmatin* verlief mit fast quantitativer Ausbeute. — In analoger Weise wurden *d*- u. *l*-*Tetrahydroberberin* behandelt. Die *d*-Form der *Phenolbase* konnte krystallisiert erhalten werden. F. 249—250°. Sie ist sl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., ll. in Ä., weniger in Bzl. u. Toluol, fast unl. in Bzn.  $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +307,7^\circ$  (95%ig. A.; c = ca. 1,15). Die *opt. akt. Formen* des *Tetrahydropalmatins* schmolzen bei 141—142°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +288,9^\circ$  (95%ig. A.; c = ca. 0,8) bezw.  $[\alpha]_{\text{D}} = -290,8^\circ$ . Ein äquimolares Gemisch der beiden Formen

krystallisiert aus CH<sub>3</sub>OH als inakt. d,l-Base vom F. 148—149°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1496—1500. Wien, Univ.)

OHLE.

**Otto Dischendorfer**, *Die Bestimmung der Summenformel hochmolekularer Naturstoffe*. Bei hochmolekularen Stoffen gelingt die Feststellung der Anzahl der C- u. H-Atome im Mol. durch Elementaranalyse nur annähernd, da die gefundenen C- u. H-Werte häufig auf 2 oder mehr Formeln passen. Am ungünstigsten in dieser Hinsicht verhalten sich Verbb. (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Anders wird dies, wenn das Mol. durch Einführung anderer Atome oder Radikale belastet wird. Wie die Molekülbelastung zu realisieren ist, hängt von der Natur des Stoffes ab. Es stehen Substitution, Veresterung, Salz- bildung, Anlagerungsverbb. organ. u. anorgan. Moleküle usw. zur Verfügung. Bei Herst. solcher Derivv. ist auf peinlichste analyt. Reinheit zu sehen, u. so haben sich die Halogenadditionsverbb. u. Substitutionsprodd., sowie die Ester infolge der leichteren Reinigungsmöglichkeit im allgemeinen günstiger erwiesen als Salze. Unter den Halogenen speziell bietet Br besondere Vorteile. Cl ist zu leicht, die Jodprodd. sind zu zersetzlich. Vf. gelang es auf diesem Wege, über die C-Atomzahl des *Betulins der Birkenrinde*, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Klarheit zu schaffen, indem er den *Di-p-brombenzoesäureester* herstellte u. weiterhin in das *Allobetulon*, das Keton des aus Betulin erhältlichen isomeren *Allobetulins*, 2 Br-Atome einführte. Bezüglich der H-Atome herrscht noch Unsicherheit. Die Methode der Molekülbelastung gestattet die Summenformel hochmolekularer Naturstoffe bis zu 50 u. mehr C-Atomen zu bestimmen, mit Ausnahme einer kleinen Unsicherheit beim Wasserstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 1—8. Graz, Techn. Hochschule.)

KINDSCHER.

## E. Biochemie.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

**Richard Willstätter**, *Zur Frage der proteinartigen Natur der Saccharase*. Vf. weist nach der letzten Arbeit von v. EULER u. JOSEPHSON (S. 593) erneut darauf hin, daß es bei der Reinigung der Enzyme darauf ankam, hochwertige Präparate unter Erhaltung ihrer Wirksamkeit von bestimmten Begleitstoffen, deren Ggw. jeweils von irgendeiner Hypothese als wesentlich angesehen wurde, so weitgehend zu befreien, daß sich die Bedeutungslosigkeit des betr. Stoffes erwies. So wurden zwar nicht bei jedem Saccharasepräparat alle nachweisbaren Begleitstoffe gleichzeitig entfernt, aber doch immer die Stoffe, auf die es gerade ankam. Die *Saccharase* ließ sich von chem. definierbaren hochmolekularen Stoffen, wie Kohlenhydraten, Phosphorverbindungen u. Proteinsubstanzen ohne Einbuße an Aktivität oder Beständigkeit ganz oder fast ganz befreien. „Für den Aufbau der Saccharase unentbehrliche kolloide Stoffe sind analyt. noch nicht definiert worden.“ — Vf. weist auf seine früheren Arbeiten (vgl. WILLSTÄTTER, SCHNEIDER u. WENZEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 1; C. 1926. I. 2477) hin, aus denen sich ergibt, daß im Gegensatz zur Ansicht von EULER u. JOSEPHSON (l. c.) Tryptophan ein für die Saccharase bedeutungsloser Begleitstoff ist. — Noch weiter als bisher dürfte Tryptophan zu entfernen sein, wenn man die aus invertinreichster Hefe durch „gebrochene Freilegung unter Neutralisation“ gewonnenen Autolysate vor der Dialyse einer Alterung unterwirft. Hierbei wird erfahrungsgemäß der tryptophanhaltige Begleitstoff durch andere verdrängt. Nach langdauernder Dialyse ist die Reinheitssteigerung mit Adsorptionsmethoden auszuführen. — Folgerungen über die Zus. der Präparate dürfen nur aus den Analysen der besten bekannten Präparate gezogen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1591—94. München.)

HESSE.

**George W. Muhleman**, *Die Pektinase von Sclerotinia cinerea*. Die auf Pfirsichstücken oder Pflaumensaft gewachsenen Mycelmassen werden zur Gewinnung der Pektinase nach Trocknen mit Sand u. W. verrieben, eventuell abgepreßt. Die besten Erfolge geben 3—5 Tage alte Kulturen von hellbrauner Mycelfärbung. Das Enzym

konnte nicht ausgefällt werden, die Lsg. ließ sich mit Toluol konservieren. (Botanical Gazette 80. 325—30. 1925; Ber. ges. Physiol. 35. 59. Ref. ARNBECK.) SPIEGEL.

**Charles Reid**, *Die Wirksamkeit der Diastase im Blut und Urin*. Nachtharn ist meist diastat. wirksamer als Tagesharn. Im allgemeinen ist die Wirksamkeit umgekehrt proportional der Menge, direkt proportional der D. des Harnes, im allgemeinen parallel dem Gehalt an Harnstoff. Die Tagesmenge der Diastase ist beim selben Individuum nur annähernd gleichmäßig. Nach Mahlzeiten ist die Wirksamkeit am größten in der 2.—5. Stde. Auch die Blutdiastase ist von der Ernährung abhängig, nimmt nach der Mahlzeit von der 3. oder 4. Stde. bis zur 7. oder 8. Stde. ab. Sie war vermehrt bei akuter Nephritis, Urämie u. kardirenenalen Fällen, auch bei einigen von Diabetes u. Prostatitis. (Brit. Journ. of exp. pathol. 6. 314—26. 1925; Ber. ges. Physiol. 35. 304. Aberdeen, Univ. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

**Sophie Kołodziejska** und **Casimir Funk**, *Zur Chemie des Trypsins*. Vorl. Mitt. Wie zur Reinigung des Insulins (vgl. FUNK, Science 63. 401; C. 1926. II. 51), scheint *Flaviansäure* in Verb. mit *Pikrinsäure* auch zu der des Trypsins verwendbar. Die Aktivität des Flaviansäurepikrinsäurend. entsprach dem Trypsingehalt des Flaviansäurefiltrats. Beide Ndd. hatten größere Aktivität als das Ausgangsmaterial. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 13. 46—49. Warschau, Staatl. Hygieneschule.) SPIEGEL.

**Erik Essen-Möller**, *Über den Einfluß einiger Chininderivate auf die Tätigkeit der Dehydrogenasen der Skelettmuskulatur. Nebst einigen Bemerkungen zum sog. „biologischen Grundgesetze“ von Arndt und Schulz*. *Optochin*, *Eucupin* u. *Vuzin* wurden nach der Thunbergschen Methylenblaumethode in ihrer Einw. auf die Tätigkeit der Dehydrogenasen in Froschmuskelbrei (I) u. in einer aus Pferdemuskelatur hergestellten Lsg. (II) geprüft. Schon 0,02—0,8-millimolare Giftlsgg. hemmen die Enzymwrkg., ca. 0,1—1-millimolare zu 50%. Die [H<sup>+</sup>] übte innerhalb des Bereiches von pH 6,3 bis 8,6 keinen unzweideutigen Einfluß auf die Wirkungsstärke aus, anscheinend aber entgegen der bisherigen Auffassung mit zunehmender Alkalinität eher einen erniedrigenden. In äquimolekularen Konz. wirkt Vuzin > Eucupin > Optochin; trotzdem scheint der therapeut. Quotient in gewissen Fällen für Vuzin am günstigsten zu sein. Ganz kleine Konz., ca. 0,001—0,08 Millimol, stimulieren die enzymat. Dehydrogenisierungsprozesse in I mitunter erheblich, in II aber nicht. Dies stützt bzgl. des Arndt-Schulzschen Gesetzes die Annahme von 2 Angriffspunkten des Giftes, von denen im vorliegenden Falle nur der eine in II überginge. Man kann annehmen, daß ein in kleinen Konz. stimulierendes Gift diese Wrkg. dadurch ausübt, daß es zuerst in den Zellen vorhandene Hemmungsfaktoren schädigt. (Skand. Arch. f. Physiol. 48. 99—124. Lund, Univ.) SPIEGEL.

**J. Markowitz** und **H. B. Hough**, *Eine Untersuchung der Blutdiastasen bei pankreaslosen Hunden*. (Vgl. CHAIKOFF, MACLEOD, MARKOWITZ u. SIMPSON, Amer. Journ. Physiol. 74. 36; C. 1926. I. 426. MARKOWITZ u. SIMPSON, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. V. 71; C. 1926. II. 248.) Bei 16 n. Hunden zeigte der Diastasegehalt des Blutes eine Höchstabweichung vom Durchschnitt von 70%. Nach vollständiger Pankreasektomie trat ein großer Abfall ein, wobei aber in einem Falle der Wert noch über der Norm blieb. Bei einem teilweise operierten Tiere blieb der Gehalt bis 2 Wochen nach der Operation unverändert, fiel aber schließlich wie bei vollkommen operierten, bei einem anderen zeigte sich 3 Wochen nach der Operation erhebliche Verminderung. — Injektion von *Insulin* wirkte auf die Blutdiastasen nur wenig verändernd. 3 pankreaslose Hunde, die mit Hilfe von Insulin viele Monate am Leben erhalten wurden, zeigten fast n. Blutdiastasenwerte. (Amer. Journ. Physiol. 75. 571—78. Toronto, Univ.) Sp.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

**Herman Brown**, *Der Mineralgehalt der Haut von Mensch, Hund und Kaninchen*. Bestst. von Ca, Mg, Na u. K lassen sowohl individuelle Schwankungen als auch deut-

liche Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten erkennen. (Journ. Biol. Chem. 68. 729—36. Philadelphia, Res. Inst. of cutaneous med.) SPIEGEL.

**Mitsumaru Tsujimoto**, *Neue Fettsäuren im Haifischleberöl*. Untersucht wurde das vom *Rothai* (wahrscheinlich *Centrophorus lusitanicus*) stammende *Aizameöl*: orangegelbe Fl., D.  $15_4$  0,8638, SZ. 0,18, VZ. 24,2, Jodzahl 313,  $n_D^{20} = 1,4905$ , Unverseifbares 88,06%, hauptsächlich aus *Squalen* bestehend. Aus den Fettsäuren wurde über die Methylester isoliert: *Selacholeinsäure*,  $C_{22}H_{46}O_2$ , feine weiße Blättchen, F. 42,5—43°, Jodzahl 61,8. — Aus dem *O-aka-aizame-leberöl*, das ähnliche Kennzahlen wie das erste Öl besaß, wurde auf gleichem Wege isoliert: *Selachocerinsäure*,  $C_{21}H_{42}O_2$ , weiße, glänzende Blättchen, F. 77,5°. Eine dieser Verb. isomere Säure, die *Isoselachocerinsäure*, wurde erhalten durch Hydrierung der Selacholeinsäure. Weiße Blättchen, F. 81,8°. — Durch Elaidinierung der Selacholeinsäure entsteht *Selachelaidinsäure*, weiße Krystalle, F. 60,5°. — Die beiden neuen Säuren, Selacholein- u. Selachocerinsäure, wurden neben Clupanodonsäure auch im *Aizameöl* des Handels nachgewiesen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 385—88. Tokio, Imper. Industrial Lab.) HELLER.

**Josef Strub**, *Spektrophotometrische Untersuchung einiger Blutfarbstoffe*. Vf. untersucht mit dem König-Martensschen Spektralphotometer die Absorptionsspektren von *Oxyhämoglobin*, *Kohlenoxyhämoglobin*, *Hämatoporphyrin* u. *Methämoglobin*. Die Beobachtungsfehler u. ihre Abhängigkeit von Absorption, Intensität u. Wellenlänge werden eingehend studiert. Eine spektrophotometr. Methode wird angegeben zur Feststellung des Alters von Blutflecken in Kleiderstoffen, beruhend auf der Umwandlung von *Oxyhämoglobin* in *Methämoglobin*. Das Beersche Gesetz ist auf die untersuchten Lsgg. nicht anwendbar. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 24. 97—133.) KELLMANN.

**D. Keilin**, *Eine vergleichende Untersuchung von Turacin und Hämatin und ihre Stellung zu Cytochrom*. Cytochrom (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B. 98. 312; C. 1925. II. 1770) ist ein in Tieren u. Pflanzen vorkommendes intracelluläres Atmungspigment. Zu seiner Erforschung werden die einfacheren Verb. *Turacin* u. *Hämatin* besonders bzgl. ihrer Absorptionsspektren näher untersucht. Das Spektrum von *Turacin*, einer Cu-Porphyrinverb. aus den Federn von Turakos, ähnelt dem Hämochromogenspektrum. Es verschiebt sich mit abnehmendem Dispersitätsgrad nach Rot hin; so liegt die  $\alpha$ -Bande in gel. Zustände je nach dem Lösungsm. zwischen 5610 u. 5625 Å; grob dispers, z. B. in den Federn, nach dem Ausfällen mit Säuren aus alkal. Lsgg. usw., bei 5802—5830, die  $\beta$ -Banden bei 5240—5310 bzw. 5400—5420 Å. *Turacin* verbindet sich im Gegensatz zu *Hämatin* u. anderen eiweißfreien Fe-haltigen Porphyrinen, mit denen es nur die Löslichkeit in Alkalien u. die Ausfällung als Kolloid durch Säuren gemein hat, nicht mit N-haltigen Basen, wie  $NH_3$ , Pyridin, Nicotin, Albumin. Es bildet keine  $O_2$ - u. CO-Verb., wird nicht durch  $H_2O_2$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $KMnO_4$  oxydiert oder durch  $Na_2S_2O_4$  reduziert u. gibt trotz des Cu-Gehalts keine Oxydase- oder Peroxydaserkk. — In alkal. Lsg. hat ein sowohl aus *Hämoglobin* wie aus *Hämin*-krystallen erhaltenes *Hämatin* dasselbe Absorptionsspektrum; es ist ident. mit dem „oxydierten Häm“ von ANSON u. MIRSKY (vgl. Journ. of Physiol. 60. 221; C. 1925. II. 1288). Mit „Häm“ sollte nur das reduzierte *Hämatin* bezeichnet werden; aus Hämochromogen (Hch.) entstehen bei der Oxydation in alkal. Lsg. ausschließlich die betreffenden Fe-Porphyrine neben der Eiweißkomponente, bei der Red. vereinigt sich *Hämatin* in Ggw. eines Proteins mit diesem u. bildet Hch. zurück. *Neutrales Hämatin* (aus *Hämin*) zeigt schwach die Banden der sauren u. alkal. Verb.; mit N-Basen bildet es die *Parahämatine*, womit allgemein *Oxyhämatine* + N-Verb., wie Globin, Histidin, Pyridin, Nicotin u. die unbekanntenen N-Verb. von Cytochrom u. *Oxyhelicorubin*, darunter auch das *Kathämoglobin* von VAN KLEVEREN, bezeichnet werden. Die *Parahämatine* bestehen nur in der Nähe des Neutralpunkts, sie besitzen zwei ziemlich zerstreute Banden, von denen die  $\alpha$ -Bande (je nach der N-Verb. zwischen 5630—5717 Å

enger u. schwächer ist als die  $\beta$ -Bande (5270—5336 Å). Sie bilden bei der Red. die entsprechenden Hehe., mit Alkalien u. Säuren das alkal. bzw. saure Hämatin. Die Spektren des Hämatins u. des Hch. in verschiedenen Lösungsmm. werden beschrieben; sie verschieben sich ebenso wie die des Turacins mit abnehmendem Dispersitätsgrad nach Rot, beim Hch. nur die  $\alpha$ -Bande, u. zwar bis zu 170 Å. Es gelingt, in Pyridin-Hch. in Pyridin sowie  $\text{NH}_3$ -Hch. in  $\text{NH}_3$  bei der Ausfällung mit  $\text{NaOH}$  bzw. durch Salze ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) die beiden Absorptionstypen nebeneinander zu erhalten, also 3-bandige Spektren. Für Pyridin-Hch. lag  $\alpha$  bei 554,5,  $\alpha_1$  569 u.  $\beta + \beta_1$  bei 527,5, für  $\text{NH}_3$ -Hch.  $\alpha$  bei 554,  $\alpha_1$  571,5 u.  $\beta + \beta_1$  bei 528  $\mu\mu$ . Danach scheint das  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Hch. von ANSON u. MIRSKY (l. c.) dieselbe Verb., jedoch in einem verschiedenen Dispersitätsgrad, gewesen zu sein. Gegenüber Hch. wird das Spektrum von  $\text{HbO}_2$  bei der Ausfällung nicht verändert, vielleicht dadurch, daß wegen des großen Globinmol. eine Zusammenlagerung der anteiligen Pigmente selbst nicht möglich ist. — Das reduzierte Cytochrom besitzt 4 Banden, bei einem Präparat aus Meerschweinchen lag z. B.  $\alpha_1$  bei 6045,  $\alpha_2$  5662,  $\alpha_3$  5500,  $\beta$  (aus 3 Banden  $\beta_1$ — $\beta_3$  zusammengesetzt) bei 5205 Å. Der Vf. nimmt an, daß das reduzierte Cytochrom aus einer Hch.-Verb. besteht, die in zwei verschieden dispersen Zuständen sowie in einer teilweise veränderten Form vorliegt. Es entsprechen die Linien  $\alpha_2$ — $\beta$  u.  $\alpha_3$ — $\beta$  dem Pyridin- u.  $\text{NH}_3$ -Hch. in Lsg. bzw. Suspension. Ein dem Cytochrom ähnelndes 4-bandiges Spektrum, also auch mit  $\alpha_1$ — $\beta$ , wird aus Hch. erhalten, wenn Nicotin-, Pyridin-, Globin-, KCN- oder  $\text{NH}_3$ -Hch. mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  oxydiert u. dann mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  reduziert wird. — Oxydiertes Cytochrom aus den Thoraxmuskeln von Bienen besitzt eine enge  $\alpha$ -Bande bei 5665 u. eine stärkere breite  $\beta$ -Bande bei 5287 Å. Es liegt in der lebenden Zelle wahrscheinlich als eine Parahämatinverb. vor. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 100. 129—51. Cambridge, Molteno-Inst., Univ.) LOHMANN.

**Helmut Müller**, *Über das Vorkommen des Cholins und Methylguanidins in der Milch*. Nachdem Vf. früher (Ztschr. f. Biologie 83. 259; C. 1926. I. 695) in Ziegenmilch Cholin gefunden hatte, wurde jetzt in Kuhmilchmolke sowohl dieses wie auch Methylguanidin nachgewiesen. Letzteres könnte bei der Aufarbeitung aus Kreatinin entstanden sein. (Ztschr. f. Biologie 84. 553—56. Königsberg i. Pr., Univ.) SP.

**Kai Hsü**, *Über die Zellkernsubstanzen der Pankreasdrüse*. Nach dem von HAGIHARA (Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 97; C. 1924. I. 506) angegebenen Acetonverf. wurden aus je 1 kg frischer Pankreas 120 g Trockenpulver erhalten mit durchschnittlich 11,50%  $\text{H}_2\text{O}$ , 12,68% N, 2,01% P. Je 150 g Pulver werden mit 4 l W. bei 5° ausgezogen u. das Filtrat mit 70 ccm 2-n.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  angesäuert. Der abfiltrierte weiße Nd. wird in W. in wenig  $\text{NaOH}$  gel. u. mit Eg. wieder ausgefällt. Die Filtrate von diesem Nd. A gaben auf Zusatz von 4 l A. einen zweiten Nd. B. Ein zweiter Auszug des nach der ersten Extraktion verbliebenen Rückstandes lieferte nach gleichem Verf. Nd. C u. D. Der mit W. erschöpfte Rückstand wurde mit 2 l W. + 100 ccm 2-n.  $\text{NaOH}$  ausgezogen. Die alkal. Lsg. gab beim Ansäuern Nd. E. Der mit Eg. angesäuerte Rückstand lieferte mit A. u. Ä. getrocknet Präparat F. Es wurden erhalten: 35 g A, 17,35 g B, 6,34 g C, 4,19 g D, 32 g E, 48 g F. Die Präparate A—D enthalten durchschnittlich 14,87% N u. 2,75% P. E zeigte 13,35% N u. nur Spuren von P u. F 14,18% N u. kein P. 1540 g Trockenpankreas lieferten 63 g Nucleoproteidsubstanz A—D. Je 20 g der gemischten Nucleoproteide wurden in verd. alkal. Lsg. mit  $\text{CaCl}_2$  gefällt: 12,18 g Nd. a) Das Filtrat gab mit Eg. 2,62 g Nd. b) Fas Filtrat von b liefert mit  $\text{CuCl}_2$  8,25 g c. Aus dem Filtrat wird das Cu mit  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt, mit Phosphorwolframsäure bei Ggw. von 4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt, der Nd. mit Baryt zerlegt, konz. u. mit A. gefällt, Nd. d 9,1 g. a enthält 12,71% N, 3,82% P, b 13,70% N, P Spuren. c 13,45% N, 5,67% P, d 14,46% N, kein P, 4,55%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Nucleinsäurepräparate a u. c gaben noch Biuretreakt., enthielten also noch Eiweißsubstanzen adsorbiert, was ihre Charakterisierung erschwerte. Die Eiweißkörper b u. d sind mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aussalzbar, fallen

mit Phosphorwolframsäure in alkal. u. mit Pikrinsäure in neutraler Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 42—51. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

#### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**Gunnar Ahlgren**, *Insulinsekretion nach Vagusreizung bezw. Portaligatur*. Die Skelettmuskulatur, die bei n. Tieren Mangel an Insulin aufweist, enthält nach Vagusreizung einen Überschuß davon durch Ausschüttung aus den Pankreasinseln (Prüfung mit der Methylenblaumethode nach THUNBERG). Ligatur der Pfortader hat gleiche Wrkg. Insulin wird auch auf dem Lymphwege aus dem Pankreas abgeführt. (Skand. Arch. f. Physiol. 48. 1—7. Lund, Univ.) GESENIUS.

**C. H. Best** und **H. P. Marks**, *Zusatz zur Wirkung des Insulins auf den Lactacidogehalt der Skelettmuskeln*. Selbst bei hohem anorgan. P-Spiegel des Blutes infolge intravenöser Einspritzung von Na-Phosphat tritt keine Speicherung von Dextrose als Phosphatester in den Skelettmuskeln ein. Die Glykogenzunahme entspricht der der Kontrollverss. ohne Phosphatgabe. (Proc. Royal Soc. London Serie B 100. 171.) GESENIUS.

**Florence B. Seibert**, *Die Isolierung eines krystallinischen Proteins mit Tuberkulinwirksamkeit*. Aus großen Mengen Tuberkulin wurde das gesamte Protein durch Sättigen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  abgeschieden. Der Nd. enthält ein in W. l., nicht koagulierbares Protein, ein in W. l., in der Hitze koagulierbares Protein u. ein in W. unl. Protein. Die ersten beiden besitzen Tuberkulinwirksamkeit. Die wasserlösliche, nicht koagulierbare dialysierte Fraktion wurde zur Krystallisation gebracht. Büschel von krystallin. Nadeln traten auf, die durch Methylenblau gefärbt werden u. nach dem Waschen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. u. Wiederauflösen in W. die Biuret-, Millon- u. Molischprobe geben. An tuberkulösen Guineatauben wurde die Tuberkulinwirksamkeit nachgewiesen. Auch die reinsten Krystalle enthielten noch kleine amorphe Beimengungen, in denen vielleicht die Krystallisation nur verzögert war. (Science 63. 619—20. Chicago, Univ.) JOS.

**Otto Warburg**, *Über die Wirkung von Blausäureäthylester (Äthylcarbylamin) auf die Pasteursche Reaktion*. Nach TODA (S. 977) hemmt Blausäureäthylester (I) ebenso wie freie HCN verschiedene Schwermetallkatalysen. Dagegen wirkt  $10^{-3}$ -n. I im Gegensatz zu HCN auf die Atmung von Rattengewebe (Leber, Niere, Hoden, Embryo, Jensensarkom) nicht ein. Hiernach muß eine verschiedene Reaktionsfähigkeit oder Bindung zwischen dem Schwermetall des Atmungsferments u. der von TODA untersuchten Modelle gegenüber I angenommen werden. Eine andere Fe-Verb., die mit I u. HCN verschieden reagiert, ist Methämoglobin, dessen braunrote Farbe mit HCN in kirschrot umschlägt, mit I jedoch unverändert bleibt. Wie das Atmungsferment wird auch der Katalysator der Blackmanschen Rk. bei der Assimilation der Chlorella im Gegensatz zu HCN durch  $10^{-3}$ -n. I nicht geschädigt. Die anaerobe Gärung von Hefe- u. Tumorzellen bleibt durch  $10^{-3}$ -n. I ähnlich wie durch HCN unbeeinflusst. — Der Vf. bezeichnet die Koppelung zwischen Atmung u. Gärung durch eine chem. Rk., indem die Atmung auf die Gärung hemmend wirkt, als Pasteursche Rk. Da  $10^{-3}$ -n. I weder die Atmung noch die anaerobe Gärung beeinflusst, dagegen die aerobe Gärung (z. B. von Jensensarkomen) auf die Größe der anaeroben erhöht, liegt eine elektiv hemmende Wrkg. von I auf die Pasteursche Rk. vor. Der Quotient anaerobe Gärung — aerobe Gärung/Atmung wird in Ggw. von I also Null. I wirkt hier spezif. chem., nicht durch eine unspezif. Oberflächenwrkg. (Narkose), da das stärker adsorbierbare Valeronitril die Pasteursche Rk. nicht unterbricht. Diese Rk. ist als Schwermetallkatalyse anzusehen. Da das Atmungsferment gegen freie HCN empfindlicher ist als der Katalysator der Pasteurschen Rk., können mit HCN diese Wrkgg. nicht wie mit I erzielt werden. (Biochem. Ztschr. 172. 432—41. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOH.

**B. v. Fenyvessy**, *Über die Bedeutung des Stoffwechsels der Parasiten für das Wirtstier bei der Trypanosomeninfektion*. Bei Infektion von Ratten mit Trypanosomen

steigt der respirat. Stoffwechsel derselben in Parallele zur Trypanosomenzahl im Blut, gleichzeitig sinkt der Blutzuckerspiegel, beides Ausdruck für den Stoffverbrauch der Trypanosomen. Nach Heilung mit Germanin gehen mit dem Verschwinden der Trypanosomen die Erscheinungen zurück. (Biochem. Ztschr. 173. 289—97. Pécs, Hygicn. Institut.) MEIER.

**J. P. Hoet** und **Phyllis M. Tookey Kerridge**, *Beobachtungen an den Muskeln normaler und sich schälender Crustaceen*. Die Feststellung von CLAUDE BERNARD, daß Glykogen im Crustaceenmuskel nur während des Schalenwechsels zu finden sei, wird widerlegt. Bei den weichschaligen Arten ist der Glykogengehalt geringer als bei den hartschaligen. Parallel mit diesem geringeren Glykogengehalte geht ein frühes Eintreten der Totenstarre u. alkal. Rk., während bei dem höheren Glykogengehalt der hartschaligen Arten der  $p_H$  des Muskels 20 Stdn. nach der Tötung des Tieres nach der sauren Seite hin verschoben ist. (Proc. Royal Soc. London Serie B 100. 116 bis 119.) GESENIUS.

**R. Delas** und **L. C. Soula**, *Die Art der Sparteinwirkung*. (Vgl. S. 1069.) Spartein fördert vor allem den Tonus des Herzmuskels, wirkt also auf das Sarkoplasma, nicht auf die Muskelfibrillen. Vff. befürworten seine Anwendung bei Tachykardien u. ähnlichen Herzstörungen. (Presse méd. 33. 1685—86. 1925; Ber. ges. Physiol. 35. 367. Ref. HESSE.) SPIEGEL.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**N. Fujita** und **M. Shiroma**, *Über die chinesische Droge „Tu-tschung“*. Genannte Droge ist die Rinde von *Eucommia ulmoides Oliv.* u. dadurch ausgezeichnet, daß sie beim Brechen u. Auseinanderziehen der Stücke eine seidengänzende, fadenförmige Wachausscheidung gibt. Da in Japan unter demselben Namen die ebenfalls fadenziehende Rinde von *Euvonymus japonicus Thunb.* bzw. *var. radicans Miq.* verkauft wird, haben Vff. beide Sorten histolog. untersucht u. völlige Verschiedenheit festgestellt. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 531. 38.) LINDENBAUM.

**E. Merck**, Darmstadt, *Darstellung eines kolloidalen, in Wasser löslichen Wismutes für Injektionszwecke*, dad. gek., daß man eine alkal. Bi-Lsg. unter Ausschluß der Luft in Ggw. von Schutzkolloiden u. unter Vermeidung hoher Temp. mit  $Na_2S_2O_4$ -Lsg. reduziert, das Kolloid durch A. oder ähnliche Fällungsmittel ausfällt u. vorsichtig trocknet. — Man löst z. B. K-Na-Tartrat in W. u. NaOH u. gibt allmählich unter Erwärmen bas.  $Bi(NO_3)_3$  hinzu. Zu der mit W. verd. Lsg. gibt man eine 9%ig. Gummilsg., NaOH u. eine wss.  $Na_2S_2O_4$ -Lsg. Nach 1-std. Schütteln in verschlossener Flasche erhält man ein tagelang an der Luft haltbares Sol. Zur Überführung in die Gelform versetzt man die Lsg. mit 87%ig. A., wäscht mit 58%ig. A. viermal aus u. streicht zum Trocknen auf Glasplatten. Das in W. l. Gel enthält ca. 40% Bi u. 44% organ. Stoffe. Das Prod. übt bei Injektionen keine Ätzwirkg. auf lebendes Gewebe aus. (D. R. P. 427 669 Kl. 30h vom 27/10. 1922, ausg. 14/4. 1926.) SCHOTTL.

**Knoll & Co. Chemische Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung einer basischen Trijodphenol-Wismutverbindung*, die auf zwei Trijodphenolgruppen drei Atome Bi in Oxyd- bzw. Hydroxydform enthält, dad. gek., daß man eine alkal. Trijodphenollsg. mit der berechneten Menge einer sauren  $Bi(NO_3)_3$ -Lsg. versetzt, wobei zweckmäßig das Reaktionsgemisch zunächst alkal. bleibt u. danach angesäuert wird. — Das bas. Trijodphenolwismut der Zus.  $(C_6H_2J_3O)_2 \cdot Bi_2O_3 \cdot (OH)_3$ , ein gelbes lockeres Pulver, findet, zur Geruchsverbesserung mit etwas *Heliotropin* versetzt, bei der Behandlung luet. Geschwüre aller Art, von Unterschenkelgeschwüren, Furunkulose, Blasenleiden, Flechten, Ekzemen u. eiternden, schlecht heilenden jauchigen Wunden therapeut. Ver-

wendung, wobei es den Heilungsvorgang günstig beeinflusst. (D. R. P. 430 684 Kl. 12q vom 29/5. 1925, ausg. 21/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**H. A. Metz Laboratories, Inc.**, New York, übert. von: **Gustave P. Metz**, Brooklyn, New York, V. St. A., *Herstellung einer Harnstoffdoppelverbindung*. Man schm. krystallin.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit Harnstoff in verschiedenem Molekularverhältnis zusammen. — Es können 1, 2, 3 oder 4 Moll. Harnstoff mit 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vereinigt werden. Für die therapeut. Verwendung eignet sich besonders die *Doppelverb.* aus 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  u. 4 Moll. *Harnstoff*. Die Schmelzprodd. enthalten sämtlich Krystall- $\text{H}_2\text{O}$ . Die bei Temp. bis zu  $120^\circ$  bewirkte Schmelze kann auch in  $95\%$ ig. A. gegossen werden. Beim Abkühlen scheidet sich die Doppelverb. in krystallin. Flocken ab. Die nur geringe Toxizität aufweisenden Prodd. geben sterile, beständige, zu intravenösen Injektionen geeignete wss. Lsgg. Diese finden bei *As-Dermatitis* u. bei *Hg-* u. *Pb-Vergiftungen* therapeut. Verwendung. Die Harnstoffkomponente bewirkt gleichzeitig Diurese, wodurch die Metalle schneller aus dem Organismus entfernt werden. (A. P. 1 583 002 vom 6/11. 1925, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Winthrop Chemical Company, Inc.**, New York, V. St. A., übert. von: **Walter Kropp** und **Wilhelm Schranz**, Elberfeld, und **Werner Schulemann**, Vohwinkel, *Anthelminticum*, bestehend aus einem Gemisch von 50—75 Teilen o- u. 50—25 Teilen *p-Benzylphenol*. — Das anthelmint. Wrkg. aufweisende *o-Benzylphenol* wird zweckmäßig im Gemisch mit *p-Benzylphenol* oder anderen Stoffen verabreicht, um es in fl. Zustand zu bringen. Es übt keine Reizwrkg. auf die Schleimhäute aus. Die Dosis für Menschen beträgt 1—2 g, diejenige für Schafe 1 g. (A. P. 1 587 077 vom 1/2. 1924, ausg. 1/6. 1926. D. Prior. 9/2. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Radebeul-Dresden (Erfinder: **Hans Schmidt**, Radebeul-Oberlöbnitz), *Herstellung von Triacetylaminotriphenylstibin*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 389151 ein *Acetylaminophenylstibinoxyd* mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhitzt. — Die Prodd. finden unmittelbar oder nach weiterer Umwandlung, wie Abspaltung der  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe oder Oxydation des Sb-Restes *therapeut.* Verwendung (hierzu vgl. auch SCHMIDT, LIEBIGS Ann. 429. 123; C. 1923. III. 37). (D. R. P. 431 202 Kl. 12o vom 3/1. 1922, ausg. 7/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 389151; C. 1924. II. 759.) SCHOTTLÄNDER.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.** (Erfinder: **Eduard Spröngerts**), Biebrich a. Rh., *Darstellung von Carbaminsäureestern*, dad. gek., daß man Chloralalkoholate nach dem üblichen Verf. in ihre Carbaminsäureester überführt. — Die *Chloralalkoholate* werden z. B. mit *Phosgen* in Ggw. von Dimethylanilin oder Chinolin zu den *Chloralalkoholatkohlen-säurechloriden* kondensiert u. diese dann mit  $\text{NH}_3$  oder organ. Basen, wie *Anilin*, zu den *Carbaminsäureestern* umgesetzt, — oder man gelangt, bei Verwendung von Alkyl- oder Arylkohlensäurechloriden, über die *gemischten Carbonate* durch Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  ebenfalls zu ihnen. *Carbaminsäureester* des *Chloraläthylalkoholats*, Krystalle, F.  $109^\circ$ , ll. in allen organ. Lösungsmm. außer Bzn., swl. in W. — *Phenylcarbaminsäureester* des *Chloraläthylalkoholats*, Nadelchen, F.  $78^\circ$ , ll. in den meisten organ. Lösungsmm. — *p-Äthoxyphenylcarbaminsäureester* des *Chloraläthylalkoholats*, aus *p-Phenetidin* u. dem *Chlorocarbonat* des *Chloraläthylalkoholats* erhalten, F.  $88^\circ$ , l. in den meisten organ. Lösungsmm. — Der *Carbaminsäureester* des *Chloraläthylcarbonats* entsteht auch durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf den *gemischten Kohlensäureester* des *Phenols* u. *Chloraläthylalkoholats*, der seinerseits aus *Phenolchlorocarbonat* u. *Chloraläthylalkoholat* gewonnen werden kann, unter Abspaltung von *Phenol*. — *Carbaminsäureester* des *Chloralmethylalkoholats*, F.  $121^\circ$ . — *Carbaminsäureester* des *Chloralpropylalkoholats*, F.  $85^\circ$ . — *Carbaminsäureester* des *Chloralallylalkoholats*, F.  $64^\circ$ . — Der *Carbaminsäureester* des *Chloral-iso-amylalkoholats*, Krystalle, F.  $70$ — $72^\circ$ , ist in allen organ. Lösungsmm. ll., wl. in W. Die gute *hypnot.* u. keinerlei störende Nebenwrkg. zeigenden Prodd., deren schlafherzuegende



u. tox. Dosen sehr stark auseinanderliegen, finden als *Schlafmittel* therapeut. Verwendung. (D. R. P. 430 732 Kl. 12o vom 9/6. 1923, ausg. 19/6. 1926.) SCHOTTL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Hahl**, Elberfeld), *Darstellung von in Wasser löslichen, komplexen Antimonverbindungen der Chinolinreihe*, dad. gek., daß man auf die Alkali- oder Erdalkalisalze von 8-Oxychinolinsulfosäuren O<sub>2</sub>-Verbb. des Sb<sup>III</sup> einwirken läßt. — Z. B. wird eine wss. Lsg. des Na-Salzes der 8-Oxychinolin-5-sulfosaure mit Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zur fast völligen Lsg. des letzteren erhitzt, filtriert u. das Filtrat eingedampft. Die *Sb-Komplexverb.*, gelblichweißes, in W. mit gelber Farbe u. fast neutraler Rk. l. Pulver. Aus der wss. Lsg. wird durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S orangerotes Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ausgefällt. — Erhitzt man eine neutrale wss. Lsg. der 8-Oxychinolindisulfosaure (vgl. Journ. f. prakt. Ch. N. F. 41. 40 [1890]) einige Zeit mit Sb(OH)<sub>3</sub> im Überschuß, filtriert u. tropft das klare Filtrat in A., so fällt die *Sb-Komplexverb.*, gelbes in W. mit schwach saurer Rk. l. Pulver, aus. Sie enthält ca. 9% Sb. Aus der wss. Lsg. fällt Alkalisulfid orangerotes Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Die Prodd. finden *therapeut.* Verwendung. Ihre wss. Lsgg. sind ohne Reizwrlg. (D. R. P. 430 883 Kl. 12p vom 29/11. 1924, ausg. 23/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Felix Korsanke**, Frankfurt a. O., *Herstellung eines gegen Hundestaupe wirksamen Heil- und Schutzserums*, 1. dad. gek., daß man das Virus der Hundestaupe durch Symbiose mit Rotlaufbazillen u. mit Krankheitserregern aus der Gruppe der hämorrhag. Septicämie, u. zwar am besten mit Geflügelcholeraabazillen, auf geeignetem Nährboden züchtet u. mit den Mischkulturen Pferde oder Maultiere zum Zweck der Serumgewinnung immunisiert. — 2. dad. gek., daß man die Pferde oder Maultiere mit den Filtraten der üppig entwickelten Mischkulturen behandelt. — 3. dad. gek., daß man das Staupevirus in Symbiose mit Schweinerotlaufbazillen einerseits u. mit Erregern der hämorrhag. Septicämie andererseits getrennt züchtet, darauf getrennt die Kulturen oder ihre Filtrate verschiedenen Tieren injiziert u. die so gewonnenen Sera mischt. — Fl. Nährböden aus Fleischbouillon, Pepton u. anorgan. Salzen werden z. B. mit Rotlaufbazillen u. gleichzeitig mit Geflügelcholeraabazillen beschickt u. 2—3 Tage der Bruttemp. ausgesetzt. Nachdem diese Kulturen angegangen sind, wird auf sie eine kleine Menge aus dem Nasensekret frisch staupekranker Hunde entnommenen Hundestaupevirus steril aufgeimpft, die Mischkulturen zur weiteren Vermehrung des Staupevirus noch 2 Tage bei Bruttemp. gehalten u. alsdann die Mischkulturen oder ihre Filtrate unmittelbar zur Immunisierung von Pferden oder Maultieren verwendet. (D. R. P. 430 446 Kl. 30h vom 7/8. 1924, ausg. 16/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**James A. Wade**, Detroit, Michigan, V. St. A., *Kosmetisches Mittel*, bestehend aus einem Gemisch von Paraffinöl, wasserhaltigem Wollfett, Ceresin, Milchsäure, Borsäure, Ricinusöl u. Alaun. — Die pastenförmige M. dient zur *Hautpflege*, insbesondere zur Entfernung von Mitessern. (A. P. 1 588 826 vom 10/5. 1923, ausg. 15/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Paul W. Kruger**, Boyett, Mississippi, V. St. A., *Herstellung eines antiseptisch wirkenden Zahnzements*. Man mischt Kaolin mit einer wss. Lsg. von MgCl<sub>2</sub> oder diesem u. Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, verdampft zur Trockne, calciniert u. vermahlt den MgO-Zement zu einem feinen Pulver. Dieses wird mit Eugenol oder Guajacol als „Fl.“ angerührt u. dient dann zum Füllen der Zähne. (A. P. 1 584 560 vom 19/6. 1924, ausg. 11/5. 1926.) SCH.

**Mike Kulicky**, Kenosha, Wisconsin, *Haarpflegemittel*, bestehend aus ausgelassenem Speck, Schweineschmalz, A., gepulverter Fliederblüte u. einem Duftstoff. — Das Ganze wird zu einer Pomade verarbeitet. (A. P. 1 590 100 vom 24/3. 1925, ausg. 22/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, übert. von: **Hans Langer**, Berlin-Charlottenburg, *Harndesinficientia*. Kurzes Ref. nach Oe. P. 100727; C. 1926. I. 729. Nachzutragen ist folgendes: Wirksame Harndesinficientia

werden auch durch Mischen von Hexamethylentetramin oder dessen Salzen mit den Halogenhydraten anderer Aminosäuren als Betain, wie *Glykokoll*, *Alanin* oder deren *Estern* erhalten. Die Gemische wirken hierbei wie ein solches aus  $C_6H_{12}N_4$  u. HCl, u. zwar ist die Desinfektionswrkg. wesentlich stärker als die des  $C_6H_{12}N_4$  allein. Man mischt z. B. gleiche Teile  $C_6H_{12}N_4$  u. *Alaninchlorhydrat*, — bzw. 1 Teil  $C_6H_{12}N_4$  u. 3 Teile *Betainbromhydrat*, — bzw. 1 Teil  $C_6H_{12}N_4$ , 3 Teile *Milchzucker* u. 8 Teile *Betainchlorhydrat*, — bzw. 1 Teil *Hexamethylentetramtriborat* mit 2 Teilen *Betainchlorhydrat*, — bzw. 1 Teil *sulfosalicylsaures*  $C_6H_{12}N_4$  mit 2 Teilen *Betainchlorhydrat*. Die trockenen pulverförmigen Gemische sind unzers. haltbar u. können auch zu Tabletten gepreßt werden. (A. P. 1 588 753 vom 17/6. 1924, ausg. 15/6. 1926. D. Prior. 20/10. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Hugh Griffiths**, *Das Rechnen mit verschiedenen Maßeinheiten nach Stroud*. Die vom Vf. angegebene Rechnungsart beruht darauf, daß man das Verhältnis verschiedener Maßeinheiten z. B. cbm:Stunde als Bruch ausschreibt: ( $m^3$ /Stunde). (Chem. Apparatur 13. 138. London.)

NEIDHARDT.

**P. Abelmann**, *Über einen neuen Laboratoriumsapparat für Reihenfiltrationen im Vakuum*. Dieser zweckmäßige App. besteht aus einer Luftpumpe, einem Windkessel u. einem Verteilerrohr mit mehreren Anschlüssen. (Collegium 1926. 275—76.)

**Brunolf Brukner**, *Untersuchungen an Ultrafeinfiltern*. Es werden die für die Filtration zur Trennung von Kolloiden geeigneten *Ultrafeinfilter* weitgehend nach Einrichtung u. Wirksamkeit unter Berücksichtigung theoret. u. prakt. Gesichtspunkte erörtert. Weiterhin wurde die Einw. von Elektrolyten u. des Druckes auf die Filter geprüft u. die Filtration von kolloiden u. von kristalloiden Lsgg. verfolgt. Die Ergebnisse der Unterss. werden am Schlusse kurz zusammengefaßt; dazu ist das Original nachzulesen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 419—48.)

RÜHLE.

**C. Söilscher**, *Destillationsaufsatz*. Es wird ein Destillationsaufsatz beschrieben, der sich besonders für das Abdestillieren von Extraktionsmitteln in der Nahrungsmittelanalyse eignet. In den Hals eines gewöhnlichen, z. B. bei der Best. von Fetten benützten Kolbens ist ein Glasaufsatz eingeschliffen, der mit Thermometerstützen u. einem Destillationsrohr nach REITMAIR zur Verlutung des Übersteigens der Fl. versehen ist. Korkverschlüsse werden bei dieser Anordnung vermieden. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 110.)

WURSTER.

**J. Duclaux und J. Errera**, *Laboratoriumsmitteilung. Einige Bemerkungen über Viscositätsmessungen bei reinen Flüssigkeiten*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 198—203. — C. 1926. I. 173. 2814.)

LINDENBAUM.

**S. Ganapati Subramanyam**, *Das tönende Rad und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt eine Modifikation von Lord RAYLEIGH'S Stroboskop. Methode der Geschwindigkeitsmessung von Kräuselwellen an der Oberfläche von Fl. Eine einzelne, elektromagnet. betätigte Stimmgabel erzeugt einerseits derartige Wellen u. steuert andererseits mit Hilfe eines Rayleigh'schen Synchronmotors eine Stroboskopscheibe, die obensoviel Schlitze hat, als Zähne an der Armatur des Motors vorhanden sind. Bei Betrachtung der Fl.-Oberfläche durch diese Scheibe erscheinen die Kräuselwellen stationär, so daß ihre Wellenlänge leicht zu messen ist. Vf. gibt einen Vers. an, aus dem sich ein Wert von 73,7 dyn/cm für die *Oberflächenspannung* von W. bei 30° ergibt. (Physical Review [2] 27. 632—33. Rajamundry, S.-Indien.)

**Paul E. Klopsteg**, *Oberflächenspannungsmessung nach der Ringmethode*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von MAC DOUGALL (Science 62. 290; C. 1926. I. 730) bzgl. der Genauigkeit der Ringmethode zur Messung der *Oberflächenspannung*. Bei richtiger Ausführung liefert die Methode exakte Resultate. (Science 63. 599—600. Central Scientific Co.)

JOSEPHY.

**Walther Barth**, *Studien zur Interferometrie*. I. u. II. Mitt. I. Über das Zeiss-Löwische Flüssigkeitsinterferometer. Vf. gibt eine genaue Anweisung für den Gebrauch des Instruments. Die Prinzipien der Einstellung u. der Eichung werden eingehend erörtert.

II. Die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen. Mit dem Interferometer lassen sich Konz. von 0,001 Mol/l mit großer Genauigkeit messen. Die Eichkurven verschiedener Stoffe weichen voneinander ab; während sie z. B. für  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  u.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gerade Linien sind, sind sie bei  $\text{KCl}$  u.  $\text{MgSO}_4$  in der Nähe des Nullpunktes konkav nach der Achse der Konz. gekrümmt. Der Grund für das abweichende Verh. liegt wahrscheinlich in der Elektrolyt- bzw. Nichtelektrolytnatur der gel. Stoffe. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 145—58. 158—66.) KELLERMANN.

**Karl Schaum und Walther Barth**, *Studien zur Interferometrie*. III. Die Verfolgung des Verlaufs chemischer Reaktionen mit dem Zeiss-Löwischen Flüssigkeitsinterferometer. (II. vgl. vorst. Ref.) Der Verlauf chem. Rkk. läßt sich insofern mit dem Interferometer verfolgen, als man in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes an Stelle der Konz. die Größe des reduzierten Skalenwertes einführt. Aus der Änderung dieses Wertes kann man auf die Ordnung der betreffenden Rk. schließen. Die Unters. der Umlagerung von Nitroäthan u. der Verseifung von Methylacetat durch  $\text{NaOH}$  liefert den Beweis für die Brauchbarkeit der Methode. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 166—71.) KELLERMANN.

**Donald Statler Villars**, *Die Durchlässigkeit des Oldenbergschen Chlorfilters für  $\lambda$  2537*. Vf. mißt die Absorption zwischen 2232 u. 5461 Å des Filters von OLDENBERG (Ztschr. f. Physik **29**. 328; C. **1925**. I. 616), nach der Methode der photograph. Photometrie. Das Filter besteht aus Chlor bei einem Druck von 6,5 at. Die Werte der Durchlässigkeit für die verschiedenen Wellenlängen sind tabellar. zusammengestellt u. werden mit denen des Filters von PESKOW (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **18**. 235; C. **1919**. III. 307) verglichen. Das Filter von PESKOW ist für die Linie  $\lambda$  2537 besser monochromat. als das von OLDENBERG. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1874—76. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) JOS.

**B. Kurrelmeyer**, *Der Gebrauch von Bögen und anderen veränderlichen Lichtquellen in der photoelektrischen Photometrie*. (Science. **63** 640—41. — C. **1926**. II. 268.) JOS.

**E. R. Trotman**, *Wasserstoffionenkonzentration und ihre Anwendung in der Textilindustrie*. Nach einer ausführlichen Erklärung des Begriffs der  $[\text{H}^+]$  beschreibt Vf. die colorimetr., elektrometr. u. elektrometr. Titrationsmethode zur Best. des  $\text{pH}$  u. die Anwendung derselben zur Best. der Acidität u. Alkalität von *Textilwaren u. Farbstofflsg.* (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 208—10.) BRAUNS.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Sunao Ato und Isaburo Wada**, *Trennung der Alkalimetalle*. Die Trennung des  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  u.  $\text{Cs}$  vom  $\text{Na}$  u.  $\text{Li}$  erfolgt mittels Fällung der mit  $\text{HCl}$  angesäuerten Lsg. der Chloride durch  $\text{HClO}_4$ . In das Filtrat leitet man trocknen  $\text{HCl}$ , löst die gefällten Chloride vom  $\text{Na}$  u.  $\text{Li}$  in wenig  $\text{W}$ ., macht mit  $\text{KOH}$  schwach alkal. u. fällt das  $\text{Na}$  durch  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ . Das Filtrat enthält das  $\text{Li}$  u. daneben kleine Mengen  $\text{Rb}$  u.  $\text{Cs}$  (als Perchlorate). Man verdampft zur Trockne, glüht, löst in konz.  $\text{HCl}$  u. versetzt mit der Lsg. von  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , die man erhält, indem man  $\text{SnCl}_4$  zu konz.  $\text{HCl}$  so lange zusetzt, bis ein  $\text{Nd}$ . entsteht. Ein weißer kristallin.  $\text{Nd}$ . zeigt die Ggw. von  $\text{Rb}$  oder  $\text{Cs}$  an. Das Filtrat wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  vom  $\text{Sn}$  befreit, das  $\text{Li}$  durch die Flammenrk. nachgewiesen u. durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei Ggw. von  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt. Der durch  $\text{HClO}_4$  erhaltene  $\text{Nd}$ . wird getrocknet u. geglüht, um die Perchlorate in Chloride umzuwandeln, deren wss. Lsg. man mit konz.  $\text{HCl}$  behandelt, wodurch  $\text{KCl}$  ausgefällt wird. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft u. der Rückstand mit dem Gemisch von je 2 ccm konz.  $\text{HCl}$  u. absol.  $\text{A}$ . behandelt, wodurch ein weiterer Anteil  $\text{KCl}$  zurückbleibt, u. nunmehr mit

H<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> versetzt, wodurch Rb u. Cs ausfallen. In dem durch H<sub>2</sub>S vom Sn befreiten Filtrat wird endlich das K vollständig durch Na<sub>2</sub>Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> gefällt. Der das Rb u. Cs enthaltende Nd. wird in HCl gel., die Lsg. durch H<sub>2</sub>S vom Sn befreit, das Filtrat zur Trockne verdampft, mit konz. HNO<sub>3</sub> u. dann mit Oxalsäure behandelt, wodurch man zunächst Nitrate u. dann beim Glühen Carbonate erhält, die man in HCl löst. In der Lsg. wird das Cs durch das „SbCl<sub>3</sub>-Reagens“ (durch Einleiten von HCl in konz. Salzsäure erhalten, die mit soviel SbCl<sub>3</sub> in Berührung ist, daß auch beim Sättigen mit dem Gas keine vollständige Lsg. eintritt) als gelblichweißes Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> gefällt. In dem durch H<sub>2</sub>S vom Sb befreiten Filtrat von diesem Nd. kann man endlich mit der gesätt. Lsg. von NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> das Rb fallen. Wegen der zahlreichen Einzelheiten muß auf die Abhandlung verwiesen werden. (Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 263—93. Tokyo, Inst. f. physikal. u. chem. Unterrs.) BÖTTGER.

**Bonnard und Dandurand**, *Analyse des Handelsmagnesiums*. (Vgl. GUÉRIN, Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 34; C. 1926. I. 2608.) Vff. weisen auf die Teilnahme des Laboratoire de chimie de la Section technique d'Artillerie (Revue d'Artillerie, 15/5. 1925) an den Standardisationsarbeiten hin u. nehmen für DANDURAND die Priorität der Best. des Cl durch elektrolyt. Abscheidung äquivalenten Ag in Anspruch. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 197—98. Paris.) JUNG.

**Cochrane Corporation**, Philadelphia, übert. von: **Russell S. McNeil**, Philadelphia, *Anzeigen chemischer Reaktionen*. Man läßt die Indicatorfl. durch einen Kanal hindurchströmen u. bringt die zu untersuchende Fl. in den Flüssigkeitsstrom. (A. P. 1587782 vom 3/1. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Wilhelm Stollenwerk**, *Über Widerstandsfähigkeit von Filtersteinen gegen Phosphor- und Schwefelsäure*. Es werden eine Reihe von Filtersteinen auf ihre Gewichtsabnahme bei Einw. von kochender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> untersucht u. die Ergebnisse in Form von Tabellen mitgeteilt. (Chem. Apparatur 13. Korrosion u. Metallschutz 1. 9—10. Pflanzenernährungsinst. d. landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.) NEIDHARDT.

**H. Froitzheim**, *Die Elektro-Gasreinigung im Großbetriebe*. Beschreibung der auf der Dortmunder Union von den Siemens-Schuckert-Werken errichteten Senkrecht-Elektrofilter-Anlage für Großvers., die als ein für den Hochofenbetrieb durchaus betriebsicheres Gasreinigungsverf. angesprochen wird. Wirtschaftlich bietet es den bisherigen Naß- u. Trockenreinigungsverf. gegenüber Vorteile, sowohl bzgl. der Anlage, wie der Betriebskosten. (Stahl u. Eisen 46. 941—48. Dortmund.) BÖRNSTEIN.

**K. Thormann**, *Die Druckverdampfung*. Vf. erörtert die Vorteile der Druckverdampfung. (Chem.-Ztg. 50. 536—37.) JUNG.

**Westinghouse Lamp Co.**, Pennsylvanien, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A. *Herstellung feuerfester Erzeugnisse*. 9 Teile bei 1700—1900° geglühtes ThO<sub>2</sub>, 1 Teil ZrO<sub>2</sub>, 1 Teil ThF<sub>2</sub>·2KF, ZrF<sub>2</sub>·2KF, Kryolith o. dgl. u. 0,5 Teile H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder einer anderen geeigneten Säure werden gemischt u. feucht vermahlen, mit der gleichen Menge feinst gepulvertem, geglühtem ThO<sub>2</sub> versetzt, diese Mischung mit W. zum Brei verrührt, geformt, getrocknet u. gebrannt. (A. P. 1585779 vom 8/3. 1922, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

**Anson G. Betts**, Kinderhook, V. St. A., *Herstellung feuerfester Gegenstände*. Eisenhaltige Rohstoffe zur Herst. feuerfester Gegenstände, wie eisenhaltiger Ton, Zirkonerde, Carborundum, werden anstatt mit W. mit einer Lsg. von ZnCl<sub>2</sub> oder besser

bas.  $\text{AlCl}_3$  zum Brei verrührt u. gebrannt, zweckmäßig unter Beschränkung des Luftzutrittes. Dabei verflüchtigt sich das Fe in Form von  $\text{FeCl}_3$  u. es werden dichtere u. feuerfestere Erzeugnisse gewonnen, als wenn zum Anmachen W. verwendet wird. (A. PP. 1 585 826 vom 3/3. 1923 u. 1 585 827 vom 12/3. 1923, ausg. 25/5. 1926.) KÜ.

**Albert Marx**, Paris, *Verfahren zur Trennung von aus Flüssigkeiten oder Gasen und festen oder flüssigen Stoffen bestehenden Gemischen*, insbesondere Suspensionen u. Emulsionen, mittels Schleuderkraft unter gleichzeitiger Anwendung des elektr. Stromes, 1. dad. gek., daß die Gemische während des Ausschleuderns in an sich bekannter Weise in dünne Schichten zerlegt werden. — 2. Schleudertrommel mit mehreren Tellereinsätzen, dad. gek., daß ein jeder Tellereinsatz aus zwei übereinander angeordneten, mit elektr. isolierenden Zwischenlagen versehenen Metallflächen besteht, von denen die eine mit der Trommelwand, die andere aber mit einer gegen die Trommelwand elektr. isolierten, gleichachsigen Einsatzhülse in Verb. steht, wobei die Wand u. die Hülse an die Pole einer elektr. Stromquelle angeschlossen sind. (D. R. P. 431 252 Kl. 12e vom 11/7. 1923, ausg. 1/7. 1926. F. Priorr. 3/8. 1922 u. 12/6. 1923.) KAUSCH.

**Heinrich F. J. Nolze**, Kaiserslautern, *Wellenförmiges Gasfilter aus Tuch*, dad. gek., daß es zwischen zwei aus je einem wellenförmig profilierten unteren Teil u. einem ebenfalls wellenförmig profilierten oberen Teil bestehenden Haltungen derart angeordnet ist, daß seine Seitenkanten zwischen den beiden Teilen jeder Haltung eingeklemmt sind. (D. R. P. 431 215 Kl. 12e vom 31/5. 1923, ausg. 1/7. 1926.) KAUSCH.

**Säureschutz Gesellschaft m. b. H.**, Altglienicke b. Berlin, *Herstellung chemikalienbeständiger Filtertücher bezw. Filze* nach D. R. P. 421 512, dad. gek., daß bei der in bekannter Weise ausgeführten Verfilzung der Fasern das Bindemittel gemäß dem Hauptpatent in fester, aber noch l. oder schmelzbarer Form hinzugesetzt u. durch Behandlung mit unzureichenden Mengen Lösungsm. oder durch Hitzewrkg. mit dem Faserfilze verkittet wird. (D. R. P. 431 306 Kl. 12d vom 17/4. 1924, ausg. 3/7. 1926. Zusatz zu D. R. P. 421 512; C. 1926. I. 997.) KAUSCH.

**William H. Hoodless**, Philadelphia, *Filtriermaterial*. Man stellt ein inniges Gemisch von trockner Kieselgur u. trockenem Sägemehl her u. unterwirft das trockene Gemisch in einer geschlossenen Retorte solange der Einw. von Hitze, bis ein brennbarer Dampf entsteht. Dann erhitzt man weiter, bis keine Dämpfe mehr abgegeben werden. (A. P. 1 589 531 vom 10/3. 1921, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

**William H. Hoodless**, Philadelphia, *Entfärbungs- und Filtriermaterial*. Man überzieht Kieselgurteilchen mit durch Hitze zers. Melasse. (A. P. 1 589 532 vom 10/3. 1921, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

**Hugo Putsch**, Wellinghofen, *Absatzbecken mit Filterung des abziehenden Wassers durch auf der Sohle und an den Wänden des Beckens angeordnete Filterschichten*. Die festen Wände des Beckens sind mit aufrechten, nach den Filterwänden sich öffnenden, durch Siebbleche o. dgl. abschließbaren Abflußkanälen für das durch die Filterwände tretende W. versehen, welche unten in bekannter Weise durch Verbindungskanäle mit einem längs durchlaufenden Hauptkanal verbunden sind. — Die Einrichtung soll insbesondere zum Klären von W. in der Kohlenaufbereitung dienen. (D. R. P. 429 688 Kl. 85c vom 28/9. 1924, ausg. 2/6. 1926.) OELKER.

**E. Widekind & Co.**, Düsseldorf, *Rotierender Gaswascher mit verfeinertem Einbau*, dad. gek., daß zwischen je zwei der üblichen groben Schlagbolzen aus Winkel- oder Rundisen ein oder mehrere Systeme feiner Drähte so angeordnet sind, daß sie den Gasstrom in gleicher Weise oder in gleicher Richtung wie die groben Stäbe zerschneiden. — Durch die feinen Drähte erfolgt die Zerstäubung der Einspritzfl. (D. R. P. 430 270 Kl. 26d vom 5/7. 1924, ausg. 14/6. 1926.) OELKER.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Moritz Schenkel**, **Hans Mayer**, Charlottenburg, und **Carl Hahn**, Berlin-Siemensstadt), *Verfahren und Einrichtung zum Abscheiden von Schwebekörnern aus Gasen oder isolierenden*

*Flüssigkeiten durch elektrische Felder*, 1. dad. gek., daß die Schwebekörper elektr. neutral oder fast neutral zwischen ein aus zwei ungleichpoligen leitenden Elektroden gebildetes inhomogenes Feld gelangen u. diese Elektroden von einer äußeren Stromquelle mit Elektrizität so geringer Spannung geladen werden, daß keine Koronawrk. oder Ausströmung zwischen ihnen stattfindet. — 2. gek. durch die Verwendung von Wechsellspannung zur Ladung der Elektroden. — 3. dad. gek., daß durch Einleitung von Wasserdampf die räumliche Ausdehnung oder die Dielektrizitätskonstante der Schwebeteilchen vergrößert wird. — 4. Einrichtung dad. gek., daß der Radius der stabförmigen Elektrode u. der Elektrodenabstand in einem Verhältnis zwischen 0,5:1 bis 1,1 zueinander stehen. — 5. dad. gek., daß zwischen den aus Wellblech mit zweckmäßig unsymmetr. Wellen bestehenden äußeren Elektroden die zylinderförmigen Innenelektroden angeordnet sind. — 6. dad. gek., daß die Wellen der äußeren Elektroden so gegeneinander versetzt sind, daß beide Seiten als Elektroden benutzt werden können. — 7. dad. gek., daß die aus Stäben von kreisförmigem oder ellipt. Querschnitt bestehenden Niederschlagselektroden zwischen plattenförmigen Gegenelektroden angeordnet sind. (D. R. P. 431 216 Kl. 12e vom 2/6. 1922, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

**Hans Wunderlich**, Berlin, *Ölabscheider für Druckgase*, dad. gek., daß derselbe aus mehreren ineinander angeordneten, in einem mit unterer Austrittsöffnung versehenen Gehäuse befindlichen Sieben aus Stoff oder Metallgewebe besteht, die im Innern Schraubenfedern besitzen, an denen das von den Sieben aufgefangene Öl entlangfließt. — 2. dad. gek., daß die Siebe oder Filter mittels Schelle oder Klemmringes oder — bei Anwendung von Drahtgewebe — mittels Lötung am Einsatzstück so befestigt sind, daß die Schraubenfedern sie sowohl in radialer wie in achsialer Richtung gespannt halten. — 3. dad. gek., daß die Siebe an ihrem unteren Ende an eine siebartig durchlochte Abflußröhre angeschlossen sind, durch die das niedergeschlagene Öl ständig abläuft. (D. R. P. 431 352 Kl. 12e vom 5/8. 1924, ausg. 7/7. 1926.) KAUSCH.

**U. S. I. Contracting Co.**, Philadelphia, übert. von: **Walter H. Fulweiler**, Wallingford, Pennsylvan., *Gasreinigung*. Das Gas wird mit einer verd. alkal. Lsg. gewaschen, die dann Alkalisulfhydrat enthaltende Lsg. mit Luft behandelt, deren Menge derart geregelt wird, daß der Liter der Fl. über 20 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  enthält. (A. P. 1 589 749 vom 27/2. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

**Richard Schilde**, Hersfeld, *Reihenlüfter für die Erzeugung der Umluftbewegung für Trockenräume*, dad. gek., daß die Schraubenlüfter mit ihren Einbauszellen in einer Reihe auf einer alle Schraubenlüfter gemeinsam antreibenden Welle sitzen, so daß sie die gesamte umzuwälzende Luftmenge auf langer Linie als geschlossenes Ganzes aus gemeinsamer Richtung ansaugen u. nach einer anderen, durch die Konstruktion der Lüfterzellen gegebenen gemeinsamen Richtung ebenso wieder ausstoßen. — Es wird hierdurch ermöglicht, einen Trockenraum mit den denkbar einfachsten Mitteln gleichmäßig u. orkanartig auf ganzer Länge zu belüften. (D. R. P. 430 464 Kl. 82a vom 20/5. 1924, ausg. 18/6. 1926.) OELKER.

**J. A. Topf & Söhne**, Erfurt, *Kanaltrockner aus fahrbaren und aneinanderstoßenden Trockenwagen*, dad. gek., daß die Trockenwagen zwischen eine feste, gleichzeitig zur Luftumleitung dienende Kammer u. eine fahrbare, Luftum- u. Ableitungen, Lüfter u. Lufterhitzer in sich vereinigende Vorr. gesetzt sind. (D. R. P. 430 465 Kl. 82a vom 1/7. 1924, ausg. 18/6. 1926.) OELKER.

**Wilhelm Wiegand Apparatebaugesellschaft m. b. H.**, Merseburg, *Extraktionsbehälter* mit am Boden angeordneter Entleerungsöffnung für die Auslaugerückstände, 1. dad. gek., daß oberhalb der Entleerungsöffnung ein Rohr zum Einleiten eines die Auflockerung u. ungehinderte Abführung der Rückstände bewirkenden, gas- oder dampfförmigen Druckmittels vorgesehen ist. — 2. dad. gek., daß das Rohr beweglich angeordnet u. zweckmäßig mit zu seiner Achse schräg oder senkrecht gerichteten,

gegebenenfalls auswechselbaren Düsen versehen ist. (D. R. P. 431 074 Kl. 12c vom 6/4. 1924, ausg. 3/7. 1926.) KAUSCH.

### III. Elektrotechnik.

**Rob. Nitzschmann**, *Graphische Darstellung der Beziehungen Stromausbeute, Badspannung und Energiebedarf in der technischen Elektrolyse*. Nomogramm mit der Darst. einiger elektrolyt. Prozesse. (Chem.-Ztg. 50. 525. Außg.) JUNG.

**John Bright Ferguson**, *Der elektrische Widerstand der feuerfesten Materialien*. Nach einer Besprechung der elektr. Eigenschaften von festem u. geschmolzenem Glas u. von Krystallen werden die eigentlich feuerfesten Materialien behandelt. Vom Porzellan, reinen u. handelsüblichen feuerfesten Materialien u. von Isolatoren werden die neuesten Unterss. zusammengestellt. (Canadian Chemistry Metallurgy 10. 131—36. Toronto. Univ.) WILKE.

**T. Kujirai, Y. Kobayashi und Y. Toriyama**, *Die Absorption von Feuchtigkeit durch faserige Isolierstoffe*. Vff. messen die Gewichtszunahme faseriger Isolierstoffe durch H<sub>2</sub>O-Aufnahme in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt zuweilen erst in Tagen. Verss. mit kontinuierlich verändertem Feuchtigkeitsgrad ergaben eine Hysteresisschleife zwischen den Adsorptionswerten bei steigender u. sinkender Feuchtigkeit. Die Ergebnisse lassen sich durch die Langmuirsche Adsorptionsformel darstellen. Für prakt. Zwecke wird ferner die erste rasch verlaufende H<sub>2</sub>O-Aufnahme durch die dabei auftretende Temp.-Erhöhung vergleichend gemessen. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 1. 79—93.) HEIM.

**Tsunetaro Kujirai und Takeo Akahira**, *Einfluß der Feuchtigkeit auf den elektrischen Widerstand von faserigen Isolationsstoffen*. Vff. messen den elektr. Widerstand faseriger Isolierstoffe in Abhängigkeit vom relativen Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft. Um zu reproduzierbaren Messungen zu gelangen, müssen folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. Der Temp.-Koeffizient des Widerstandes ist erheblich (etwa  $\frac{1}{2}$  Zehnerpotenz für 10°). Der Stromdurchgang hebt aber sehr rasch die Temp.; daher muß sofort nach Stromschluß abgelesen werden. 2. Der Widerstand ist von der angelegten Spannung abhängig. Oberhalb 200 Volt ändert er sich nur noch geringfügig. Daher werden die Messungen bei 300 Volt durchgeführt. 3. Es tritt ein Polarisierungseffekt auf; daher muß stets gleichpolig gemessen werden u. die Elektroden des Widerstandes müssen nach jeder Messung mehrere Tage kurz geschlossen bleiben. 4. Durch den elektroendosmot. Effekt tritt Wanderung der Feuchtigkeit in den Isolierstoffen ein, was ebenfalls schnelle Durchführung der Messung notwendig macht. 5. Der Hysteresiseffekt zwischen Befeuchtungs- u. Austrocknungskurve (vgl. vorst. Ref.!), also die Vorgeschichte der Feuchtigkeitsänderung, muß berücksichtigt werden. Die unter Beachtung vorstehender Punkte reproduzierbar durchgeführten Messungsreihen lassen sich durch folgende Formel darstellen:  $\log R = a - b \cdot h / (1 - c \cdot h^2)$ , worin  $R$  der durchschnittliche Widerstand in Ohm,  $h$  die relative Feuchtigkeit in Dezimalen ausgedrückt u.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  Materialkonstanten bedeuten; u. zwar stellt  $a$  den Logarithmus des Widerstandes bei der Feuchtigkeit = 0 dar,  $b$  drückt die Komponente des Effektes aus, die der Feuchtigkeit proportional läuft, u.  $c$  die mehr als proportionale. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 1. 95—124.) HEIMANN.

**B. Harry**, *Aus der Geschichte der Herstellung der Kohlenelektroden*. Vf. schildert die Entw. der Herst. der Kohlenelektroden. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 303—06. Berlin.) JUNG.

**A. O. Rankine**, *Die Empfindlichkeit von Selenzellen*. (Vgl. BAKER, S. 808.) In gewöhnlicher Weise mit Gleichstrom gebrauchte Selenzellen von besonderem Typus zeigten bemerkenswerte Polarisierungseffekte, diese verschwanden wieder, wenn die Zelle stark getrocknet wurde. Das Trocknen reduzierte auch die Dunkelleitfähigkeit im Verhältnis 4:1, während die Leitfähigkeit im Licht ungeändert blieb. Die ge-

trocknete Zelle war also viel lichtempfindlicher geworden. Vf. schreibt sowohl die Polarisation als auch einen Teil der Dunkelleitfähigkeit der ungetrockneten Zelle der Ggw. eines Wasserhäutchens parallel zu dem Se zwischen den Elektroden zu. (Nature 118. 13. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Technol.) JOSEPHY.

**Urlyn C. Tainton**, Johannesburg, Afrika, *Elektrolyse von Metallsalzlösungen*. Zur Verhinderung der Zerstörung der Anoden wird mit Diaphragmen gearbeitet u. durch den Anodenraum ein geeigneter Elektrolyt in stetiger Bewegung durchgeführt, um aus dem Kathodenraum einwandernde schädliche Stoffe hinwegzuführen. Zweckmäßig wird der Anolyt unter höheren Druck gesetzt als der ebenfalls in Bewegung befindliche Katholyt u. es können ihm Salze, z. B. des Mn, Pb, Co oder Sb zugefügt werden, welche einen Schutzüberzug auf der Anode bilden. (A. P. 1 587 438 vom 31/1. 1923, ausg. 1/6. 1926.) KÜHLING.

**Robert L. Walsh**, Sacramento, Californien, *Gaserzeugung durch Elektrolyse von Wasser*. Man läßt auf das W. elektr. Strom durch eine Vielzahl von Elektroden einwirken. Die entstehenden Gase ( $H_2$  u.  $O_2$ ) polarisieren die Elektroden u. regeln die Stromdichte des Kreisstromes. (A. P. 1 588 214 vom 29/6. 1921, ausg. 8/6. 1926.) KAU.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Benischek**, Offenbach a. M.), *Isolieröl*, bestehend aus fl. Triarylphosphaten, z. B. fl. *Triakresylphosphaten*. — Die Vorteile ihrer Verwendung gegenüber den bisher üblichen Isolierölen bestehen außer der großen Isolierfähigkeit vor allem in ihrer chem. Indifferenz u. Reinheit, dem Fehlen von Teer u. S, in dem hohen Flamm- u. Brennpunkt, dem niedrigen Gefrierpunkt, der Unvermischbarkeit mit Mineralölen u. W. u. in dem hohen spezif. Gewicht. (D. R. P. 431 134 Kl. 23c vom 2/5. 1925, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

**John S. Nowotny**, Cincinnati, V. St. A., *Herstellung elektrischer Widerstände*. Fein gepulverte Stoffe von verschiedenem elektr. Widerstand, z. B. Zement,  $Fe_2O_3$  oder  $WO_2$  bzw. Graphit oder Koks werden in gepulvertem Zustande in dem gewünschten Widerstand des Erzeugnisses entsprechenden Verhältnis innig gemischt, unter Zugabe eines geeigneten Bindemittels, wie W., Wasserglas, Melasse, Teer o. dgl. geformt, unter hohem hydraul. Druck gepreßt u. mittels durchgeleiteten Stroms auf eine sehr hohe Temp. erhitzt. (A. P. 1 582 141 vom 13/6. 1921, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

**Gebr. Siemens & Co.**, Berlin-Lichtenberg, *Herstellung von Elektroden für elektrische Öfen*, dad. gek., daß als Bindemittel Kalkmilch verwendet wird. — Die Elektroden besitzen ziemlich hohe Festigkeit u. sind billig u. einfach herzustellen. (D. R. P. 429 388 Kl. 21h vom 13/6. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KÜHLING.

**Manhattan Electrical Supply Co., Inc.**, New York, übert. von: **Victor Yngve**, New Jersey, *Elektroden*. Die Zinkelektroden (Zinkbecher) von Trockenelementen werden elektrolyt. mit einer dünnen Schicht von metall. Zn überzogen. Der Überzug verhindert die ungleichmäßige Abnutzung der Elektroden. (A. P. 1 582 567 vom 30/7. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

**Walter H. Bancroft**, Bryn Athyn, V. St. A., *Elektroden für alkalische Sammler*. Innerhalb gelochter, an den Enden zusammengezogener Rohre o. dgl. befinden sich abwechselnd Metallstreifen u. akt. bzw. zu aktivierende M. (A. P. 1 585 521 vom 18/6. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Alexander Just**, Budapest, *Herstellung von Wolframglühfäden*. Das zur Herst. des Pulvers von metall. W erforderliche  $WO_3$  wird im Gebläse oder Lichtbogen geschmolzen, nach dem Erstarren der Schmelze gepulvert, mittels  $H_2$  reduziert, zu Stäben gepreßt, gesintert u. gezogen. Gegebenenfalls kann dem Metallpulver 0,1—0,2%  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  oder  $ThO_2$  bzw. die entsprechende Menge Nitrat zugesetzt werden. Die gewonnenen Glühfäden neigen weniger zur Rekristallisation als Glühfäden, welche mittels nicht geschmolzenem  $WO_3$  hergestellt



sind u. behalten ihre ursprüngliche Lichtstärke länger als diese. (A. P. 1 585 497 vom 23/2. 1924, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

**Newell L. Collins**, Jowa City, V. St. A., *Elektrolyt für Sammlerbatterien*. Die Batterie wird, zweckmäßig unter Zusatz von Glaswolle, mit Wasserglas gefüllt,  $H_2SO_4$  zugegeben u. nach Erstarren der M. zum Gel, gegen verd.  $H_2SO_4$  dialysiert, um  $Na_2SO_4$  zu entfernen, (A. P. 1 583 445 vom 17/8. 1922, ausg. 4/5. 1926.) KÜHLING.

**John H. Thornburn**, Urbana, und **Eugene I. Burke**, Champaign, übert. von: **George A. Howland**, Chicago, V. St. A., *Platte für Sekundärbatterien*. Ein aus Antimonblei bestehendes Gitter wird mit einer Paste gefüllt, welche aus  $Pb_3O_4$ ,  $PbO$ , Eisenpulver,  $CuSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  u. W. besteht. (A. P. 1 585 034 vom 22/4. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

**John H. Thornburn**, Urbana, und **Eugene I. Burke**, Champaign, übert. von: **George A. Howland**, Chicago, V. St. A., *Elektrolyt für Sekundärbatterien*, bestehend aus einer Mischung von  $3\frac{1}{2}$  Teilen  $NaOH$ , 3 Teilen Kohlenstaub, 2 Teilen Gips, 2 Teilen  $H_2SO_4$ , etwas Öl, 0,5 Teilen Salicylsäure, W., 2,5 Teilen  $NaCl$ , 0,5 Teilen  $NaClO_3$  u. 1 Teil Kaliwasserglas. (A. P. 1 585 035 vom 22/4. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

**Walter O. Snelling**, Allentown, V. St. A., *Erzeugnisse von hoher elektrischer Leitfähigkeit und Lichtempfindlichkeit*. Natürliche oder künstliche Sulfide, Selenide oder Telluride des  $Pb$ ,  $Cu$ ,  $Bi$  oder  $Mo$  werden unter Abschluß oxydierender oder inerter Gase in einem Strom von  $CS_2$  u.  $SO_2$  auf etwa  $800^\circ$  erhitzt. (A. P. 1 585 431 vom 24/9. 1923, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

## V. Anorganische Industrie.

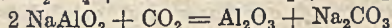
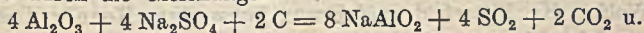
—, *Selbsttätiger Nitratsparer für Schwefelsäurekammern*. Beschreibung des Nitratsparers für  $H_2SO_4$ -Kammeranlagen der ZAHN & Co., G. m. b. H., Berlin W 15, Darmstädterstr. 8, zur selbsttätigen Zuführung von  $NaNO_3$  u.  $H_2SO_4$  in solchen Mengen, daß  $NaNO_3$  quantitativ in oxydierende Stickoxydgase umgesetzt wird. (Chem.-Ztg. 50. 538—39.) JUNG.

**A. Troller**, *Synthetisches Ammoniak aus Koksöfen und das Claude-Verfahren*. Vf. beschreibt die Herst. von  $NH_3$  nach dem Claude-Verf. mit Steinkohlengas. (La Nature 1926. 28—31.) JUNG.

**H. Klatte**, *Woraus besteht Norit?* Aus gegluhtem Birkenholzmehl, das mit Säuren extrahiert, dann gewaschen u. getrocknet wird. (Allg. Öl- u. Fott-Ztg. 23. 338.) HELL.

**A. Kitaigorodski**, *Das Glaubersalz aus Karabugas und seine Entwässerung*. Das in Wintermonaten an den Ufern des Karabugas (Golf des Kaspischen Meeres) in gewaltigen Mengen liegende *Glaubersalz* enthält keine Spur  $Fe$  u. nur  $0,03\%$   $MgSO_4$  u.  $CaSO_4$ . Es besteht freilich zu  $54,42\%$  aus W., aber die Temp. in Sommermonaten steigt so oft auf über  $32^\circ$  (Umwandlungspunkt ins wasserfreie Sulfat), daß man ohne künstliche Trocknung prakt. beliebige Mengen  $Na_2SO_4$  bekommen kann. Die Hauptschwierigkeit liegt im Abtransport des Salzes. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 666—68.) BIKERMAN.

**P. Tschekin**, *Darstellung von Sodaprodukten aus  $Na_2SO_4$* . Soda kann aus  $Na_2SO_4$  nach dem Leblancschen Verf. oder nach PENJAKOW dargestellt werden. Die letztere Methode wird durch die Gleichungen:



erläutert; die erste Rk. findet beim hellroten Glühen, die zweite in wss. Lsg. bei Zimmertemp. statt. Obwohl vorteilhafter als das Leblancsche, kann auch das Verf. von PENJAKOW mit dem Solveyverf. nicht konkurrieren. Dagegen kann es zwecks Fabrikation von Ätznatron Verwendung finden. Man löst  $NaAlO_2$  in W. u. rührt

mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd um; im Laufe von 24—36 Stdn. setzt sich bis 80% des Al als Hydroxyd in leicht trennbarer Form ab. Das übrige wird nach der Gleichung  $2\text{NaAlO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  gefällt. Die Alkalilauge wird wie üblich eingedickt u. verarbeitet, der Nd. wird durch sd. Sodalsg. unter Druck aufgeschlossen, die entstehende  $\text{NaAlO}_2$ -Lsg. durch  $\text{CO}_2$  zers. u.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wieder dem Betrieb zurückgegeben. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 664—65.) BIKERMAN.

**R. Deckert**, *Aus der Praxis der Wasserglasfabrikation*. Vf. teilt prakt. Erfahrungen mit besonders über die Herst. des 58/60-gradigen Wasserglases für Export. (Chem.-Ztg. 50. 535—36. München.) JUNG.

**Th. v. Lindeman**, *Elektrolytische Darstellung und Verwendungsmöglichkeiten von metallischem Calcium*. I. Vf. behandelt einleitend die Entwicklungsmöglichkeiten der elektrochem. Industrie in Norwegen u. gibt eine histor. Übersicht über die bekannten Laboratoriumsverss. der Ca-Darstellung. Das erste, von RATHENAU ausgearbeitete techn. Verf. der Elektrochem. Werke in Bitterfeld mit dem Prinzip der Berührungselektroden wird eingehend geschildert: Das ausgeschiedene Metall erstarrt dabei in Berührung mit der kalten Elektrode u. dient dann selbst als solche. Durch die anhaftende Schicht von erstarrtem  $\text{CaCl}_2$  wird der Ca-Stab vor der Luftoxydation geschützt. Vf. gelang es, bei seinen Arbeiten in Bitterfeld 1906 den Durchmesser der abgeschiedenen Ca-Stange von 2—2,5 cm auf ca. 9 cm zu erhöhen. Die noch zu überwindenden Schwierigkeiten liegen in der Unmöglichkeit, größere kompakte Stücke des Metalls zu erhalten. Das Umschmelzen scheitert an der großen Reaktionsfähigkeit des Ca mit allen Gasen außer Ar. Unterss. des Vf. bezwecken die Darst. des benötigten  $\text{CaCl}_2$  aus ungebranntem Kalk u. Elektrolytabchlör. (Tidskr. f. Kemi og Bergvaescu 6. 53—55.) WURSTER.

**Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk**, Magdeburg-Buckau, *Aufschließung alkalihaltiger Gesteine*. Das Gestein wird mit  $\text{CaCO}_3$  u. soviel des Salzes einer zur Portlandzementbereitung geeigneten Base, wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usw., mit einer stärkeren Säure gemischt, daß dessen Säurerest zur B. des entsprechenden Salzes des im Gestein vorhandenen Alkalis ausreicht. Das Verhältnis von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soll mindestens 1:3 sein, andernfalls ist  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zuzufügen. Beim Brennen findet Verflüchtigung des gesamten Alkalis noch vor Verklinkerung der M. statt, der Rückstand liefert bei höherer Temp. normengemäßen Portlandzement. (Oe. P. 103 325 vom 4/7. 1914, ausg. 10/5. 1926.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Imhoff**, Leverkusen b. Köln a. Rh.), *Herstellung von Alkalihydrosulfiten* aus Alkalibisulfiten u. Alkali amalgamen, dad. gek., daß man den Alkalisulfidgehalt der Reaktionsmasse möglichst niedrig, z. B. etwa 45 g Alkalisulfit im Liter nicht übersteigend, hält. (D. R. P. 431 254 Kl. 12i vom 15/2. 1925, ausg. 7/7. 1926.) KAUSCH.

**Salzwerk Heilbronn Akt.-Ges.**, **T. Lichtenberger** und **K. Flor**, Heilbronn, *Schwefel und Erdalkalisulfide*. In einem geschmolzenen Alkalichlorid löst man ein Erdalkalisulfat u. gibt Koks zu. Alsdann wird das Alkalichlorid von dem gebildeten Erdalkalisulfid getrennt u. letzteres durch Dampf oder Säure in Erdalkalioxyd oder ein Salz u.  $\text{H}_2\text{S}$  übergeführt. (E. P. 251 942 vom 29/1. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Sebastian Schneider**, Wolfen, Kr. Bitterfeld, und **Franz Schweitzer-Hennig**, Dessau i. Anh.), *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen*, dad. gek., daß man die Gase mit einer Lsg. von molekularen Mengen von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u.  $\text{NaHSO}_3$  bei Temp. von 70—75° in innige Berührung bringt, wobei gleichzeitig eine Lsg. von reinem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsteht. (D. R. P. 431 307 Kl. 12i vom 3/9. 1924, ausg. 3/7. 1926.) KAUSCH.

**F. Raschig**, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Alkalisalzen der Chlorimidodisulfonsäure*, 1. dad. gek., daß man auf Alkalisalze der Imidodisulfonsäure solche der HOCl einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man imidodisulfosaures K durch gelindes Erwärmen in einer NaOCl-Lsg. löst u. die Lsg. mit verd. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H versetzt. — 3. dad. gek., daß man NaOCl-Lsg. mit einer Lsg. von imidodisulfosaurem Na vermischt, die Mischung mit Eg. versetzt u. dann verd. — Die CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, an deren Stelle auch andere durch die Lsg. nicht oxydierbare Säuren verwendet werden können, dient zur Neutralisation des nach der Gleichung:  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{Me}^1)_2 + \text{Me}^1\text{OCl} = \text{Cl} \cdot \text{N}(\text{SO}_2\text{Me}^1)_2 + \text{Me}^1\text{OH}$  entstehenden Alkalihydroxyds, wodurch die Umsetzung eine vollständige wird. Das *Na-Salz* der *Chlorimidodisulfonsäure* ist im Gegensatz zum *K-Salz* in W. sl. Die Prodd. finden als *Desinfektions-* u. *Bleichmittel* techn. Verwendung. (Hierzu vgl. auch Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 1; C. 1925. II. 1943). (D. R. P. 431 116 Kl. 12 q vom 22/4. 1925, ausg. 30/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Zonite Products Co.**, New York, übert. von: **John H. Wright**, Montclair, N. J., *Chlorhaltige Lösungen*. Man stellt eine 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. (Alkali-) Salzlsg. (NaCl) her, die 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> freies Alkali enthält. — Die Lösungen finden für Desinfektionszwecke Verwendung. (A. P. 1 588 288 vom 20/12. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

**Air Reduction Co., Inc.**, New York, übert. von: **Floyd J. Metzger**, New York, *Sauerstofffreien Stickstoff* aus Gasgemischen. Zu den Gasgemischen fügt man ein brennbares Gas hinzu, bringt das Gemisch mit Carborundum bei 400<sup>0</sup> so lange in Berührung, bis die Verbrennung erfolgt ist, worauf man die Verbrennungsprodd. aus den Gasgemischen entfernt. (A. P. 1 588 258 vom 15/1. 1926, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Howard N. Lentz**, Gibbstown, N. Y., *Konzentrierte Salpetersäure aus Abfallsäuren*. Man läßt auf einen Strom von Abfallsäure, die frei von aromat. Verb. ist u. deren HNO<sub>3</sub>-Gehalt höher als Nitrososchwefelsäure ist, einen Dampfstrom zwecks völliger Denitrierung der Abfallsäure einwirken, führt die aufsteigenden Dämpfe durch konz. HNO<sub>3</sub>, die N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthält, kondensiert den leicht verdichtbaren Anteil u. setzt das N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthaltende Kondensat frischen Dämpfen der Abfallsäure aus. Den nicht leicht verdichtbaren Anteil der Dämpfe bringt man mit W. u. O<sub>2</sub> in Berührung. (A. P. 1 590 043 vom 20/12. 1921, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

**Harry P. Bassett**, Cynthiana, Kentucky, und **Elbert C. Lathrop**, Philadelphia, *Arsenate*. Arsenigsäure Salze oder die freie Säure werden mit Cl in Ggw. einer ein l. Chlorid bildenden Base, die zu einem unl. Arsenat führt (CaO) behandelt. Hierauf wird das Arsenat mit einer Verb., deren Kation ein löslicheres Arsenat oder Gemische solcher u. deren Anion mit der Base des unl. Arsensats eine unl. Verb. bildet (Alkaliverb.), versetzt (A. P. 1 588 691 vom 10/4. 1924, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

**American Metal Co. Ltd.**, New York, übert. von: **Henry M. Schleicher**, Boston, Massachusetts, *Calciumarsenat*. Man erhitzt eine Lsg. eines Alkaliarsensats u. fügt ihr unter Umrühren allmählich trockenes CaO zu. (A. P. 1 588 499 vom 11/11. 1924, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

**Pierre Joseph François Souviron**, Frankreich, *Herstellung von Goldschwefel*. Die Fällung von Goldschwefel aus sulfantimonsauren Salzen der Alkalien u. Erdalkalien mittels Säuren erfolgt bei Ggw. von Zinksalzen. Anzuwenden ist mindestens 1 Mol. Zinksalz auf 2 Moll. Säure. Die Erzeugnisse sind feuriger u. hitzebeständiger als ohne Zusatz von Zinksalz gefällter Goldschwefel. Wird sulfantimonsaures Erdalkali als Ausgangsstoff u. ZnSO<sub>4</sub> als Zusatz verwendet, so enthält der Nd. zugleich Erdalkalisulfat. (F. P. 605 401 vom 21/10. 1925, ausg. 26/5. 1926.) KÜHLING.

**Air Reduction Co., Inc.**, New York, übert. von: **Claude C. van Nuys**, Cranford, N. J., *Wasserstoff*. Glühende Kohle wird mit einem Gemisch von Wasserdampf u. O<sub>2</sub> behandelt, die Bestandteile der erhaltenen Gasgemische werden durch Verflüssigung von dem H<sub>2</sub> getrennt. O<sub>2</sub> u. das zum Kühlen der Gasgemische erforderliche k.

Gas wird gleichzeitig durch Verflüssigung hergestellt. (A. P. 1 588 860 vom 21/8. 1921, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Deutschland, *Trennung von Alkali- bzw. Erdalkali- von Ammoniumsalzen*. Durch doppelte Umsetzung erhaltene Gemische von Salzen der genannten Art, z. B. ein aus NaCl u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erhaltenes Gemisch von  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird mit seiner Mutterlauge durch einen rinnenartigen Behälter geleitet, dem zugleich von unten her Mutterlauge der gleichen Art zugeführt wird u. in dem Widerstände eingebaut sind. In diesem Behälter bleibt das Alkalisalz zurück, das Ammoniumsalz wird mit der Mutterlauge abgeleitet. Das so in annähernd 90<sub>0</sub>ig. Reinheit gewonnene Alkalisalz kann durch Umkrystallisieren ganz rein erhalten werden. (F. P. 604 870 vom 19/10. 1925, ausg. 15/5. 1926. D. Priorr. 31/10. u. 17/11. 1924. Teilref. nach E. P. 242 975, vgl. C. 1926. I. 1874.) KÜHLING.

**Josef Urchs**, Niederoderwitz i. Sa., *Erhaltung des pulverförmigen Zustandes von calcinierter Soda beim Lagern*, dad. gek., daß man die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit geringen Mengen Boraxmehl innig vermischt. (D. R. P. 431 256 Kl. 121 vom 10/8. 1924, ausg. 1/7. 1926.) KAUSCH.

**Clinton E. Dolbear**, Pasadena, Californien, *Trennung des Natriumchlorids aus Salzgemischen*. Die Salzgemische werden eine beschränkte Zeit der Einw. von k. W. ausgesetzt u. hierauf wird die erhaltene Lsg. von dem Rückstand getrennt. (A. P. 1 589 519 vom 25/4. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges.** (Erfinder: **Hans Weidmann**), Frankfurt a. M., *Gewinnung von Lithiumcarbonat aus kaliumsulfathaltigen Endlaugen*, 1. dad. gek., daß man das  $\text{K}_2\text{SO}_4$  durch K-Salze, insbesondere KCl, aussalzt u. das Li in an sich bekannter Weise als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ausfällt. 2. dad. gek., daß man die KCl-haltige Mutterlauge zur Fällung des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in einer neuen Charge verwendet. (D. R. P. 431 257 Kl. 121 vom 30/5. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KAUSCH.

**Brown Co.**, Berlin, New Hampshire, übert. von: **George A. Richter** und **Sanford L. Swasey**, Berlin, New Hampshire, *Calciumcarbonat aus kaustischen Flüssigkeiten*. Man unterwirft die Lsg. geschmolzener Na-Verbb. aus Schwarzlauge der Einw. von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. zwar in solcher Menge, daß die ganze Lsg. nicht kaustifiziert wird, dann wird der gebildete Nd. von der Lsg. getrennt u. diese mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kaustifiziert. (A. P. 1 587 679 vom 17/1. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

**Comp. Générale Union des Entrepreneurs**, Frankreich, *Entwässern von Gips*. Der zu entwässernde Gips wird auf kleinen Wägelchen in dicht schließenden Kammern bei 10—11 Atm. Druck mit Dampf behandelt. (F. P. 606 241 vom 19/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KÜHLING.

**Hermann C. Starck**, **Kommanditgesellschaft auf Aktien**, Berlin, **Franz Klaus** und **Robert Basler**, Herzberg, Elster, *Herstellung von Chromalaun aus Ferrochromlösungen*, dad. gek., daß die in bekannter Weise gewonnene Auflösung von Ferrochrom in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vor oder nach Abscheidung eines Teiles des  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u. hierauf in der Kälte mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  versetzt wird. (D. R. P. 431 201 Kl. 12 m vom 12/8. 1923, ausg. 1/7. 1926.) KAUSCH.

**Th. Goldschmidt A.-G.**, **Ludwig Seherter** und **Wilhelm Lütj**, Essen, Ruhr, *Gewinnung von Metalloxyden in fein verteiltem Zustande* aus mechan. weitgehend verteilten Metallen, dad. gek., daß das Metall restlos in in Dampfform übergeführtes Metalloxyd umgewandelt u. in eine Rauchniederschlagungsanlage abgeführt wird. (D. R. P. 431 469 Kl. 12 n vom 8/3. 1922, ausg. 7/7. 1926.) KAUSCH.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Holland, *Niederschlagen von Hafnium und Zirkonium auf Glühfäden*. Z. B. aus W bestehende Glühfäden werden in einer Atm. des oder der Jodide von Hf oder Zr auf etwa 1450° (elektr.) erhitzt. Das auf den Fäden niedergeschlagene Hf bzw. Zr wird in einem zweiten Behälter bei Ggw. von reinem Jod auf einen zweiten, auf 1600 bzw. 1750° erhitzten Glühfaden nieder-

geschlagen. So bereite Fäden lassen sich durch die feinsten Düsen ziehen. (F. P. 604 391 vom 9/10. 1925, ausg. 3/5. 1926. Holl. Prior 21/7. 1925.) KÜHLING.

William A. J. Bell, Denver, Colorado, übert. von: Herman Fleck, Golden, Colorado, *Radium aus Radiumbariumsätzen u. dgl.* Die Salze werden mit einem Lösungsm., das den Ra-Gehalt zu lösen vermag (Oxalsäure) behandelt u. die erhaltenen Lsgg. werden von dem Rückstand durch Filtration o. dgl. getrennt. (A. P. 1 588 383 vom 15/8. 1922, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

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

Alphons Schoblik, *Glasrisse und Ablättern bei Steingut.* Ursachen u. Verhütung. (Keram. Rdsch. 34. 459—60.) SALMANG.

Oscar Knapp, *Die Untersuchungstechnik in der Hafentube.* (Keram. Rdsch. 34. 457—59. 492—94.) SALMANG.

P. Filosofov, *Zur Frage der Brennstoffersparnis beim Brennen des Porzellans.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß das zur Zeit übliche Brennen des Porzellans bei sehr hohen (über 1300°) Temp. eigentlich unnötig ist, da man auch bei tieferen Temp. ein für Haushalt usw. völlig ausreichendes Porzellan bekommt. Damit wird auch an Brennstoff viel gespart. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 644—46.) BKM.

Sven Odén, *Über das Abbinden des Zementes.* Die Unterss. des Vf. beziehen sich auf die Rk. der gemahlten Klinker mit Wasser, über die folgende Theorie entwickelt wird: Von den Bestandteilen der Klinker hydrolysiert zuerst Ca-Aluminat, dann Tricalciumsilicat u. zuletzt Dicalciumsilicat. In Lsg. sind prakt. nur Ca- u. OH<sup>-</sup>-Ionen, während Kieselsäure u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in kolloiddispersen Zustand vorhanden sind. Leitfähigkeitsbestst. geben mit der chem. Analyse übereinstimmende Werte für Ca, während die titimetr. ermittelten OH-Werte niedriger sind als die aus dem Leitvermögen berechneten; die Klinkerteilchen leiten den Strom als Anionen. Der Abbindevorgang ist charakterisiert durch ein Sinken des elektr. Leitvermögens, ohne daß gleichzeitig der Ca-Gehalt des Dispersionsmittels sinkt. Der Abbindevorgang kann demnach nicht auf einer Auskrystallisation von Ca(OH)<sub>2</sub> beruhen, sondern auf einer Koagulation des mit der Gelmasse überzogenen Klinkerkorns. Beim folgenden Erhärtungsvorgang findet wahrscheinlich eine sog. Aggregatkrystallisation in der Weise statt, daß die Gelteilchen Kalk aufnehmen unter Ausscheidung von CaSiO<sub>3</sub> (Wollastonit), das von Wasser nicht mehr hydrolysiert wird.

Versuche (mit Per Sigurd Håkansson). Die durch die obige Theorie der Abbindung bedingte Volumkontraktion wird experimentell bewiesen. Während bei an der Luft erhärteten Zementmörteln infolge ihrer porigen Beschaffenheit keine merklichen Volumveränderungen beobachtet werden konnten, findet man bei Messungen des ganzen Systems Zement + Wasser eine deutliche Volumabnahme. Nach dem Anrühren der Probzemente mit dest. Wasser zur „Normalkonsistenz“ wurden diese in einer Schleicher-Schüllschen Papierextraktionshülse bei konstanter Temperatur in eine Glasapparatur gebracht, die die direkte Ablesung der Kontraktion an einem Niveauröhr gestattete (vgl. Skizze in der Originalabhandlung). Die in Kurven dargestellten Resultate ergeben eine Kontraktion von 0,035—0,040 ccm pro g Zement bei einem etwa 5-mal so hohen Gehalt der Probkörper an chem. gebundenem Wasser; diese Werte bleiben nach 10—14 Tagen konstant. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 111—21. Stockholm, Hochsch.) WURSTER.

Widemann, *Beitrag zum Studium der Silicasteine.* Durch Vergleich der Eigenschaften französ. u. anderer Silicasteine wird festgestellt, daß sie gleichwertig sind. (Céramique 29. 165—71. Co. Générale de Constr. de Fours.) SALMANG.

Harry George Schurecht, Pennsylvania, übert. von: Henry Thomas Shelley, Philadelphia, und George Casper Doering Lenth, Chicago, *Salzglasuren.* Beim Salz-

glasieren keram. Erzeugnisse werden dem Salz 1—20% einer flüchtigen Zinkverb., z. B.  $ZnCl_2$  u. gegebenenfalls W. u. ein kohlenstoffhaltiger Stoff, wie Kohlepulver, Ruß oder Öl zugesetzt. Auch kann neben oder an Stelle von Kochsalz KCl oder LiCl verwendet werden. (A. P. 1 583 901 u. 1 583 902 vom 23/7. 1924, ausg. 11/5. 1926.)

KÜHLING.

**Fred W. Alpers**, Muskegon, Michigan, *Poliermittel*, bestehend aus gemahlenem Zement, Binsstein, Fullererde u. Schmirgel. (A. P. 1 588 290 vom 26/6. 1924, ausg. 8/6. 1926.)

KAUSCH.

**Celite Co.**, übert. von: **Rudolph J. Wig**, Los Angeles, V. St. A., *Plastische Massen*. Die MM. werden hergestellt aus Zement oder Mörtel, welcher mit 1—10% Infusorienerde von solcher Beschaffenheit vermischt ist, daß nicht mehr als etwa 25% davon eine Korngröße von 0,02 mm u. darüber u. nicht mehr als 75% davon eine solche von 0,001 mm u. darunter besitzen. (A. P. 1 584 579 vom 20/3. 1926, ausg. 11/5. 1926.)

KÜHLING.

**Louis Gabriel Patrouilleau und Soc. an. Alumine et Dérivés**, Frankreich, *Herstellung von Schmelzzement*. Die Herst. geschieht, indem das Gemisch der Rohstoffe in einem mit feuerfestem Stoff gefütterten Drehrohfen gesintert u. die gesinterte M. beim Verlassen des Drehrohrens geschmolzen wird. Zu diesem Zweck ist die Metallwand des Ofens an der Austrittsstelle scheibenartig erweitert u. mit einem Pol einer Stromquelle von niedriger Spannung u. hoher Stromstärke verbunden. Der Scheibe steht schräg u. durch Scharnier u. Feder verstellbar angeordnet eine Metall- oder Graphitplatte gegenüber, welche mit dem anderen Pol derselben Stromquelle verbunden ist. Durch den Zwischenraum zwischen Scheibe u. Platte fällt das gesinterte Gut, schließt den Strom u. erhitzt sich dabei so stark, daß es schmilzt. (F. P. 604 916 vom 21/10. 1925, ausg. 17/5. 1926.)

KÜHLING.

**Francis Mulligan**, Irland, *Herstellung geformter Massen*. Mischungen von Zement oder hydraul. CaO, einem Füllstoff, wie Sand, u. einem Farbstoff o. dgl. werden in feuchtem Zustand geformt u. abbinden gelassen. (F. P. 605 018 vom 24/10. 1925, ausg. 18/5. 1926.)

KÜHLING.

**Frederick M. Venzie**, Philadelphia, V. St. A., *Herstellung von Wandplatten*. 17 Teile Gips, 2 Teile Korkmehl, 3 Teile Faserstoffe verschiedener Länge, z. B. Holz-, Kokos- o. dgl. Fasern u. 1 Teil  $ZnSO_3$  werden trocken gemischt, mit W. zum Brei angerührt u. geformt. Die Platten sind feuersicher, wasser- u. schalldicht. (A. P. 1 585 743 vom 12/10. 1923, ausg. 25/5. 1926.)

KÜHLING.

**Adam Sassur und William A. Schlumbom**, Chicago, *Herstellung rot bis braun gefärbter Ziegel*. Den zur Herst. der Ziegel dienenden Rohstoffen werden 2—10% eisenhaltigen Quarzes, Hämatits, Siderits o. dgl. zugesetzt. (A. P. 1 586 474 vom 24/6. 1925, ausg. 25/5. 1926.)

KÜHLING.

**Hugo Grönroos**, Dänemark, *Herstellung von Ziegeln u. dgl.* Bei niedriger Temp. schmelzender Ton wird, gegebenenfalls unter Zusatz der erforderlichen Menge W. für sich, bei hohen Temp. schm. in Mischung mit Kryolith oder anderen, besonders  $Fe_2O_3$  enthaltenden, natürlichen Alkaliverbb. gemahlen, geformt u. bei etwa 800° gebrannt. Das Erzeugnis wird gemahlen, in passenden Mengen dem als Grundmasse zur Herst. der Ziegel usw. bestimmten Ton oder Lehm zugesetzt, die Mischung gemahlen, geformt u. in Tunnelöfen getrocknet u. bei etwa 900° gebrannt. (F. P. 604 610 vom 6/8. 1925, ausg. 10/5. 1926. Dän. Prior. 6/8. 1924.)

KÜHLING.

**Argus Products Co.**, Portland, übert. von: **Charles F. Christian**, Waldport, V. St. A., *Kunststeine*. Gepulverte Mischungen von Kalkstein, MgO, Schwefel, einem Füllmittel, wie Sand, Steinklein o. dgl. u. Öl werden mit einer Lsg. von  $MgCl_2$  vermengt, in Formen gegossen u. abbinden gelassen. (A. P. 1 585 184 vom 3/1. 1924, ausg. 18/5. 1926.)

KÜHLING.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **George D. White**, Port Arthur, Texas. *Bindemittel*. Gepulverte Mischungen von Flintglas u. Ziegeln werden mit h. verd. HCl ausgelaugt, mit einem organ. Bindemittel vermischt, geformt u. bis zum Schmelzen erhitzt. (A. P. 1 582 954 vom 20/2. 1920, ausg. 4/5. 1926.) KÜHLING.

**Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **Harry Tristram Bellamy**, River, Forest, V. St. A., *Feuerfeste Massen*. Fein gepulvertes Siliciumcarbid wird mit Ton, Soda u. Wasserglas naß vermahlen u. geformt. (A. P. 1 585 010 vom 8/10. 1923, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

**Frank Harwood Riddle**, V. St. A., *Feuerfeste Massen*. Der zu formende u. brennende Brei wird hergestellt aus gemahlener Mineralien der Sillimanitgruppe, Sillimanit, Cyanit bezw. Andalusit, u. gegebenenfalls tonerdehaltigen Stoffen, wie Ton, Bauxit o. dgl. u. alkal. oder erdalkal. Flußmitteln, wie Feldspat, Baryumverb., gegluhtes MgO, Zirkonsilicat u. dgl. Die Zus. der Gase u. die Brenntemp. kann je nach dem Verwendungszweck innerhalb weiter Grenzen schwanken, das Brennen erfolgt bei Kegel 8 bis 12 entsprechenden Temp. Es werden Erzeugnisse von hoher elektr. Isolierfähigkeit, hoher Feuerbeständigkeit, in verglastem, halb verglastem oder rohem Zustand gewonnen. (F. P. 606 025 vom 21/10. 1925, ausg. 5/6. 1925.) KÜ.

**Soc. E. Robert & Cie.**, Frankreich, *Isolierstoff*. Je 900 g Feldspat u. 2500 g Talkum werden innig gemischt, die Mischung bei 1200° gebrannt u. gemahlen. 8 Teile des Erzeugnisses werden mittels 14 Teilen gemahlenem Steatit u. 3 Teilen einer feuerfesten Erde, vorzugsweise der Erde „Erald“ gemischt, die Mischung anhaltend mit W. vermahlen, abfiltriert, bei 60° getrocknet, gesiebt u. bei 1000—1500° gebrannt. (F. P. 605 037 vom 26/10. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

—, *Feinheit von Kalkdüngemitteln*. Je feiner die Mahlung, desto höher die Wrkg. von CaO-Düngemitteln. Als Feinheitsgarantie soll gefordert werden ein Durchgang von 100% durch ein Sieb von 10 Maschen, 70% bei 50 Maschen, 50% bei 100 Maschen. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 94—99. Sep.) GRIMME.

—, *Kalk*. Die Einw. von CaO auf den Boden wird besprochen. Ziemlich empfindlich gegen Bodensäure sind Klee, Luzerne, Timotee, Tabak, Kartoffeln, Tomaten, Salat, Rüben, Karotten, Spinat, während Erdbeeren u. Wassermelonen auch auf saurem Boden gute Erträge liefern. Für prakt. Zwecke genügt die Best. der Bodenrk. mit Lackmuspapier. Die Kalkdünger sollen bewertet werden auf Basis wirksamer Kalk + Magnesia (CaO + MgO). Es sollen enthalten Kalkstein 45—55%, Muschelschalen 40—50%, Mergel 40—50%, gebrannter CaO (hochwertig mit weniger als 10% Carbonat) 65—75%, minderwertig (Mischung von Hydrat + Carbonat) 55—65%, Kalkaschen 50—60% CaO + MgO. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 92—94. Sep.) GRIMME.

—, *Ricinusuchen*. Ricinusuchen sind giftig u. müssen vorsichtig aufbewahrt werden. Als Verwendungszweck kommt nur der Gebrauch als *Düngemittel* in Frage, vor allem zu Tabak. Er enthält neben 1% K<sub>2</sub>O u. 2% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wechselnde Mengen N (3,88—5,46%). Für N wird eine Garantie von 4,52% = 5,50% NH<sub>3</sub> vorgeschlagen. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 21—24. Sep.) GRIMME.

**Philip Garman**, *Alkohol-Formalinlösung zur Bekämpfung der amerikanischen Faulbrut*. Die Bienenkörbe werden von Honig gereinigt, 48 Stdn. in eine 20%ig. alkoh. Lsg. von Formaldehyd eingestellt u. darauf an der Luft getrocknet. Das gleiche geschieht mit den Rahmen. Darauf beschickt man letztere mit einer neuen Königin u. besetzt wieder mit dem Bienenvolke. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 305 bis 307. Sep.) GRIMME.

—, *Übliche Insektenvertilgungsmittel*. Am gebräuchlichsten sind Pb-Arsenatmittel, welche in Pastenform u. als Pulver im Handel sind. Pariser Grün u. Ca-Arsenat

braucht man speziell für Kartoffeln, letzteres auch für Baumwolle. Anwendungsform: Pb-Arsenat 3—10 lbs. (Paste) oder 1½—5 lbs. (trocken), Calciumcaseinat 1 lb., W. 50 Gallonen; Pariser Grün ½ lb., Ca(OH)<sub>2</sub> 1½ lbs., W. 50 Gallonen; Ca-Arsenat u. Ca(OH)<sub>2</sub> je 1½ lbs., W. 50 Gallonen. — Gegen Blattläuse u. saugende Insekten benutzt man eine Lsg. von ½ pint Nicotinsulfat, 2 lbs. Schmierseife oder 1 lb. Calciumcaseinat in 50 Gallonen W. — Schwefelkalkbrühe wird mit Vorliebe gegen Käfer u. Pilze angewandt u. zwar 1 Gallone fl. CaS auf 9 Gallonen W. Schließlich werden gegen Käfer u. Tannengallenblattläuse Mischungen von mischbaren Ölen (Phenole) mit W. empfohlen. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 157—58. Sep.) GRIMME.

**M. P. Zappe** und **E. M. Stoddard**, *Stäuben gegen Spritzen*. Bericht über vergleichende Verss. betr. die Wirksamkeit der Insektizide in fl. oder trockner Form. Versuchsmittel: Flüssiges Spritzmittel: 3 lbs. Pb-Arsenat, 6 lbs trocknes CaS, 1 lb. Calciumcaseinat, ¾ pint Nicotinsulfat, 100 Gallonen W. — Staubförmige Mittel: Schwefelbleiarsenat: 90% S + 10% Pb-Arsenat; Grünkupferstaub: Cu 6% + 3% As; Blaukupferstaub: 3,74% Cu + 1,76% As. Es ergab sich, daß das fl. Mittel 10—30% besser gewirkt hat als alle trocken. Die Beigabe von Nicotin zu dem fl. Mittel erwies sich als sehr gut, da dadurch alle Blattläuse abgetötet wurden u. so bessere Vergleichswerte erhalten wurden. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 286—92. Sep.) GRIMME.

**M. P. Zappe** und **E. M. Stoddard**, *Resultat fünfjähriger Versuche über Spritzen und Stäuben*. In der Versuchszeit wurden 564 675 Äpfel von 4 verschiedenen Sorten kontrolliert, wobei sich folgender Befall in % zeigte:

Behandlung	Schorf	andere Pilze	Blattläuse	Rote Wanzen	Curculio	Apfelmotte	andere Insekten
Spritzen	14,7	6,05	10,0	1,3	17,7	0,94	1,8
Stäuben	30,2	28,4	10,7	2,6	21,8	1,4	4,7

Es ergibt sich somit eine deutliche Überlegenheit des Spritzens. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 293—94. Sep.) GRIMME.

**R. B. Friend** und **B. H. Walden**, *Stäubungsversuche zur Abtötung von Erbsenblattläusen, Kohlblattläusen und Zwiebelaugern*. Am besten erwiesen sich Einstäubungen mit 3%ig. Nicotinstaub bei möglichst hoher Temp., ca. 70° F. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 319—20. Sep.) GRIMME.

**M. P. Zappe** und **P. Garman**, *Prüfungen von Insektenvertilgungsmitteln für die Bekämpfung des asiatischen Käfers Anomala orientalis Waterhouse*. Trocknes Ca(CN)<sub>2</sub> wurde auf die befallenen Rasenflächen gebracht, einmal untergeharkt, einmal mit W. eingespült u. einmal nur mit Erde bedeckt. Am besten wirkte die zweite Methode, wobei jedoch auch der Rasen verbrannt wurde. Gleich gut wirkte Besprengen mit NaCN, während HgCl<sub>2</sub> vollständig versagte. CS<sub>2</sub>-Emulsion war bei nachträglicher Einspülung sehr wirksam. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 294—99. Sep.) GR.

—, *Der Wert des Stickstoffs in Mischdüngern*. Nitrate u. NH<sub>4</sub>-Salze sind in W. l. u. werden von den Pflanzen schnell u. vollständig ausgenutzt. Bei organ. N-Düngern wird nur der in W. l. Anteil schnell ausgenutzt, der unl. Teil wirkt bedeutend langsamer. Zur Best. des ausnutzbaren N werden zwei Methoden empfohlen, Einw. von KMnO<sub>4</sub> in alkal. u. in neutraler Lsg. In der Regel arbeitet man in alkal. Lsg., nur bei Gehalten unter 0,3% benutzt man die neutrale Lsg. Wenn weniger als 50% bei alkal. Lsg. bzw. weniger als 80% bei der neutralen Methode unl. sind, so ist die Ware zu beanstanden. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 58—85. Sep.) GRIMME.

**Federal Phosphorus Co.**, Birmingham, übert. von: **Bethune G. Klugh**, Anniston, V. St. A., *Herstellung von Superphosphat*. Beim Schmelzen eines Gemisches von Rohphosphat, Kohle u. SiO<sub>2</sub> entstehendes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthaltende Gase werden durch eine angefeuchtete, auf einem Rost befindliche Schicht von Rohphosphat geleitet u. durch



diese nach genügender Einw. der  $P_2O_5$  enthaltenden Gase ein Strom von h. Luft geführt. (A. P. 1 583 054 vom 7/12. 1920, ausg. 4/5. 1926.) KÜHLING.

**Frederick William Rogers Williams**, London, *Vorrichtung zur Herstellung von Superphosphat*. Die Vorr. besteht aus Einrichtungen zum Abwiegen von Rohphosphat u. Säure, einem Mischgefäß, einem Behälter für das aufgeschlossene Gut, der mit Zerkleinerungsvorr. versehen ist, u. einer Fördervorr., die das zerkleinerte Gut zum Lager schafft. (A. P. 1 585 810 vom 10/1. 1921, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

**Stockholders Syndicate**, Los Angeles, Californien, übert. von: **Henry Blumenberg, jr.**, Los Angeles, *Herstellung von Düngemitteln aus Phosphaten*. Man mischt gemahlene Phosphatgestein ( $Ca_3[PO_4]_2$ ) mit  $NaNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  u. W. u. behandelt das Gemisch mit  $SO_2$  unter Druck u. Hitze. Das erhaltene Prod. wird getrocknet.  $6 KNO_3 + 3 (NH_4)_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 2 H_2O + 2 SO_2 = 3 K_2SO_4 + 2 NH_4H_2PO_4 + 2 (NH_4)_2SO_3 + 3 Ca(NO_3)_2$ .

(A. P. 1 588 651 vom 7/8. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

**Distillerie de Ruysbroeck**, Belgien. *Herstellung zitratlöslicher Phosphate*. Rohphosphat, Knochenasche o. dgl. werden in Schlempen, wie Melasseschlempen, suspendiert u. die Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz von Ätz- oder kohlen-sauren Alkalien, Alkalisulfat oder -chlorid bei  $600^\circ$  nicht übersteigenden Temp. bei gewöhnlichem, verstärktem oder vermindertem Druck dest., gegebenenfalls unter Mitverwendung von Wasserdampf,  $H_2$ , Luft,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  o. dgl. Zweckmäßig wählt man die Bedingungen so, daß neben dem Phosphat schließlich ein Gemisch gleicher Moll.  $Na_2CO_3$  u.  $K_2CO_3$  vorhanden ist, welches sich bei  $600^\circ$  im geschmolzenen Zustand befindet. Die Erzeugnisse werden mit Kalkmilch bezw.  $CaO$  u. allmählich zugesetztem W. behandelt, wobei  $CaHPO_4$  erhalten wird, das von gleichzeitig entstandenem Ätzalkali durch Auswaschen getrennt wird. (F. PP. 605 686 u. 605 687 vom 4/11. 1925, ausg. 31/5. 1926.) KÜHLING.

**Edouard Krebs**, Oslo, *Herstellung eines Düngemittels*. Man läßt Sulfitablaugung auf Rohphosphate einwirken, dampft gegebenenfalls ein u. verbrennt den Rückstand. Die beim Eindampfen entweichenden sauren Gase oder Dämpfe bringt man zur Einw. auf weitere Mengen Rohphosphat, mischt die Erzeugnisse weiteren Gemengen von Rohphosphat u. Sulfitablaugung bei u. verfährt wie oben. Dem Gemisch kann vor der Verbrennung auch  $NaHSO_4$  zugesetzt werden. (Oe. P. 103 471 vom 12/9. 1923, ausg. 10/6. 1925. N. Priorr. 18/9., 22/9. u. 22/11. 1922. Teilreff. nach N. P. P. 38 643 u. 39 295 vgl. C. 1925. I. 760 u. 1925. II. 854.) KÜHLING.

**Robert Renton Hind**, Del Carmen, Philippinen, *Düngemittel*. Mittels  $CaO$  schwach alkalisierte Melasseschlempe wird konz. u. mit ausgelaugten Rübenschnitteln gemischt. (A. P. 1 588 151 vom 1/8. 1925, ausg. 4/5. 1926.) KÜHLING.

**Soc. des Établissements Barbet**, Frankreich, *Gewinnung von Düngemitteln und Glycerin aus Melasseschlempen*. Die durch Absitzen geklärten Schlempen werden mit Wasserdampf behandelt, nach Abtreiben noch vorhandenen A. durch Schließen des Gefäßes u. weiteres Einleiten von Dampf auf etwa  $120^\circ$  erhitzt, die M. dann in eine Filterpresse gedrückt, in der man einen als Düngemittel verwendbaren Rückstand u. ein glycerinhaltiges Filtrat erhält. Letzteres wird eingedampft u. dann unter Zusatz von Brennpetroleum im Vakuum dest. (F. P. 605 825 vom 30/1. 1925, ausg. 2/6. 1926.) KÜHLING.

**B. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz**, München, *Verfahren zum Beizen von Saatgut*, gek. durch Behandlung desselben mit seifenhaltigen Beizmitteln im Tauch- oder Benetzungsverf. u. nachfolgende Trocknung u. Trockenbeize mit  $CaO$ -Pulver unter Zusatz der geeigneten wirksamen Stoffe. — Hierdurch wird einerseits das längere Trocknen, andererseits das starke Stauben oder zu kurzes Haften der üblichen Beizmittel vermieden. Z. B. wird das zu beizende Korn mit einer die Beiz- u. Haftmittel enthaltenden Seifenlsg. übergossen, umgerührt, nach einer be-

stimmten Wirkungsdauer mit dem CaO-Pulver getrocknet u. mit diesem beigegebenen Hg- oder Cu-Verbb., CH<sub>2</sub>O entwickelnden Stoffen u. dessen Wrkg. wieder paralyisierenden NH<sub>3</sub> oder anderen gasartigen Stoffen, ferner gegebenenfalls unter Zusatz von stimulierenden Sulfaten u. Chloriden von Alkalien, alkal. Erden, Metallen oder Metalloiden, sowie einigen inerten Stoffen, behandelt. (D. R. P. 430 647 Kl. 451 vom 20/6. 1925, ausg. 18/6. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx**, Berlin-Dahlem, und **Karl Brodersen**, Dessau), *Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln*, 1. dad. gek., daß man sie aus ihren Lsgg. zusammen mit solchen hochmolekularen Stoffen ausfällt, welche aus fossilen Brennstoffen, gegebenenfalls nach deren Oxydation, nach bekannten Verff. gewonnen werden. — 2. dad. gek., daß man Metallsalzlsgg. mit äquivalenten Mengen der Alkalisalze der unter 1. genannten Säuren ausfällt. — 3. dad. gek., daß man Lsgg. von Metalloiden bezw. Metalloidverbb. in alkal. wirkenden Mitteln, wie z. B. S in Na<sub>2</sub>S, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in NaOH o. dgl., mit den Alkalisalzen der unter 1. genannten Säuren mischt u. dann durch stärkere Säuren oder Schwermetallsalze fällt. — 4. dad. gek., daß man in W. unl. Stoffe auf geeignete Weise mit den Alkalisalzen der unter 1. genannten Säuren emulgiert u. diese Säuren als solche oder in Form von unl. Salzen zur Ausfällung bringt. — Z. B. neutralisiert man durch Oxydation von *Braunkohle* mit HNO<sub>3</sub>, Extraktion mit NaOH u. Wiederausfällen mit HCl gewonnene Säuren mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. löst in W. Zu der wss. Lsg. setzt man eine wss. CuSO<sub>4</sub>-Lsg., wobei ein sehr feiner brauner Nd. ausfällt, der das Cu zusammen mit den organ. Säuren enthält. Die Brühe setzt auch nach tagelangem Stehen kaum merklich ab, während in gewöhnlicher Cu-Sodabrühe sich der Nd. schon nach 4 Tagen völlig zu Boden gesetzt hat. Das Prod. findet zur Bekämpfung von *Rebschädlingen* Verwendung. — Versetzt man eine mit S gesätt. Na<sub>2</sub>S-Lsg. in W. mit dem Na-Salz der durch Extraktion von *Torf* mit NaOH u. Ausfällen mit Mineralsäure erhaltenen organ. Säure u. gibt verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, so fällt unter H<sub>2</sub>S-Entw. S in innigem Gemenge mit der hochmolekularen Säure aus, der aber die Fl. noch nach Tagen im ganzen Raum erfüllt u. als *Spritzmittel* gegen *Mellau* Verwendung findet. Die Fällung kann auch mit einer Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. bewirkt werden. — In W. unl. organ. Verbb., wie *KW-stoffe*, *Halogen-*, *Oxy-*, *Nitro-* oder *Aminoverbb.*, z. B. *Dichlorbenzol*, kann man dadurch in Emulsion halten, daß man sie mit den alkal. Lsgg. der *hochmolekularen Säuren*, z. B. des *Einwirkungsprod.* von HNO<sub>3</sub> auf *Braunkohle*, verrührt u. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Säuren ausfällt. Zur Emulgierung *bas. Körper* empfiehlt es sich, die wl. *Ca-* oder *Ba-Salze* der *Säuren*, z. B. mit BaCl<sub>2</sub>, auszufällen. Derartige Emulsionen finden als *Insektizid* Verwendung. Außer der sehr feinen Verteilung u. großer Schwebekraft besitzen die erzeugten Ndd. auch eine sehr gute Haftfähigkeit auf den Pflanzen, da die hochmolekularen Säuren in W. unl. sind u. durch Regen oder Tau nicht wieder heruntergespült werden. (D. R. P. 430 712 Kl. 451 vom 22/12. 1922, ausg. 22/6. 1926.)

SCHOTTL.

**Hans Liewing**, Berlin-Lichterfelde, *Verfahren zur Vernichtung von und zum Schutz gegen Hausschwamm*, dad. gek., daß man die zu schützenden Gegenstände mit einer Ca-Carbidaschelsg. imprägniert. — Das Verf. kann bei gewöhnlicher Temp. ausgeführt werden, ohne daß die zu behandelnden Gegenstände beschädigt werden. Die Vernichtung des Hausschwamms soll eine vollständige sein. Bei Neubauten werden alle mit der Erde in Verb. stehenden Holzteile ausgiebig mit der Lsg. bestrichen u. der Erdboden mit trockenem Ca-Carbidaschepulver bestreut. (D. R. P. 430 744 Kl. 38 h vom 9/9. 1925, ausg. 24/6. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Carl Thieme**, Zeitz, *Insektenfangleim*, dad. gek., daß den bekannten, für diesen Zweck gebrauchten Stoffmischungen Farbstoffe beigegeben sind, die die chem. akt. Strahlen des Sonnenlichtes absorbieren, vornehmlich solche mit rotem Farbton. — Die chem. akt. Strahlen des Lichtes können so in den tieferen Schichten des Leims

nicht mehr zur Einw. gelangen u. die Klebkraft des Leims beeinträchtigen. (D. R. P. 431 182 Kl. 451 vom 21/11. 1924, ausg. 30/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**The Grasselli Chemical Company**, übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus einer wss. Suspension von S, Na-Silicat, Leim u. gelbem kolloidalem Ton (*Bentonit* oder *Wilkinil*). — Die S-Suspension ist sehr beständig u. scheidet den S nur sehr langsam ab. (A. P. 1 583 154 vom 22/8. 1922, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Sebastian Lomanitz**, Houston, Texas, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus S, Pb-Arsenat, l. Harzseife u.  $Al_2(SO_4)_3$ . — In Ggw. von Feuchtigkeit bildet sich in dem Mittel unl. Al-Resinat, das ein besseres Haften des Mittels auf den Pflanzenteilen bewirkt. (A. P. 1 584 235 vom 27/12. 1924, ausg. 11/5. 1926.) SCHOTTL.

**American Cyanamid Company**, New York, übert. von: **Guy B. Buchanan**, Westfield, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Ungeziefervertilgung*. Ein Gemisch aus ca. 80—86% HCN, 10—15% CN·Cl u. 2—4% W. wird mit  $H_2SO_4$ , HCl oder  $CH_3CO_2H$  bis zur schwach sauren Rk. gegenüber Methylorange versetzt. Die Säure stabilisiert die HCN u. das CN·Cl. Das flüchtige fl. Gemisch wird in den zu entwesenden Raum gesprüht, u. zwar gibt man zunächst nur ganz wenig des Gemisches in den Raum (ca. 15%), um etwa noch anwesende Menschen aus dem Raum zu entfernen, was durch die tränenreizende Wrkg. des CN·Cl bewirkt wird. Nach ca. 5 bis 10 Min. wird dann die Hauptmenge des Räuchermittels in der üblichen Weise eingeführt. (A. P. 1 586 175 vom 19/1. 1925, ausg. 25/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**William Moore**, Chappaqua, New York, und **Cornelius D. Vreeland**, Vineland, New Jersey, V. St. A., *Fungicides Mittel*.  $CuSO_4$  wird in W. zu einer Lsg., D. 1,083, gel. u. mit Kalkmilch, D. 1,091, versetzt. Zu dem Nd. wird vor dem Trocknen eine kleine Menge Ca-Acetat oder  $CH_3CO_2H$  gegeben. — Die aus diesem Gemisch hergestellte *Spritzbrühe* soll an den Pflanzenteilen besser haften als gewöhnliche Bordeauxbrühe. (A. P. 1 587 977 vom 30/3. 1925, ausg. 8/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**E. W. Davis**, *Fortschritt in der Anreicherung der Minnesotaeisenerze*. Große Mengen von angereichertem Erz werden jedes Jahr vom Lake-Superior-Distrikt auf dem Wasserwege versandt. Man versucht diese Erze zu einem möglichst billigen Preise zu versenden, was bisher dadurch möglich war, daß man hochwertige mit geringwertigen mischte. Da zum Hochofenprozeß Erze mit 8 oder 9%  $SiO_2$  nur gesucht sind u. die entsprechenden VV. in absehbarer Zeit erschöpft sind, so muß nach einer geeigneten Aufbereitungsmethode gesucht werden, die vor allem den  $SiO_2$ -Gehalt herunterdrückt. Nach den angestellten Unters. hat bisher nur die magnet. Konz. Aussicht auf Anwendung in der Praxis, am besten in Verb. mit einer Reduzierung des Erzes, wobei Eisenschwamm anfällt. Das so zuerst gewonnene Material hat 85% Fe, 2% C u. 13%  $SiO_2 + Al_2O_3$  usw., es wird in Brikettform niedergeschmolzen u. das gewonnene Fe hat dann bei Mesabierzen z. B. 2% C, 0,1% Si, 0,06% P u. 0,01% S. Dieser Prozeß hat auch insofern gute Aussichten, als man allem Anschein nach auch minderwertige Brennstoffe zum Reduktionsprozeß verwenden kann. Auch einige andere Verff. werden auf Eignung untersucht. (Mining and Metall 7. 280—83. Minneapolis [Minn.], Univ. Minnesota.) WILKE.

**E. P. Ross**, *Sicherheit vor allem beim Ausblasen eines Hochofens*. (Mining and Metall 7. 293—94. Riddlesburg [Pa.]) WILKE.

**Konrad Hofmann**, *Die Oxydation metallischen Eisens und die Pyrophorität des Gichtstaubes*. Vf. führte Oxydationsverss. mit Fe-Pulvern verschiedener Art u. Herstellung aus. Es stellte sich heraus, daß die Korngröße von maßgebendem Einfluß ist. Die wirksame Oberfläche wird durch Adhäsion verringert, u. ist von der Höhe der angewandten Temp. u. der Zeitdauer der Gleichung abhängig. Auch die Pyro-

phorität von Fe-Pulvern ist davon abhängig, wie lange u. bei welcher Temp. reduzierend geglüht wird. Die im Betriebe störende Pyrophorität von Gichtstaub verhindert man am besten durch Glühen. (Stahl u. Eisen 46. 916—18. Breslau.) LÜDER.

**E. B. Wedmore**, *Magnetische Eigenschaften von Einkristallen von Eisen*. Vf. erklärt die verschiedenen Stufen in den Magnetisierungskurven von Eiseneinkristallen von HONDA, KAYA u. MASUYAMA (S. 935) durch die verschiedenen Konfigurationen vor der Sättigung. In gewöhnlichem Eisen werden wegen der unregelmäßigen Anordnung der Krystalle diese Stufen verdeckt. Röntgenstrahlenunters. von Eiseneinkristallen könnten die jeder Stufe der Magnetisierungskurve entsprechende Konfiguration sicherstellen. (Nature 118. 14. London, British Electrical and Allied Industries Res. Associat.) JOSEPHY.

**Rudolf Ruer**, *Nachweis der Wärmetönung des Eisen-Kohlenstoff-Eutektoides*. Vf. bespricht die Ergebnisse der Arbeiten von HAYES, FLANDERS u. MOORE über die Wärmetönung bei Ausscheidung des Fe-Graphit-Eutektoides bei einer Temp., die  $12^{\circ}$  über dem Perlitpunkt liegt, womit seine eigenen Versuchsergebnisse aus dem Jahre 1921 bestätigt worden sind. (Stahl u. Eisen 46. 918—20. Aachen.) LÜDER.

**Kotaro Honda**, *Die  $A_2$ -Linie im Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff*. Vf. führte Magnetisierungsverss. an Fe-C-Legierungen aus u. untersuchte die Temp.-Grenze des magnet. Fe. Die sogenannte  $A_2$ -Umwandlung ist jedoch keine Gefügewandlung, eine Änderung des Raumgitters ist damit nicht verbunden. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 15. 247—50. Sendai [Japan].) LÜDER.

**K. v. Kerpely**, *Der Einfluß einer längeren Überhitzung auf die Auskrystallisation von gebundenem Kohlenstoff im Gußeisen*. Ein Meinungsaustausch des Vf.s mit O. WEDEMEYER u. E. PIWOWARSKY. (Stahl u. Eisen 46. 874—77. Düsseldorf.) LÜDER.

**Tario Kikuta**, *Das schmiedbare Gußeisen und der Mechanismus seiner Graphitisierung*. Vf. hat den Vorgang der Graphitausscheidung von weißem Gußeisen mit Hilfe des Dilatometers verfolgt. Die Graphitausscheidung geschieht in 2 Stufen, zuerst bei höherer Temp., um das freie, dann bei tieferer, um das eutektoides  $Fe_3C$  zu zersetzen. Je dicker die betreffende Wand des Gußstückes ist, desto größer sind die  $Fe_3C$ -Krystalle u. desto schwieriger ihre Zers. Ein Si-Gehalt befördert die Ausscheidung, Mn bewirkt das Gegenteil, u. sein Gehalt soll 0,5% nicht übersteigen. P unterstützt die C-Ausscheidung in der ersten Stufe, aber für die zweite dürfen nicht mehr als 0,3% vorhanden sein. Der Vorgang der  $Fe_3C$ -Zers. selbst ist auf die katalyt. Wrkg. freier Kohlenoxyde, die im Gußstück vorhanden sind, zurückzuführen. Keime von Temperkohle bilden sich nur immer an der Korngrenze des Cementits u. die Graphitbildung wird durch die chem. Verwandtschaft des Fe zu den eingeschlossenen Elementen beschleunigt. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. 15. 115—55. Sendai [Japan].) LÜDER.

**Rudolf Hohage**, *Über Gußeisen*. Vf. behandelt den Gefügebau des Gußeisens in Abhängigkeit von der chem. Zus. — es werden besonders die Rolle des C u. des Mn besprochen — u. der Wandstärke u. die Beziehung zur Brinellhärte. Ferner wird der Einfluß der Wärmebehandlung auf Gefüge u. Brinellhärte untersucht. Der Arbeit sind eine Reihe von Schlibbildern u. Kurventafeln beigelegt. (Kruppsche Monatshefte 7. 101—09. Essen.) LÜDER.

**Louis Piedboeuf**, *Ergebnisse, die bei Verbesserung der Gußeisenqualitäten erhalten wurden*. An Hand von MAURERS Gußeisendiagramm werden die verschiedenen hochwertigen Gußeisenqualitäten klassifiziert u. miteinander verglichen u. eine Übersicht der mechan. Eigenschaften der verschiedenen Spezialeisen gegeben. (Metal Ind. [London] 28. 613—14. 29. 17—18.) WILKE.

**Carl Irresberger**, *Rüttelherd zur Vergütung von flüssigem Gußeisen und Stahl*. Um fl. Gußeisen u. Stahl zu entschwefeln, hat Vf. einen Rüttelherd konstruiert, der das Fe-Bad längere Zeit in Bewegung erhält. Das darin enthaltene MnS steigt vermöge

seines geringeren spezif. Gewichtes an die Oberfläche u. wird durch den  $O_2$  der Luft zu  $MnO$  u.  $SO_2$  oxydiert. (Stahl u. Eisen 46. 869—72. Salzburg.) LÜDER.

**Karl Irresberger**, *Veredelung des Gußeisens durch Rütteln und Schütteln*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt den gleichen Gegenstand, jedoch enthält diese Arbeit einige Schlußfolgerungen. Anschließend folgt eine Diskussion von Gießereifachleuten. (Gießereiztg. 23. 355—58. Spandau.) LÜDER.

**R. Krieger**, *Die Entwicklung der deutschen Stahlformgußindustrie in den letzten 25 Jahren*. (Stahl u. Eisen 46. 697—706. 865—69. Düsseldorf-Oberkassel.) LÜDER.

**E. H. Schulz** und **H. Buchholtz**, *Über den Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit auf die beobachtete Höhe der Streckgrenze bei Flußstahl*. An Normal- u. Proportionalzerreißstäben aus bas. Siemens-Martin- u. Thomasstahl mit verschiedenem C-Gehalt wurden Zerreißverss. ausgeführt, um den Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit auf die Lage der Streckgrenze festzustellen. Die Höhe der beobachteten Streckgrenze wird durch die Zerreißgeschwindigkeit prakt. bedeutsam beeinflusst. Der Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit ist bei Versuchszeiten von 80—100 sek. bis zum Erreichen der Streckgrenze bezw. bei Zerreißgeschwindigkeiten von etwa höchstens 0,5 kg/qmm/sek zu vernachlässigen, bei Zerreißgeschwindigkeiten von 0,5—1 kg/qmm/sek ist er noch nicht sehr groß. Wird diese Grenze aber überschritten, so wird der Wert der Streckgrenze stärker erhöht; dabei beträgt die Steigerung gegenüber dem Feinmeßwert bei der höchsten erreichten Geschwindigkeit von 10 kg/qmm/sek bis zu 14 bei weichem u. bis zu 9% bei härterem Flußstahl. Eine prakt. bedeutsame Beeinflussung der Werte für die Zugfestigkeit, Dehnung u. Einschnürung durch die Zerreißgeschwindigkeit konnte bei den Verss. nicht beobachtet werden. (Mitt. Versuchsanst. Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmunder Union 2. 1—9.) WILKE.

**E. H. Schulz**, *Die Eigenschaften hochsiliciumhaltigen Baustahles*. Die von der Berliner A.-G. für Eisengießerei u. Maschinenfabrikation, früher J. C. FREUND, Berlin, im Boßhardtöfen erzeugten neuen Baustähle haben einen Si-Gehalt von 1%. An u. für sich ist es schon lange bekannt, daß ein erhöhter Si-Gehalt zum Flußstahl die Streckgrenze u. die Zugfestigkeit bedeutend heraufsetzt, ohne dabei die Dehnung merklich zu vermindern. Die neuerdings angestellten Verss. zeigen, daß es möglich ist, auch im Siemens-Martinöfen üblicher Bauart, wie im Elektroöfen u. in der Thomasbirne einen Si-Stahl zu erzeugen, der in seinen Festigkeitseigenschaften nicht hinter dem bei der A.-G. FREUND im Boßhardtöfen erzeugten zurücksteht. Auch enthält der im Boßhardtöfen erschmolzene Stahl die gleichen  $O_2$ -Mengen wie ein im Siemens-Martinöfen üblicher Bauart erzeugter Stahl. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 860—64. Dortmund.) WILKE.

**Letson Balliet**, *Bemerkungen über das Tempern von Stahl für Bohrer*. Neben der Erläuterung der Vorgänge beim Tempern wird ein hierfür besonders geeigneter Ofen besprochen. Einzelheiten der Konstruktion dieses mit Öl oder mit Gas gefeuerten Flammenofens, bei dem die Flamme nicht direkt mit dem Stahl in Berührung kommt, sondern bei dem nur die Verbrennungsprodd. in die Wärmekammer gelangen, werden an Hand einer Zeichnung beschrieben. Es kann so auf keinen Fall eine Oxydation eintreten, die vor allem vermieden werden muß. (Eng. Mining Journ.-Press 121. 843—46. Tonopah, Nev.) WILKE.

**Paul Windelband**, *Über den Reaktionsmechanismus der hüttenmännischen Zinkgewinnung*. Vf. führte eine Reihe von Verss. mit verschiedenen Zn-Reduktionsgemischen aus, um die Vorgänge des Muffelprozesses zu klären. Es zeigte sich, daß nur die Red. des  $ZnO$  durch  $CO$  in Frage kommt. Die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. (Metall u. Erz 23. 353—56. Berlin.) LÜDER.

**M. de Kay Thompson**, *Bildung von pulverförmigem Kupfer im Anodenschlamm*. Bei der Cu-Raffination erscheint ein beträchtlicher Teil von feinverteiltem Cu im Anodenschlamm entsprechend der Rk.:  $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{++}$ . Es wird eingehend

diskutiert, weshalb diese Rk. von links nach rechts geht. Es muß angenommen werden, daß eine etwas höhere Temp. in der unmittelbaren Nähe der Anode als im Hauptteil der Lsg. ist u. daß die Rk. als Ergebnis dieses Temperaturfalles von der Temp. der Anodenverb. u. der Lsg. zur Temp. des Elektrolyten stattfindet. Die Wrkg. des Temperaturfalles muß die entgegengesetzte Wrkg., die durch Vordünnung verursacht wird, überagen. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 298. Massachusetts, Inst. of Techn.) WILKE.

**Paul D. Merica**, *Nickel und die Metallindustrien*. Die Entw. der Anwendung des Ni bei der Vernickelung, in der Messingschmelze u. allgemein in der Industrie seit dem Weltkriege wird beschrieben. (Metal Ind. [New York] 24. 238—41. New York, International Nickel Co.) WILKE.

**G. Malcolm Dyson**, *Chemie und Metallurgie des Zirkoniums und Hafniums*. V., Darst., Eigenschaften u. Anwendungen von Zr u. Hf. (The Chemical Age 15. No. 366. Monthly Metallurgical Section 1—3.) WILKE.

**J. S. Glen Primrose**, *Nichteisenmetallographie*. Die Apparaturentw. (vom Rejto-App. zum Reichert-Vertikal-, Martens-Horizontal- u. Zeiß-Vertikalapp.) des Mkr., der Fortschritt in der Beleuchtung bis zum ultravioletten Licht u. einige Mikrostrukturen von Nichteisenlegierungen, Messing, Bronze, Al-Legierungen, Cu, Ni- u. Ag-Legierungen werden, ohne neue Ergebnisse mitzuteilen, erläutert. (Metal Ind. [London] 28. 569 bis 73. 592—94. Manchester.) WILKE.

**Reinhold Hinzmann**, *Die neuzeitliche Materialprüfung und ihre kritische Auswertung*. Die Materialprüfverf. werden an Hand einiger Beispiele besprochen: 1. physikal.-chem. Prüfung; Zugvers., Härte, Kerbschlagvers., Tiefungsprobe u. technolog. Proben; 2. metallograph. Prüfung, u. ein Hinweis gegeben, daß man das Verh. eines Materials unter einer Reihe verschiedener Untersuchungsbedingungen betrachten u. auswerten muß. (Gewerbofleiß 105. 117—24. A.E.G., Berlin.) WILKE.

**R. L. Sanford**, *Nichtbeschädigende Untersuchung von Förderdrahtseil mittels magnetischer Analyse*. Obwohl die vorliegende Unters. nicht zu einem vollkommen abgeschlossenen Analysengang führt, sind doch einige wichtige Ergebnisse erzielt worden, die auch allgemein für die magnet. Analyse von Wert sind. Einige Ergebnisse sind: Der mechan. Zug übt einen bedeutenden Einfluß auf die magnet. Eigenschaften des Stahls aus. Die Wrkg. der Abnutzung besteht in einer Reduzierung des Querschnitts u. damit in einer Änderung der magnet. Eigenschaften. Die Unterss. zeigen vorläufig, daß der bevorstehende Bruch durch Ermüdung nicht von einer entsprechenden Änderung der magnet. Eigenschaften, durch die er u. U. erkannt werden könnte, begleitet ist. Ein einzelner gebrochener Draht, außen oder innen, bewirkt eine bestimmte magnet. Änderung; da aber diese Wrkg. nicht von anderen Ursachen unterschieden werden kann, so sind die Resultate in einem solchen Fall nicht eindeutig. (Technologic Papers of the Bureau of Standards 1926. No. 315. 497—518. Washington.) WILKE.

**R. A. Weinman und Irving Langmuir**, *Bogenschiweißen mit atomarem Wasserstoff*. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 286—87. — C. 1926. I. 2886.) WILKE.

**Carl Albrecht**, *Die Einsatz- und Aufstreuherartung*. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 286—88. Frankfurt a. M.) WILKE.

**William J. Reardon**, *Winke für die Messinggießerei. Verfahren zur Herstellung von Legierungsgüssen*. Um dem Gußstück eine schöne Oberfläche zu verleihen, kann man es in folgende Fl. tauchen: 38%<sub>0</sub>ig. Scheidewasser 4,4 l, 66%<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,4 l, 1,1 l W. u. 28,3 g HCl. Es wird dann in fließendem W. gewaschen, in kochendem W. abgespült, um das Trocknen zu beschleunigen u. die Entstehung von Wasserflecken zu verhindern. Man tut gut, 28,3 g Walölseife je 4,4 l kochendem W. zuzusetzen. — Außerdem werden gute Kernmischungen für Messing u. Stahl angegeben, das Gießen von Nickelsilber (58% Cu, 18% Ni, 22% Zn) u. die Schwierigkeiten beim Guß von Messing (Vorhandensein von Al, Hohlräume) besprochen. (Metal Ind. [New York] 24. 244.) WILKE.

**W. Mason**, *Die Herstellung von Emailen*. Die allgemeinen Grundsätze, die zu benutzenden Rohmaterialien, wie SiO<sub>2</sub>, Alkalien, alkal. Erden, die Flußmittel u. die Farbungsmittel werden besprochen. Als ersten Überzug auf Fe- u. Stahlbleche haben sich folgende Mischungen bewährt:

	(I)	(II)	(III)		(I)	(II)	(III)
Feldspat . . . . .	30	7,30	6,36	Salpeter . . . . .	0,5	1,17	—
Borax . . . . .	15	9,37	8,12	Kobalt . . . . .	0,006	0,2	0,24
Quarz . . . . .	25	3,9	8,2	Manganoxyd . . . . .	0,002	—	—
Soda . . . . .	5	2,34	2,8	Kryolith . . . . .	1,2	—	—
Flußspat . . . . .	3	1,17	—				

Bei Mischung I werden auf je 100 lb. 2 lb. Kaolin, bei Mischung II u. III 2—4 lb. zugemahlen. Außerdem wird die Zus. für weiße u. blaue Emaille für Fe- u. Stahlbleche sowie für Emaille für Gußeisen angegeben. Ein besonderer Abschnitt behandelt das Mahlen u. Mischen der Bestandteile u. ist mit einer Ofenzeichnung versehen. (Metal Ind. [London] 28. 525—26. 550—51.)

WILKE.

**F. Menzel**, *Die Bedeutung des Kobaltoxyds im Grundemail bei emailiertem Blechgeschirr (Haftschicht, weißer Grund)*. Stellungnahme zu 2 neueren Arbeiten. Angabe von Versätzen. Eine mittlere Stellung zwischen Co-Grund u. weißem Grund nimmt das amerikan. Granit- oder Grauemail ein, das 2—3% Sb u. geringe Mengen von Co-, Ni- u. Cu-Salzen enthält. Die benutzten Sulfatlsgg. geben ihr Metall ab, wahrscheinlich zuerst an den Ton des Emailbreis, aus dem das Metall dann auf das Blech niederschlagen wird. (Keram. Rdsch. 34. 447—48. 462—63.)

SALMANG.

**Hans Nathusius**, *Amerikanische Elektro-Emailieröfen, System „Hagan“*. Vf. beschreibt die amerikan. elektr. Brennöfen, System Hagan u. setzt ihre Vorteile auseinander. (Zentralbl. f. Hütten- u. Walzw. 30. 310—12. Berlin.)

JUNG.

**Beckman-Linden Engineering Corp.**, San Francisco, übert. von: **John W. Beckman**, Oakland, V. St. A., *Reduktion von Metallsulfiden*. Metallsulfide bezw. Metallsulfide enthaltende Erze, Konzentrate u. dgl. werden mit CaO, Kohle u. einem Flußmittel gemischt u. die Mischung im elektr. Ofen auf etwa 2000° erhitzt. Das im Sulfid vorhandene Metall schm. als solches aus, der Schwefel wird vollständig in CaS verwandelt. (A. P. 1 582 157 vom 22/5. 1922, ausg. 27/4. 1926.)

KÜHLING.

**Iwan Bachiloff**, Rußland, *Anreichern Kalkstein enthaltender Erze*. Die fein gepulverten Erze werden gegluht u. mit h. wss. Lsgg. von NH<sub>4</sub>Cl behandelt, wobei die vorhandene CaCO<sub>3</sub> in CaO u. CaCl<sub>2</sub> übergeht u. NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> entweicht. Letztere werden in eine Lsg. von CaCl<sub>2</sub> geleitet, in der sie unter Rückbildung von NH<sub>4</sub>Cl einen Nd. von CaCO<sub>3</sub> erzeugen. Der bei der Behandlung mit der NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. verbleibende Rückstand wird filtriert, gewaschen u. in üblicher Weise aufgearbeitet. (F. P. 604 240 vom 7/8. 1925, ausg. 30/4. 1926.)

KÜHLING.

**Robert Denis Lance**, Frankreich, *Anordnung bei Hochofen*. Dem Ofenraum, von dem das Gußeisen abgezogen wird, sind einige flache Räume vorgeschaltet, welche durch Zweigleitungen beheizt werden. Diese durchfließt das im Hochofen erschmolzene Gemisch von Gußeisen u. Schlacke, reagiert gegebenenfalls noch völlig durch, trennt sich in der letzten dieser Vorkammern in Schlacke, welche oberhalb abgeführt wird, u. Gußeisen, das dem Abstichraum zufließt. Die Anordnung vermeidet die Störungen, welche der Arbeitsgang im Hochofen bei Abwesenheit der Vorkammern aufweist. (F. P. 606 201 vom 13/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.)

KÜHLING.

**Frey Engineering Co.**, Chicago, übert. von: **Fritz Häring**, Geisselrochlitz, Bez. Halle, *Reinigung von Hochofengasen*. Man verwendet zum Filtrieren der Gase ein Flechtwerk von Stahlfäden. (A. P. 1 589 803 vom 26/8. 1921, ausg. 22/6. 1926. D. Prior. 11/9. 1914.)

KAUSCH.

**Crowell & Murray Co.**, Cleveland, Ohio, übert. von: **C. P. McCormack**, Cleveland, *Behandeln von Eisenerzen*.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cr u. Ni enthaltende Fe-Erze (z. B. aus Nord-Cuba) werden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter oxyd. Bedingungen geröstet, dann das Na-Aluminat u.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  ausgelaugt, hierauf mit Pyriten geröstet, um das Ni zu sulfatisieren, worauf das  $\text{NiSO}_4$  ausgelaugt wird. Vorhandenes Mn kann im Rückstand belassen werden. Die Fe-Erze sind dann für die Weiterbearbeitung im Hochofen geeignet. (E. P. 251 959 vom 19/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 5/5. 1925.) KAUSCH.

**Sigurd Westberg**, Germantown, V. St. A., *Reinigung von Eisen und Eisen enthaltenden Legierungen*. Zwecks Entfernung von  $\text{O}_2$ , C, P oder Schwefel werden die Metalle in ein Oxyd oder Silicid eines Erdalkalimetalles oder in Si, Ferrosilicium, Al, Ca, Mg, Ba, Sr oder C eingebettet u. auf unterhalb des F. des Fe liegende Temp. in einer reduzierenden Atm. erhitzt, welche mittels durchgeleiteten  $\text{H}_2$  oder  $\text{H}_2$  enthaltender Gase oder aus der M. erzeugt wird, in die das Metall eingebettet ist. (A. P. 1 586 543 vom 21/10. 1924, ausg. 1/6. 1926.) KÜHLING.

**Heppenstall Forge & Knife Co.**, übert. von: **Charles W. Heppenstall**, Pittsburgh, V. St. A., *Stahllegierungen*, enthaltend 1,5—2,25% C, 3,5—6% Cr, 0,5—2% W, gegebenenfalls 0,1—0,5% V u. die üblichen Mengen von Mn, Si, P u. Schwefel neben Fe. Der hohe Gehalt an Cr u. C verleiht den Erzeugnissen die Eigenschaften der größere Mengen W enthaltenden Stähle. (A. P. 1 587 231 vom 7/3. 1925, ausg. 1/6. 1926.) KÜ.

**Rheinische Metallwaren- und Maschinenfabrik**, Deutschland, *Härten von Stahlgegenständen* (Teilref. nach E. P. 242 978; vgl. C. 1926. I. 2966). Nachzutragen ist: Vor dem Eintauchen in hochohitze Bäder von Pb oder Salzen werden die zu härtenden Gegenstände einer kurzen Vorerhitzung auf etwas niedrigere Temp. unterzogen. (F. P. 605 433 vom 30/10. 1925, ausg. 26/5. 1926. D. Priorr. 17/11. u. 13/12. 1924.) KÜHLING.

**Thomas P. Campbell**, Denver, Colorado, *Reinigung von Zinklösungen*. Man koltiert die Lsgg. allmählich durch verschiedene Kammern, die lose angehäuftes metall. Zn enthalten. Die verschiedenen Kammern weisen eine immer größere Fläche auf. Die Geschwindigkeit der Fl. nimmt ab. (A. P. 1 587 695 vom 8/9. 1925, ausg. 8/6. 1925.) KAUSCH.

**Soc. d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine**, Frankreich, *Gewinnung von Zinn aus Erzen, Abfällen u. dgl.* Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent werden das Sn u. das Zusatzmetall an verschiedenen Stellen des benutzten Ofens unter Berücksichtigung ihrer verschiedenen DD. gesammelt u. abgezogen, das Sn an einem Ort, der eine so niedrige Temp. besitzt, daß keine Verluste durch Verdampfen entstehen. Das Abziehen des Sn erfolgt z. B. durch einen Siphon. (F. P. 30 428 vom 22/4. 1925, ausg. 8/5. 1926. Zus. zu F. P. 585 942; C. 1925. I. 3036.) KÜHLING.

**American Metal Co., Ltd.**, New York, übert. von: **Henry M. Schleicher**, Monterroy, Mexiko, *Reinigen von Blei*. Ein Bad von gereinigtem Pb wird mit einer geschmolzenen Schicht von Alkalihydroxyd u. gegebenenfalls NaCl u. Alkalinitrat bedeckt. Anstatt Nitrat zu verwenden (als Oxydationsmittel), kann auch Luft eingeleitet werden. Dem Bade wird das, vorzugsweise von As, Sb, Sn u. (oder) Zn zu reinigende Pb von der Oberfläche her ständig zugeführt u. eine entsprechende Menge zereinigtes Pb, z. B. mittels Siphon, vom Boden des benutzten Gefäßes ständig entzogen. Eine Pumpe bringt das Bad ständig mit dem Reinigungsmittel in innige Berührung. (A. P. 1 583 495 vom 6/11. 1925, ausg. 4/5. 1926.) KÜHLING.

**Herman A. Poppenhusen**, Hammond, V. St. A., *Reaktionen zwischen geschmolzenem Metall und Gas*. Über die Oberfläche des in einem Kessel befindlichen, geschmolzenen Metalles wird ein Strom von durch das Metall vorgewärmter Luft oder  $\text{CO}_2$  geleitet, der Metall ansaugt, zerstäubt u. dabei oxydiert, carbonisiert u. dgl. Das



Verf. ist besonders zur Herst. von *Bleioxyden* oder *Carbonat* geeignet. (A. P. 1 586 328 vom 26/3. 1924, ausg. 25/5. 1926.)  
KÜHLING.

**Eugen Seyfferth**, Waidmannslust, *Verfahren zur Herstellung feinst zerteilter Kupferpulver* für techn., chem. o. dgl. Zwecke, dad. gek., daß Kupferformiat in einer Retorte oder in einem Gefaße beliebiger Bauart in einem indifferenten Gasstrom oder im Vakuum langsam bis auf etwa 400° erhitzt wird. (D. R. P. 431 437 Kl. 12 n vom 12/7. 1925, ausg. 7/7. 1926.)  
KAUSCH.

**Anaconda Copper Mining Co.**, übert. von: **Frederick F. Frick** und **Carl Eberhard Carstens**, Anaconda, V. St. A., *Aufarbeitung kupferhaltiger Abwässer*. Die Abwässer werden mit CaCO<sub>3</sub> (Kalkstein) versetzt, der erhaltene kupferhaltige Schlamm gewaschen u. entweder in einer Säure gel. u. elektrolyt. auf Cu verarbeitet oder zu den beim Auslaugen der Erze mit Säure erhaltenen Laugen gegeben, um sie zu enteisenen. (A. P. 1 586 035 vom 23/10. 1925, ausg. 25/5. 1926.)  
KÜHLING.

**Metal Research Corp.**, übert. von: **William E. S. Strong** und **Charles E. Parsons**, New York, und **Samuel Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Herstellung von metallischem Chrom*. Ein Gemisch von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, einer sauerstoffhaltigen Verb. des Na, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, u. Koks oder Kohle wird im Hochofen verblasen. Bei Weißglut reduziert die Kohle die Natriumverb. zu Metall, dieses dest. in die oberen Teile des Hochofens, fließt von dort zurück, dest. von neuem usw. u. reduziert dabei das Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Metall, welches sich im Herde sammelt u. von dort abgezogen wird. Die geringen Verluste an Natrium werden zeitweilig ersetzt. (A. P. 1 581 698 vom 19/2. 1925, ausg. 20/4. 1926.)  
KÜHLING.

**Titanium Alloy Manufacturing Co.**, New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, N. Y., *Zirkonoxydverbindung* zur Herst. von Emailen usw. Unreines ZrO<sub>2</sub> wird mit einem Alkalifluorid gemischt u. das Gemisch derart erhitzt, daß das ZrO<sub>2</sub> unzersetzt bleibt, aber die Verunreinigungen sich zersetzen. (A. P. 1 588 476 vom 5/5. 1925, ausg. 15/6. 1926.)  
KAUSCH.

**Westinghouse Lamp Co.**, Pennsylvanien, übert. von: **Henry Kneeland Richardson**, Newark, V. St. A., *Herstellung von Aluminium*. In einem elektr. Ofen mit Kohleelektroden wird Kryolith oder eine niedrig schm. Mischung von NaF, CaF<sub>2</sub> u. AlF<sub>3</sub> geschmolzen, in der Schmelze unreiner (eisenhaltiger) Bauxit u. gegebenenfalls sehr geringe Mengen ZrO<sub>2</sub> (in Anteilen) gel. u. die Mischung elektrolysiert. Am Boden des Ofens sammelt sich Fe oder Zr enthaltendes Al u. wird von Zeit zu Zeit abgezogen. Der gegebenenfalls sehr geringe Gehalt an Zr beseitigt die schädlichen Wrkkg. des Fe, es werden Metalle von hoher Brinellhärte u. hoher Zugfestigkeit erhalten, welche sich gut walzen lassen. (A. P. 1 585 786 vom 5/11. 1923, ausg. 25/5. 1926.)  
KÜHLING.

**John P. Kegg**, Pittsburgh, V. St. A., *Säurefeste Legierungen*, bestehend aus Cu, Pb u. gegebenenfalls Sn. Sorgfältig gereinigtes Cu wird geschmolzen, ebenfalls gut gereinigtes Pb, gegebenenfalls reines Blockzinn u. schließlich etwa 1% metall. Na oder K zugegeben. Das Alkalimetall dient nur als Legierungsvermittler zwischen Cu u. Pb, es verflüchtigt sich während des Schmelzvorganges. (A. P. 1 586 368 vom 28/2. 1922, ausg. 25/5. 1926.)  
KÜHLING.

**Henry Harris**, London, *Herstellung von Metall- besonders Bleilegierungen*. In geschmolzenen Metallen, besonders Pb, welche As, Sn, As u. Sn bezw. As, Sn u. Sb enthalten, können As u. Sn durch Sb u. As durch Sn ersetzt werden, wenn man das geschmolzene Metall mit einem Gemisch von Ätzalkali, besonders NaOH, NaCl, gegebenenfalls etwas NaNO<sub>3</sub> u. Alkaliantimonat oder Alkalistannat, bezw. einem Gemisch dieser Salze, gegebenenfalls noch in Mischung mit Natriumarsenat innig mischt, wobei As u. Sn in Alkalisalze ihrer Oxysäuren verwandelt werden u. Sb bezw. Sn an ihrer Stelle sich mit dem Pb o. dgl. legiert. (A. P. 1 580 138 vom 11/12. 1924, ausg. 13/4. 1926.)  
KÜHLING.

**David Belais, Inc.**, übert. von: **David Belais**, New York, *Weißgold*, bestehend aus einer Legierung von 75—85% Au, 10—18% Ni, 2—9% Zn u. 0,5—2% Mn. (A. P. 1 584 352 vom 30/4. 1921, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

**American Magnesium Corp.**, übert. von: **Herman E. Bakken**, Niagara Falls, V. St. A., *Magnesiumaluminiumlegierungen*, enthaltend 8% Al u. 0,2—1% Mn. Man schm. Al mit Mn zusammen u. gibt die Schmelze zu geschmolzenem Mg. Die Legierungen sind beständiger gegen korrodierende Einflüsse als Mg. (A. P. 1 584 688 vom 25/8. 1920, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

**International Motor Co.**, New York, übert. von: **William E. Day jr.**, New Brunswick, V. St. A., *Lagermetalle*. Cu wird geschmolzen, 20—25% Pb zugegeben, die Schmelze auf 1500° erhitzt u. 7—10% Sn u. etwa 2% eines Desoxydationsmittels, wie Zn, Ni oder P hinzugefügt. (A. P. 1 584 706 vom 20/10. 1923, ausg. 11/5. 1926.) KÜ.

**Joseph Geppert und Max Giese**, Chicago, *Legierungen*, bestehend aus 2—16 Teilen Bi, 62—72 Teilen Pb, 16—24 Teilen Sb u. 0,5—7,5 Teilen Cd. Die Legierungen besitzen den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie Glas u. eignen sich zum Verbinden von Metall u. Glas sowie von Glas mit Glas. (A. P. 1 584 922 vom 6/10. 1922, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

**Vulcan Louisville Smelting Co.**, übert. von: **Walter van de Mark**, Chicago, *Gekörnte Schlacke*. Rückstände von Messing- u. Kupferschmelzereien werden mit CaO oder Kalkstein gemischt, die Mischungen geschmolzen u. durch Gießen der Schmelze in W. gekörnt. Bei genügendem Zusatz von CaO u. ausreichend langem Erhitzen wird den Rückständen der gesamte Gehalt an Fe entzogen u. ein farbloses Erzeugnis erhalten, ist das Fe nicht völlig entzogen, so ist die Schlacke grün, durch Zusatz von Co oder Cu erhält man blaue bzw. rote Schlacken. (A. P. 1 582 318 vom 23/5. 1924, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

**Hippolyte François Guillet**, La Chambre, Frankreich, *Zinn aus Weißblechabfällen u. dgl.* Die Abfälle werden mit alkal. Hypochloritlsg. ausgelaugt, wobei solche Bedingungen einzuhalten sind, daß eine an Alkalichlorid gesätt. Lsg. von Alkalistannat entsteht, welche mindestens 15 g Sn je l enthält. Diese Lsg. wird im Kreislauf bei etwa 50° unter Verwendung unangreifbarer Elektroden elektrolysiert, die elektrolysierte Lsg. zum Auslaugen weiterer Weißblechabfälle benutzt, dann mittels einer Pumpe zum Elektrolysiiergefaß zurückgeführt usw. (Oe. P. 103 475 vom 26/3. 1924, ausg. 10/6. 1926. Blg. Prior. 6/11. 1923.) KÜHLING.

**Arnold Mohn und James A. Walsh**, Indianapolis, V. St. A., *Herstellung von Metallüberzügen*. Auf dem zu überziehenden Gegenstand wird eine feuchte Mischung eines Salzes des Metalles, welches auf dem Gegenstand niedergeschlagen werden soll, u. eines fein verteilten, stark elektropositiven Metalles verrieben. Z. B. verreibt man auf einer Kupferplatte ein feuchtes Gemisch von FeSO<sub>4</sub> u. gepulvertem Zn, wobei auf dem Cu ein glatter glänzender Eisenbelag von beliebiger Stärke entsteht, oder man verreibt auf einer Eisenplatte eine feuchte Mischung von CuSO<sub>4</sub> u. gepulvertem Zn, wobei ein beliebig starker Belag von Cu entsteht. Bei Anwendung mehrerer Salze bilden sich Beläge mehrerer Metalle bzw. von Legierungen. (A. P. 1 582 617 vom 22/6. 1925, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

**Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston**, Frankreich, *Erhitzen von Metallen*. Das Erhitzen von Metallen, besonders Metallmassen von großem Vol. erfolgt mittels „atomaren“ H, d. h. H<sub>2</sub>, der durch einen elektr. Lichtbogen geblasen wird, dabei unter Aufnahme großer Wärmemengen in einatomigen H zerfällt u. die aufgenommene Wärmemenge bei der unmittelbar darauf erfolgenden Wiedervereinigung zu molekularem H<sub>2</sub> an das zu erhaltende Metall wieder abgibt. Das Verf. ist zum Erschmelzen von Fe aus Abfalleisen aber auch zum Löten von Metallen verwendbar, wobei das Lötmetall mittels des atomaren H in der Löt-

stelle geschmolzen wird. (F. P. 604 226 vom 24/7. 1925, ausg. 30/4. 1926. A. Prior. 30/7. 1924.)

KÜHLING.

**Electro-Metallurgical Co.**, übert. von: **Glen D. Bagley**, Great Neck, V. St. A., *Verbinden von Metallen*. Metalle der Chromgruppe, welche sich nicht mit Cu legieren, werden mit diesem durch Vermittlung von Ni verbunden, welches sich mit beiden legiert. Man stellt z. B. zunächst eine Legierung von 75% W oder Mo u. 25% Ni her u. überschichtet diese Legierung in hoch erhitztem Zustand mit geschmolzenem Cu, wobei feste Bindung der Metalle erfolgt. (A. P. 1 582 024 vom 29/5. 1924, ausg. 27/4. 1926.)

KÜHLING.

**Harry R. Pennington**, Chicago, V. St. A., *Lötstab*. Aus Fe, Stahl, Eisenlegierung oder eisenfreien Legierungen oder Metallen bestehende Lötstäbe für die Lichtbogenschweißung, bei der die Lötstäbe eine der Lichtbogenelektroden bilden, werden durch Eintauchen in eine Mischung von Wasserglas u. CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Gemischen von Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. CaCO<sub>3</sub> oder BaCO<sub>3</sub> mit einem diese Stoffe enthaltenden Überzug versehen. Dieser beschleunigt das Erstarren des vom Lötstab abgeschmolzenen Metalls auf der Lötstelle. (A. P. 1 583 169 vom 3/5. 1922, ausg. 4/5. 1926.)

KÜH.

**Packard Motor Car Co.**, übert. von: **John de May**, Detroit, V. St. A., *Aluminiumlot*, bestehend aus einer Legierung von 9,5% Al, 20% Zn, 68% Sn u. 2,5% Sb. (A. P. 1 584 219 vom 26/2. 1919, ausg. 11/5. 1926.)

KÜHLING.

**Honoré Caron**, Frankreich, *Löten von Aluminium*. Die zu verlötenden, sorgfältig gereinigten Stücke von Al werden erhitzt u. auf die Lötstelle eine geschmolzene Legierung von 45 Teilen Zn u. 55 Teilen Sn aufgebracht. (F. P. 606 058 vom 3/11. 1925, ausg. 7/6. 1926.)

KÜHLING.

**American Copperas Co.**, Youngstown, Ohio, übert. von: **Henry S. Marsh** und **Ralf S. Cochran**, *Regenerierung von Beizlaugen*. Zu der Fe-Salze in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Lsg. setzt man nach dem Gebrauch frische Säure hinzu u. trennt den Cu-Gehalt ab. (A. P. 1 589 610 vom 8/7. 1925, ausg. 22/6. 1926.)

KAUSCH.

**Louis Pierre Montchanin**, Frankreich, *Abbeizen und Schützen von Metallen*. Die Metalle werden, um sie gegen zerstörende Wirkungen von Luft, Feuchtigkeit, Hitze u. dgl. zu schützen oder durch solche Einww. gebildete Oxyde, Sulfide o. dgl. zu entfernen, mit Säuren, welche eine oder mehrere SH-Gruppen enthalten, Estern, Salzen o. dgl. von ihnen, vorzugsweise aber mit den Thiosulfaten des NH<sub>3</sub> oder Mg behandelt. (F. P. 604 536 vom 9/1. 1925, ausg. 6/5. 1926.)

KÜHLING.

**Bréville et Huré**, Frankreich, *Färben von Metallgegenständen*. Stahlgegenstände, besonders Kugeln, werden gebeizt, elektrolyt. mit einer dünnen Kupferschicht überzogen, durch Eintauchen in ein HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaCl enthaltendes Bad von neuem gebeizt u. dann mittels einer alkoh. Lsg. eines geeigneten Farbstoffes gefärbt oder elektrolyt. vergoldet oder versilbert. Bei Gegenständen aus Al ist das Beizen u. Verkupfern vor dem Behandeln mit der alkoh. Farbstofflsg. bzw. dem elektrolyt. Vergolden oder Versilbern nicht nötig. (F. P. 605 182 vom 24/1. 1925, ausg. 20/5. 1926.)

KÜHLING.

**Charles Totot-Gibaru**, Frankreich, *Bleifreie Emailen*. Es werden nacheinander 2 Emailsätze in Puderform auf das zu emailierende Metall aufgebracht, von denen das eine z. B. 22,63% SiO<sub>2</sub>, 3,76% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% CaO, 23,44% ZnO, 16,6% Na<sub>2</sub>O, 2,63% K<sub>2</sub>O, 12,5% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13,72% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 2,02% F, der andere z. B. 15,06% SiO<sub>2</sub>, 1,08% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12,65% CaO, 18,48% Na<sub>2</sub>O, 30,12% ZnO, 21,15% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 2,43% F enthält. (F. P. 30 444 vom 1/5. 1925, ausg. 8/5. 1926. Zus. zu F. P. 597 146; C. 1926. I. 1711.)

KÜHLING.

**Zaidan Hoin Rikagaku Kenkyujo**, übert. von: **Masatosi Okochi** und **Motokiti Hanaoka**, Tokyo, Japan, *Herstellung von Eisenbelägen*. Magnet. eisenhaltiger Sand, Ocker o. dgl. werden mit Kohle gemischt, bei 900—1000° in reduzierender Atm. in Eisenschwamm verwandelt u. magnet. geschieden. Das Erzeugnis wird mit

annähernd der gleichen Menge Pyrit o. dgl. gemischt, in einer durchlässigen Hülle um eine Anode aus Fe oder Pb herum angeordnet u. unter Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl als Elektrolyt u. einer verhältnismäßig kleinen Kathode aus Messing o. dgl. bei 60—90° mit 4—8 Amp. je qdem u. etwa 1,5 V elektrolysiert. (A. P. 1 582 423 vom 2/4. 1924, ausg. 27/4. 1926.)

KÜHLING.

**Madsenell Corp.**, übert. von: **Charles P. Madsen**, New York. *Elektrolytische Erzeugung von Metallbelägen*. Fest haftende, schmidbare Beläge von Metallen der Eisengruppe, besonders von Ni, in beliebiger Stärke, werden erhalten, wenn die metall. oder nicht metall., dann graphitieren Kathoden während der Elektrolyse in kurzen Zwischenräumen aus dem Bade herausgehoben werden. Die Dauer der Zwischenräume richtet sich nach der Temp. des Elektrolyten, seinem Gehalt an Säure bezw. Alkali u. dgl., schwankt aber zwischen 1/2 u. 1 Min.; die Dauer der Entfernung aus dem Bade ist ebenfalls von diesen Bedingungen abhängig u. schwankt zwischen 2 u. 6 Sek. (A. P. 1 583 891 vom 19/9. 1918, ausg. 11/5. 1926.)

KÜHLING.

**Vormbusch & Co. G. m. b. H.**, Dortmund, *Rostschutzfarbe*, gek. durch die Verwendung von fein gemahlener Fe-Si-Legierung als Grundkörper. (D. R. P. 430 833 Kl. 22 g vom 31/7. 1925, ausg. 23/6. 1926.)

KAUSCH.

## IX. Organische Präparate.

**S. K. Kulkarni Jatkar** und **H. E. Watson**, *Alaun als Katalysator zur Herstellung von Ather*. Zur katalyt. Darst. von A. aus A. verwenden Vff. einen Katalysator, den sie erhalten, indem sie Kaliumalaun zunächst auf 200° bis zum vollkommenen Zerfall erhitzen, dann mit der gleichen Menge geschmolzenen Alaun vermischen, die erhaltene Paste 2 Stdn. auf 200—220° erhitzen u. das harte Prod. auf einem 20—60 Maschensieb sieben. Beim Überleiten von A.-Dämpfen über den auf 225° erhitzten Katalysator erhalten Vff. neben unverändertem A. 75% Ä. u. nur Spuren von Äthylen. Eine dazu geeignete Apparatur wird beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T 168—70. Bangalore, Indien.)

BRAUNS.

**Harold T. Stowell**, *Herstellung von Chinizarin grün*. Das Verf. ist schon im A. P. 1548768 (C. 1926. I. 1050) beschrieben worden. Statt das *Chinizarin grün* auskrystallisieren zu lassen, kann man auch die Reaktionsmischung in W. gießen u. das Lösungsm. durch Dampfdest. entfernen. Das Prod. ist weniger rein, kann aber in bekannter Weise gereinigt werden. An Stelle von Benzoesäure können Borsäure, Essigsäure, HCl usw., an Stelle von Zn-Staub Zn in anderer Form, SnCl<sub>2</sub> usw. verwendet werden. Nimmt man nur 1/3 oder 1/2 so viel p-Toluidin wie angegeben u. arbeitet bei 120—140°, so entsteht ein *Mono-p-toluidinoanthrachinon*. In diesem Falle kann auch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl als Lösungsm. dienen. (Chemicals 25. 25—26.)

LINDENBAUM.

**Donald Henry Richardson**, *Über die Fabrikation von Phenacetin aus p-Chlornitrobenzol*. Für die Überführung des *p-Chlornitrobenzols* in *p-Nitrophenetol* benutzt Vf. das kürzlich (Journ. Chem. Soc. London 129. 522; C. 1926. I. 3139) angegebene Verf. mit NaOH statt KOH. Zur Befreiung des A. von Aldehyd wird derselbe über ca. 0,2% m-Phenylendiaminhydrochlorid dest. Nach beendigter Rk. wird das überschüssige NaOH mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, der A. abdest., aus dem Prod. das Nitrophenol mit Soda herausgewaschen. — Die Red. zu p-Phenetidin wird mit Fe u. HCl bei 60° (12 Stdn.) ausgeführt, das ganze Rk.-Prod. mit extrahiertem Treber zu einer porösen M. gemischt, mit sd. Bzl. extrahiert, das Phenetidin im Vakuum dest. Die Red. mit Na<sub>2</sub>S ist zwar bequemer, aber teurer. — Die Acetylierung des Phenetidins erfolgt wie üblich mit dem gleichen Gewicht sd. Eg., wobei allerdings eine stark verd. Essigsäure zurückgewonnen wird. Vf. hat folgendes Verf. ausprobiert: Phenetidin oder sein Hydrochlorid + Na-Acetat wird mit Eg. in Toluol dest., wobei das Destillat einen Turm mit Na-Acetat passiert u. in das Rk.-Gefäß zurückkehrt. Beim Erkalten krystallisiert das meiste *Phenacetin* aus. Aus dem Filtrat wird Eg.-Toluol abdest., aus dem Rück-

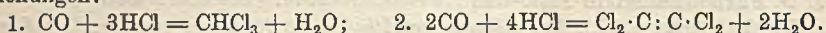
stand der Rest des Phenacetins mit sd. W. extrahiert. Ausbeute bis 96%. Die Toluol-Lsg. muß mindestens 24% Eg. enthalten. Eine gewisse Menge Eg. geht infolge Lsg. in der wss. Na-Acetatslg. des Turms verloren, kann jedoch in Na-Acetat umgewandelt worden. — p-Nitrophenetol kann auch direkt durch Fe u. sd. Eg. in Phenacetin übergeführt werden, doch ist dieses Verf. erheblich teurer. — Für sämtliche Stufen der Fabrikation sind im Original die Kosten angegeben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 200—03. London, Northern Polytechn.) LINDENBAUM.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Ernst** und **Hans Wahl**, Höchst a. M.), *Darstellung von Äthylenchlorid*, darin bestehend, daß man Äthylen in Ggw. von Katalysatoren bei erhöhter Temp. mit HCl u. O<sub>2</sub> behandelt. — Die Rk. erfolgt im Sinne der Gleichung:  $C_2H_4 + 2HCl + O = C_2H_4Cl_2 + H_2O$ . Die HCl kann sowohl gasförmig als auch in Form verdampfter wss. HCl, der O<sub>2</sub> in reiner Form oder als Luft verwendet werden. Durch Überleiten des Reaktionsgemisches über die Katalysatoren kann die Rk. ununterbrochen gestaltet werden. Als Katalysator findet vorteilhaft Cu Verwendung, doch eignen sich hierzu auch Au u. solche Metalle, die B. von Cl<sub>2</sub> aus HCl u. O<sub>2</sub> veranlassen. Z. B. setzt man 100 Voll. Luft ca. 20 Voll. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. so viel HCl-Gas zu, daß mindestens 40 Voll. HCl im Gasgemisch vorhanden sind, u. läßt dieses durch einen auf 300° erhitzten u. mit CuCl<sub>2</sub> getränkte Bimssteinstücke enthaltenden säurefesten Kontaktraum streichen. Das entweichende Gasgemisch wird stark gekühlt u. durch Eiswasser geleitet, wodurch W., überschüssige HCl u. die Hauptmenge des *Äthylenchlorids* kondensiert werden. Aus den den Kühler verlassenden Gasen können nach Auswaschen der letzten Reste HCl noch kleine Mengen *Äthylenchlorid* durch Absorption mittels akt. Kohle u. nachheriges Austreiben gewonnen werden. — Analog verfährt man bei Verwendung eines Gasgemisches aus 5 Voll. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 4 Voll. HCl u. 1 Vol. O<sub>2</sub>. Neben Äthylenchlorid bilden sich nur Spuren anderer chlorierter KW-stoffe, wie *Äthylidenchlorid* u. höher chloriertes Äthan. (D. R. P. 430 539 Kl. 12o vom 21/4. 1922, ausg. 23/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Standard Development Company**, Delaware, übert. von: **Marion B. Hopkins**, Elizabeth, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Nitroderivaten nicht aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Aliphat. oder alicycl. KW-stoffe werden bei einer Temp. von mindestens 115°, jedoch nicht wesentlich oberhalb ihres Kp., mit HNO<sub>3</sub> u. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> behandelt. — Z. B. wird eine Octanfraktion des *Petroleums*, Kp. 125—130°, mit 94%ig. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. 68%ig. HNO<sub>3</sub> gemischt u. die Mischung im Ölbad auf 130—140° erhitzt, wobei der KW-stoff als ölige Schicht auf dem eine viscose Schicht bildenden HNO<sub>3</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gemisch schwimmt. Während des Erhitzens dest. ein Gemisch aus W., unverändertem KW-stoff u. N-Oxyd ab, das kondensiert wird. Der aus dem Kondensat abgeschiedene KW-stoff geht in der Arbeitsgang zurück. Nach 9-std. Erhitzen ist die HNO<sub>3</sub> verbraucht. Man kühlt ab, rührt weitere Mengen 68%ig. HNO<sub>3</sub> in die Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Schicht u. erhitzt unter den gleichen Bedingungen weitere 6 Stdn. Beim Abkühlen scheiden sich die *Nitroverb.* zusammen mit unveränderten KW-stoffen als Öl aus, das als solches als *Lösungsm. für Harze* u. *Celluloseester* Verwendung finden kann. Dest. man das abgehobene Öl mit Wasserdampf, so gehen *Mononitroverb.* u. KW-stoffe mit dem Dampf über, während der Rückstand aus *Dinitroverb.* besteht. Die *Mononitroverb.* werden durch Vakuumdest. gereinigt u. bestehen aus nahezu reinem *Mononitrooctan*, während der obige Rückstand in der Hauptsache *Dinitrooctan* enthält. Die Ausbeute an *Mononitroverb.* beträgt 40—60%, die an *Dinitroverb.* 50—60% des angewandten KW-stoffs. In analoger Weise lassen sich *Nonan*, *Decan* oder *Mischungen* dieser KW-stoffe sowie von *Octan* u. *Nonan*, ferner *Gasolin* u. *cyclo-Hexan* nitrieren. (A. P. 1 588 027 vom 18/3. 1922, ausg. 8/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Richard Thurm**, Saginaw, Michigan, V. St. A., *Herstellung von Chloroform und Tetrachloräthylen*. Trockenes, reines HCl-Gas u. reines, trockenes CO werden für sich

unter hohem Druck komprimiert, miteinander im Verhältnis von 1 Vol. CO zu 3 Voll. HCl-Gas gemischt u. bei einer Temp. oberhalb 205°, zweckmäßig bei 230—340°, über einen NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. CuO in gleichen Teilen enthaltenden Katalysator geleitet. — Die den Kontaktraum verlassenden Gase werden abgekühlt, wobei *Chlf.* u. *Tetrachloräthylen* kondensiert werden. Die nicht kondensierten komprimierten Gase werden nach Zugabe frischer Mengen komprimierten CO u. HCl-Gases in den Reaktionsraum zurückgeleitet. Die Trennung des Chlf. vom Tetrachloräthylen erfolgt nach bekannten Methoden. Die dem Verf. zugrunde liegende Rk. erfolgt im Sinne nachstehender Gleichungen:



(A. P. 1 590 265 vom 20/8. 1925, ausg. 29/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Reinigung synthetisch aus den Oxyden des Kohlenstoffs durch Behandeln mit Wasserstoff gewonnener Verbindungen, wie Methanol, höhere Alkohole, Ester u. dgl.*, dad. gek., daß man diese Stoffe in der Wärme fl. oder in Dampfform, zweckmäßig bei der Dest., mit Oxalsäure behandelt. — Man kann der Fl. vor der Dest. kristallisierte oder entwässerte *Oxalsäure*, z. B. 2% oder darunter, zusetzen u. dann dest., oder man leitet die überdestillierenden Dämpfe der Fl. durch eine Schicht von Oxalsäure oder von mit der Säure imprägnierten Füllkörpern. Das zu destillierende *CH<sub>3</sub>OH* kann hochprozentig oder verd. vorliegen oder besonders verd. werden. Neben der Oxalsäure kann auch poröse absorbierende Kohle zugegeben oder die Absorptionskohle vorher mit der Säure imprägniert u. in das zu destillierende fl. *CH<sub>3</sub>OH* eingetragen oder der Dampf hindurchgeleitet werden. Es wird so der fremde Geruch des synthet. *CH<sub>3</sub>OH* beseitigt. In gleicher Weise kann man die durch Red. von CO bzw. CO<sub>2</sub> gewonnenen *höheren Alkohole* u. *Ester* zur Verbesserung ihres Geruchs behandeln. Auch *saure Oxalate* sind verwendbar. (D. R. P. 430 623 Kl. 12o vom 15/1. 1924, ausg. 21/6. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**U. S. Industrial Alcohol Co., Inc.**, West Virginia, übert. von: **Herman F. Willkie**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Reinigung von Propylalkoholen*. Rohrer *Propyl-* oder *Isopropylalkohol* wird mit *KMnO<sub>4</sub>-Lsg.* behandelt, der Alkohol abdest., die erste u. letzte Fraktion des Destillats besonders aufgefangen, die Mittelfraktion mit verd., ca. 25%ig. *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* versetzt, erneut dest., die überdest. Dämpfe mit *KMnO<sub>4</sub>-Lsg.* behandelt u. hierbei wieder der erste u. letzte Anteil besonders aufgefangen. Die Mittelfraktion besteht aus *reinem Propyl-* bzw. *Isopropylalkohol*. (A. P. 1 583 328 vom 4/11. 1921, ausg. 4/5. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

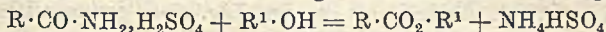
**Seth Bliss Hunt**, Mount Kisko, New York, übert. von: **Matthew D. Mann, jr.**, Roselle, und **Robert B. Lebo**, Elizabeth, New Jersey, V. St. A., *Reinigen und Geruchlosmachen von Isopropylalkohol*. Man versetzt den rohen Alkohol mit *HgCl<sub>2</sub>* bzw. *ZnCl<sub>2</sub>*, gibt gegebenenfalls wss. *NaOH* u. geringe Mengen von *Ca(OCl)<sub>2</sub>*, *NaOCl-Lsg.* oder *Br* hinzu u. dest. — Z. B. wird 91%ig. *Isopropylalkohol* mit wss. gesätt. *HgCl<sub>2</sub>-Lsg.* gründlich gemischt u. 2—3 Tage stehen gelassen. Hierauf gibt man unter starkem Rühren *NaOH 14° Bé* hinzu u. dest. den nunmehr reinen u. geruchlosen *Isopropylalkohol* ab. — Oder der rohe 91%ig. Alkohol wird mit *ZnCl<sub>2</sub>* versetzt, 2—3 Tage stehen gelassen u. sofort dest. oder zuvor mit *NaOH 14° Bé* bis zur alkal. Rk. u. gegebenenfalls geringen Mengen *Ca(OCl)<sub>2</sub>* vermischt u. dann der Dest. unterworfen. — Auch höhere Alkohole, wie *Amylalkohol* können in derselben Weise gereinigt werden. (A. P. 1 585 042 vom 27/10. 1921, ausg. 18/5. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Clarence P. Byrnes**, Sewickly, Pennsylvania, übert. von: **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Formaldehyd und Ameisensäure aus Methan oder dieses enthaltenden Gasen*. Man leitet ein Gemisch aus 1 Vol. *CH<sub>4</sub>* oder dieses enthaltenden Gasen u. 3 Voll. Luft über feste, metalloxydhaltige Katalysatoren bei 600° nicht übersteigenden Temp. — Man leitet z. B. ein ca. 85% *CH<sub>4</sub>*

enthaltendes *Naturgas* mit Luft gemischt über einen Mo-Oxyd enthaltenden Katalysator bei ca. 550°. Das austretende Gasgemisch wird durch Kühlung kondensiert. Das Kondensat enthält in der Hauptsache wss.  $CH_2O$ -Lsg. u. wenig  $HCO_2H$ . Man kann das den Reaktionsraum verlassende Gas auch in  $NaHSO_3$ , wss.  $NH_3$ - oder  $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg. einleiten u. den  $CH_2O$  als *Disulfitverb.* oder als  $C_6H_{12}N_4$  abscheiden. Der Katalysator kann auf Asbest niedergeschlagen u. mit  $Ag_2O$  vermischt sein. Zur Beschleunigung der Rk. kann die Luft vor dem Mischen mit dem  $CH_4$ -haltigen Gas ozonisiert werden. Die Ausbeute an  $CH_2O$  in Form einer 40%ig. Lsg. beträgt bestenfalls 6,75% des angewandten  $CH_4$ . (A. P. 1 588 836 vom 26/2. 1924, ausg. 15/6. 1926.) SCHOTTL.

**Roessler & Haslacher Company**, New York, übert. von: **Ralf B. Trusler**, Dormont, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Alkylestern aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren*. Die nach dem Verf. des A. P. 1581621; C. 1926. II. 294 erhältlichen sauren schwefelsauren Salze aliphat. oder aromat. Carbonsäureamide werden mit Alkoholen behandelt. — Die Rk. erfolgt im Sinne der Gleichung:



ohne Abspaltung von  $W$ ., so daß die Umsetzung nahezu quantitativ ist. Z. B. wird *Formamidsulfat* in mit Rückflußkühler versehenem Gefäß unter Kühlung mit  $A$ . übergossen. Nach kurzer Zeit setzt die Rk. ein. Zum Schluß wird auf ca. 50° erwärmt u. der *Ameisensäureäthylester* abdest. Als Rückstand erhält man  $NH_4HSO_4$ . Der Ester wird fraktioniert u. sd. unter 760 mm Druck bei 54—55°. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von: *Ameisensäureallylester*,  $Kp_{760}$  83,2—84°, aus: *Allylalkohol* u. *Formamidsulfat*, — *Essigsäurebenzylester*,  $Kp_{760}$  215—216°, aus: *Benzylalkohol* u. *Acetamidsulfat*, — *Benzoedure-n-propylester*,  $Kp_{740}$  229,1—230,2° aus: *n-Propylalkohol* u. *Benzamidsulfat*, — *Glykoldiformiat*,  $Kp_{8,5}$  69—71°, aus: *Formamidsulfat* (2 Moll.) u. *Äthylenglykol*, — *Glykolmonoformiat*, farblose, nahezu geruchlose Fl., aus *Formamidsulfat* (1 Mol.) u. *Äthylenglykol*, — *Glycerinmonoformiat*, farblose Fl. aus: 1 Mol. *Glycerin* u. 1 Mol. *Formamidsulfat*, — sowie von: *Glycerindiformiat*, farblose Fl., aus: 1 Mol. *Glycerin* u. 2 Moll. *Formamidsulfat*. (A. P. 1 584 907 vom 22/7. 1925, ausg. 18/5. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H.**, München (Erfinder: **Erich Baum** und **Willy O. Hermann**), *Polymerisation von Vinylverbindungen* durch Erhitzen derselben unter Druck in Ggw. von Superoxyden als Katalysatoren, dad. gek., daß man die Superoxyde in Ggw. von  $W$ . verwendet. — 2. dad. gek., daß man die wss. Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd als Katalysator verwendet. — Durch diese Arbeitsweise wird die Ausbeute erhöht; man erhitzt *Vinylacetat* mit wss.  $H_2O_2$ , Benzoylsuperoxyd oder  $Ba_2O_2$  im Autoklaven auf etwa 110°. (D. R. P. 431 146 Kl. 39b vom 14/8. 1924, ausg. 29/6. 1926. A. P. 1 586 803 vom 8/8. 1925, ausg. 1/6. 1926. D. Prior. 13/8. 1924.)

FRANZ.

**Eastman Kodak Company**, übert. von: **Hans T. Clarke**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von Pentaerythrittracetat*. Ein Gemisch aus *Pentaerythrit*, *Eg*. u. wenig wasserfreier  $H_2SO_4$  wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, die Temp. jedoch unterhalb 105° gehalten. Entweichen keine Wasserdämpfe mehr aus dem Kühler, so wird die Temp. langsam auf ca. 118° gesteigert, bis kein  $W$ . u.  $CH_3CO_2H$  mehr entweichen. Das rohe *Pentaerythrittracetat*,  $Kp_{9}$  184—186°,  $Kp_{20}$  190—192°, kann durch fraktionierte Dest. gereinigt werden u. ist dann genügend rein zur Herst. von *Celluloseesterlsgg.* Ganz rein erhält man es durch Umkrystallisieren aus h. Bzl. in farblosen Nadeln. Zur Entfernung des  $H_2SO_4$  gibt man zu dem Estergemisch vor der Fraktionierung  $Na$ -Acetat in einer etwas größeren als zur Neutralisation der  $H_2SO_4$  erforderlichen Menge. Es dest. dann  $CH_3CO_2H$  u. der Ester über, während  $Na_2SO_4$  u. etwas  $Na$ -Acetat unl. zurückbleiben. (A. P. 1 583 658 vom 1/8. 1924, ausg. 4/5. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**California Cyanide Co., Inc.**, übert. von: **Robert W. Poindexter, jr.**, Los Angeles, V. St. A., *Blausäure*. Gemische von NH<sub>3</sub> u. KW-stoffen, wie Naturgas, Petroleumgase oder -dämpfe, Steinkohlenteerdestillate o. dgl. werden durch Röhren aus glasiertem Ton, Quarz o. dgl. geleitet, welche auf Temp. von 900—1450° gehalten werden. Die Erzeugnisse werden in W., A., verd. Säuren, Kalkmilch, Alkalilauge o. dgl. aufgenommen u. von etwa mit aufgenommenem, unverändertem NH<sub>3</sub> in üblicher Weise getrennt. (A. P. 1 584 137 vom 2/12. 1919, ausg. 11/5. 1926.) KÜ.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Marc Darrin**, Wilkinsburgh, V. St. A., *Gewinnung von Thiocyanaten*. Thiocyanate enthaltende Lsgg. werden so weit eingedampft, daß sie beim Abkühlen Hydrate der (Alkali-)Thiocyanate in Kristallen abscheiden. (A. P. 1 584 852 vom 16/1. 1923, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Rolfe E. Glover, jr.** und **Thomas Hunton Rogers**, Wilmington, *Verarbeitung von Rohcyaniden*. Rohe Erdalkalicyanide, vorzugsweise das aus Kalkstickstoff gewonnene Gemisch von Ca(CN)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaO u. NaCl werden in W. gel., die Lsg. mit der wss. Lsg. eines geringen Überschusses des Natriumsalzes einer Säure, welche wl. Kaliumsalze bildet, vorzugsweise Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, allmählich in Anteilen versetzt, die nur NaCN u. NaCl enthaltende Lsg. vom Nd. abfiltriert u. eingedampft. (A. P. 1 586 509 vom 12/3. 1921, ausg. 25/5. 1926.) KÜ.

**John W. Livingston**, St. Louis, Missouri, und **Lucas P. Kyrides**, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von Mononitrochlorbenzol*. Man gibt bei Temp. von 70—240° zu einer 65—90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allmählich ein Gemisch von Monochlorbenzol u. festem NaNO<sub>3</sub>. — Z. B. wird ein gut gerührtes Gemisch von 81%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Monochlorbenzol auf ca. 100° erwärmt u. zu der h., gerührten u. emulgierten Mischung ganz allmählich gepulvertes NaNO<sub>3</sub> 96—98%ig., Monochlorbenzol u. 93%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben. Innerhalb 2—5 Stdn. erfolgt die Zugabe des Gemisches unter Aufrechterhaltung einer Temp. von 110—130°. Man hält hierbei noch 1 Stde. bis zur Beendigung der Nitrierung. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist die übliche. Das Mononitrochlorbenzol wird so in sehr hoher Ausbeute, frei von teerigen u. harzigen Verunreinigungen, sowie von Polynitroverb. gewonnen. Die Nitrierung selbst verläuft ohne nennenswerte Entw. von N-Oxyden u. entsprechenden Verlusten an HNO<sub>3</sub>. (A. P. 1 586 253 vom 8/8. 1925, ausg. 25/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Clarence P. Harris**, New York, und **Nathaniel M. Elias**, New Brunswick, New Jersey, V. St. A., *Herstellung aromatischer Diazoverbindungen*. Aromat. Amine werden mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Alkalinitrat, bezw. mit NO·SO<sub>3</sub>·OH behandelt. — Z. B. wird Anilin mit einer zur völligen Umwandlung der Base in Anilinsulfat unzureichenden Menge 93%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. An Stelle des überschüssigen Anilins können andere organ. Lösungsm., wie Anilinöl, verwendet werden. Hierauf gibt man geringe Mengen (ca. 2% des Anilins) HCl als Katalysator hinzu u. trägt bei einer Temp. von ca. 45° festes NaNO<sub>3</sub> in der berechneten Menge allmählich in das Gemisch ein. Hierbei fällt in großen Mengen das bei der Rk. entstandene Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus. Die von ihm befreite Lsg. des Diazobenzolsulfats kann in üblicher Weise weiterverarbeitet werden. (A. P. 1 585 145 vom 17/6. 1924, ausg. 18/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**The Newport Company**, Carrollville, Wisconsin, übert. von: **Oliver W. Brown**, Bloomington, Indiana, und **Clyde O. Henke**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von aromatischen Hydrazoverbindungen*. Man behandelt aromat. Azoxy- oder Azoverbb. in einem organ. Lösungsm. in Ggw. eines Ni-Katalysators bei erhöhter Temp. mit H<sub>2</sub> oder diesen enthaltenden Gasen. — Z. B. wird zu einer alkoh. Lsg. von Azobenzol feinverteiltes metall. Ni gegeben, das Gemisch auf 100° erhitzt u. unter kräftigem Schütteln H<sub>2</sub> unter Druck eingeleitet. In guter Ausbeute entsteht Hydrazobenzol, das durch Behandeln mit verd. Säuren leicht in Benzidin übergeführt wird. Bei zu hohem Druck oder zu hohen Temp. entsteht leicht das entsprechende Amin, so bei 126° unter höherem Druck als oben in quantitativer Ausbeute aus Azobenzol



das *Anilin*, während bei niedrigeren Temp., wie 80°, nur sehr schlechte Ausbeuten an Hydrazobenzol erhalten werden. An Stelle von Azobenzol lassen sich mit dem gleichen Erfolge *Azoxybenzol*, Mischungen dieses mit *Azobenzol* oder andere Azoxy- u. Azoverbb. der arom. Reihe zu den entsprechenden Hydrazoverbb. reduzieren. (A. P. 1 589 936 vom 2/11. 1925, ausg. 22/6. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Leopold Cassella & Co. G. m. b. H.**, Frankfurt a. M., *Herstellung einer Amino-oxychlorbenzolarsinsäure und ihrer N-Acyllderivate*. Nitro-3-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure wird in alkal. Medium der Red. unterworfen u. die entstehende Aminosäure mit acylierenden Mitteln behandelt. — Z. B. wird *3-Chlor-4-oxy-1-aminobenzol* diazotiert, die *Diazoverb.* mit Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> in die *3-Chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure* übergeführt, diese bei 10° mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 66° B<sub>6</sub>, versetzt, bei 0—3° HNO<sub>3</sub> einfließen gelassen, die Temp. dann auf 12° erhöht u. das Gemisch in Eiswasser gegossen, wobei sich die *Nitro-3-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure*, schwachgelbe Krystalle, abscheidet, die abgesaugt u. feucht mit W. u. NaOH gemischt u. in der üblichen Weise alkal. reduziert wird. Die alkal. Reduktionslsg. wird mit HCl neutralisiert, auf 50° erwärmt u. dann *Essigsäureanhydrid* zugegeben. Ist keine diazotierbare Substanz mehr zugegen, wird die Lsg. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> schwach alkal. gemacht u. bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Abkühlen krystallisiert die rohe N-Acetylverb. aus, die aus h. W. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Die *Acetylamino-3-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure*, Nadeln, ist wl. in k. W., CH<sub>3</sub>OH u. A., ll. in h. W., verd. Alkalihydroxyden u. Alkalicarbonaten, unl. in Ä., Bzl., CCl<sub>4</sub> u. Lg. Beim Erhitzen mit verd. NaOH wird sie zur *Amino-3-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure* versoift. Die Aminosäure, Nadeln, zll. in h. u. wl. in k. W., ll. in verd. Alkalien u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, unl. in Ä., Bzl. u. Lg., zll. in h. CH<sub>3</sub>OH, findet, ebenso wie die besonders wirksame N-Acetylverb., therapeut. Verwendung. (E. P. 230 487 vom 7/3. 1925, ausg. 6/5. 1925. D. Prior. 10/3. 1924.)

SCHOTTL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Ludwig Benda**, Mainzkur, und **Werner Schmidt**, Fechenheim b. Frankfurt a. M., *Herstellung von N-Acylderivaten der 3-Amino-4-oxy-5-chlorbenzol-1-arsinsäure*. Die in dem vorst. Ref. nach E. P. 230487 beschriebene Amino-oxychlorbenzolarsinsäure enthält die NH<sub>2</sub>-Gruppe in der zweiten freien o-Stellung zur OH-Gruppe, ist also demnach als *3-Amino-4-oxy-5-chlorbenzol-1-arsinsäure* zu bezeichnen. Zur Red. der entsprechenden *Nitrosäure* kann z. B. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. Alkalihydroxyd benutzt werden. Durch Einw. von *Benzoylchlorid* auf die alkal. Reduktionslsg. erhält man die *3-Benzoylamino-5-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure*, aus CH<sub>3</sub>OH Nadelchen, ll. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, wl. in Na-Acetatlsg., unl. in verd. Säuren, nahezu unl. in W. u. Ä., l. in h. CH<sub>3</sub>OH u. A. Dieses Prod. findet ebenfalls therapeut. Verwendung. (A. P. 1 588 382 vom 7/11. 1925, ausg. 8/6. 1926. D. Prior. 10/3. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Wladimir M. Rodionow, Victor K. Matweew** und „Aniltrust“, Moskau, *Herstellung von Diazophenolsulfosäuren und deren kernsubstituierten Derivaten*, darin bestehend, daß man wss. Lsgg. von Salzen der Phenolsulfosäuren oder ihrer Kernsubstitutionsprodd. mit NaNO<sub>2</sub> u. einer Mineralsäure bei niedriger Temp. behandelt. — Man versetzt z. B. eine wss. Lsg. von *phenol-o-sulfosaurem Na* mit NaNO<sub>2</sub>, kühlt auf 0° ab u. säuert ganz allmählich bei niedriger Temp. mit 25—30%<sub>ig</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an. Nach 1-std. Stehen in einer Kältemischung wird die in Prismen ausgefallene Diazoverb. abgesaugt, in konz. HNO<sub>3</sub> gel., in W. gegossen, wieder abgesaugt, ausgewaschen u. bei niedriger Temp. getrocknet. Die Ausbeute an *4-Diazo-1-oxybenzol-2-sulfosaure* beträgt 80% der Theorie. — Durch Einw. von NaNO<sub>2</sub> u. HCl bei 20° auf die wss. Lsg. des Na-Salzes der *Phenol-p-sulfosaure* entsteht eine wss. Lsg. der *2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfosaure*, die in W. wesentlich leichter l. als die isomere Verb. ist. Die durch Kuppelung der Diazoverb. mit *β-Naphthol* ermittelte Ausbeute beträgt 50—60% der Theorie. — Behandelt man die *1-Oxy-2-chlorbenzol-4-sulfosaure* mit NaNO<sub>2</sub> u. HCl, D. 1,1 bei 0°, so entsteht eine Lsg. der *6-Diazo-1-oxy-2-chlorbenzol-4-sulfosaure*, die mit einer alkal.

$\beta$ -Naphtholsg. versetzt, einen Monoazofarbstoff liefert, der Wolle u. Seide in bräunlich-roten, beim Nachchromieren granatrot, beim Nachkupfern kirschrot werdenden Tönen anfärbt. (D. R. P. 430 885 Kl. 12q vom 13/8. 1924, ausg. 24/6. 1926.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Eisleben, Hofheim a. Ts.), Alkaminester *N*-monoalkylierter und *N*-monoalkoxyalkylierter Derivate der *p*-Aminobenzoesäure. (D. R. P. 431 166 Kl. 12q vom 17/2. 1923, ausg. 3/7. 1926. — C. 1926. I. 232 [A. P. 1550350].) SCHOTTLÄNDER.

Abbott Laboratories, Chicago, Illinois, fibert. von: Roger Adams, Urbana, Illinois, Emil Edward Dreger, Rochester, New York, und Ernest H. Volwiler, Chicago, Illinois, V. St. A., Herstellung von *p*-Aminobenzoesäurealkaminestern. Man läßt *p*-Nitrobenzoylchlorid auf Aminoalkohole der allgemeinen Formel:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{N} \cdot [\text{R}]_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (worin R gesätt. oder ungesätt. Alkylreste bedeutet) einwirken u. reduziert die entstandenen Nitrobenzoesäurealkaminester nach den üblichen Methoden. — Man löst z. B. *p*-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. u. gibt unter Rühren 2-Diäthylamino-2-methyläthanol, Fl., Kp.<sub>760</sub> 166—169°, D.<sup>27</sup> 0,8665,  $n_D^{24} = 1,4305$ , hinzu. Man erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, gibt Ä. hinzu u. löst den von der äth.-benzol. Lsg. abdekantierten Rückstand in W. Die wss. Lsg. wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkal. gemacht u. zweimal mit Bzl. extrahiert. Der getrocknete u. filtrierte Auszug gibt beim Einleiten von trockenem HCl-Gas einen bald erstarrenden Nd. des *p*-Nitrobenzoesäure-2-diäthylamino-2-methyläthanoylesterchlorhydrats, aus absol. A. Krystalle, F. 155—156°. Die freie Base schm. bereits bei 15°. Durch Red. mit Zn u. HCl bei 50—60° u. Entzinnen mit HCl erhält man die entsprechende *p*-Aminoverb., Chlorhydrat aus A., Krystalle, F. 159—160°. — In analoger Weise erhält man aus dem 2-Di-*n*-butylamino-2-methyläthanol, Fl., Kp.<sub>10</sub> 112—114°, D.<sup>20</sup> 0,8533,  $n_D^{18} = 1,4426$ , das Chlorhydrat des 2-Di-*n*-butylamino-2-methyläthanoylesters der *p*-Aminobenzoesäure, Krystalle, F. 200—201°, — aus dem 2-Diallylamino-2-methyläthanol, Fl., Kp.<sub>123</sub> 145—147°, D.<sup>20</sup> 0,9103,  $n_D^{20} = 1,4466$  das Monochlorhydrat des entsprechenden *p*-Aminobenzoesäureesters, Krystalle, F. 182—183°, — sowie aus dem: 2-*n*-Butylallylamino-2-methyläthanol, Fl., Kp.<sub>30</sub> 123—125°, den entsprech. den *p*-Aminobenzoesäureester; Monochlorhydrat Öl. Die in W. unl., in Ä. u. Bzl. ll. Alkaminester u. ihre Chlorhydrate besitzen wertvolle anästhesierende Eigenschaften. (A. P. 1 590 792 vom 22/8. 1924, ausg. 29/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

The Ozonid Corporation, übert. von: Alexander S. Ramage, Detroit, Michigan, V. St. A., Herstellung eines Terpenozonids. Man behandelt ein Terpenozonid der Zus.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  in Dampfform mit  $\text{O}_3$  oder dieses enthaltender Luft. — Z. B. wird das durch Einw. von  $\text{O}_3$  oder ozonisierter Luft bei 60° auf *Eucalyptusol* oder *Eucalyptol* u. Kondensation der entstandenen Dämpfe bei 0° erhaltliche, in W. unl., jedoch durch dieses in Terpen u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  sich zers. Prod. in einem Glaskolben, der einerseits mit einem Ozonisorator, andererseits mit einem System mehrerer hintereinander geschalteter Wulffscher Flaschen verbunden ist, auf ca. 80° erwärmt u.  $\text{O}_3$  in den Kolben geleitet, die entweichenden Dämpfe streichen durch die Wulffschen Flaschen, wo sie ihrerseits mit frischem  $\text{O}_3$  behandelt werden. Von dort gehen die Dämpfe durch einen mit Baumwolle oder einen anderen absorbierenden Stoff beschickten Turm in einen Kondensator. Man erhält eine farblose, bewegliche Fl. von niedrigem E., die nicht unzers. dest. werden kann u. bei Berührung mit feuchter Luft während 36—48° akt.  $\text{O}_2$  entwickelt. Die empir. Zus. des Prod. entspricht ungefähr der Formel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . (A. P. 1 585 602 vom 6/4. 1923, ausg. 18/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung eines Gemisches von Camphen und Isobornylester aus Pinenchlorhydrat oder pinenchlorhydrathaltigen Ölgemischen durch Erhitzen mit einer Fettsäure u. fettsaurem Zn, dad. gek., daß als Entchlörungslauge eine solche in bekannter Weise regenerierte Lauge Verwendung findet, die schon Entchlörungen bei Temp-

über dem Kp. der angewendeten Fettsäuren liegend, also unter Druck, durchgemacht hat. — Z. B. wird *Pinenchlorhydrat* mit einer bereits einmal gebrauchten Zn-Acetat-Eg.-Lsg., bestehend aus Eg., Zn-Acetat, Na-Acetat u. Terpenen, unter Druck 4 Stdn. auf 120—125° erhitzt, dann wasserfreies Na-Acetat zugesetzt u. noch 1/2 Stde. bei ca. 100° gerührt. Nach mehrstd. Stehen scheidet sich die *Terpenschicht* klar ab. Nach Abtrennung dieser u. des NaCl wird die Zn-Acetat-Eg.-Lsg. wieder auf das erforderliche Vol. gebracht u. ist wieder gebrauchsfertig. Das Verf. ermöglicht ein kontinuierliches Arbeiten mit ein u. d. derselben Entchlorigungslauge unter Einhaltung der gleichen Zeitdauer u. Ausbeute wie bei dem sehr ähnlichen Verf. des D. R. P. 268308; C. 1914. I. 309. (D. R. P. 431 309 Kl. 12o vom 24/11. 1922, ausg. 7/7. 1926.) SCHOTTL.

**National Aniline & Chemical Company, Inc.**, New York, übert. von: **John George Schudel**, Buffalo, New York, V. St. A., *Reinigung von Phenolphthalein*. Rohes, durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenol in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltliches Phenolphthalein wird in 15%ig. wss. NaOH-Lsg. gel. u. die Lsg. von ungel. Fluoranderivv. abfiltriert, hierauf durch Zugabe von 50%ig. eiskühlter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Phenolphthalein ausgefällt. Man löst es dann in denaturiertem A., macht die Lsg. durch Zusatz von HCl schwach kongosauer, gibt Entfärbungskohle u. Zn-Staub hinzu u. erhitzt 12—15 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Rückstand mit A. ausgewaschen u. aus der alkoh. Lsg. der größte Teil des A. abdest. Hierbei darf jedoch nichts auskristallisieren. Die konz. Lsg. wird unter Rühren langsam abgekühlt, das nun auskristallisierende *Phenolphthalein* von der Mutterlauge abfiltriert, mit A. ausgewaschen u. getrocknet. Es ist dann rein weiß u. frei von teerigen Bestandteilen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch weiteres vorsichtiges Konzentrieren in der angegebenen Weise eine zweite Fraktion des *reinen Phenolphthaleins* gewinnen. (A. P. 1 583 372 vom 5/2. 1923, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Duisberg**, Leverkusen, **Winfried Hentrich**, **Ludwig Zeh** und **Johann Huismann**, Wiesdorf), *Darstellung von ω-Aminoalkylaminonaphthalinen*, dad. gek., daß man solche Oxy-naphthalincarbonsäuren, bei welchen sich die Carboxyl- u. die Hydroxylgruppe in o-Stellung zueinander befinden, mit aliphat. Diaminen in Ggw. von Salzen der H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> umsetzt. — Erhitzt man z. B. die *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* bezw. die *2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure* in wss. alkal. Lsg. mit *Äthylendiamin* u. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg., 38° Bé. bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entw. auf 90—100°, so erhält man das *2,ω-Aminoäthylaminonaphthalin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>; *Chlorhydrat*, Blättchen, F. ca. 230° unter Schäumen u. Zers.; wird durch HNO<sub>2</sub> schwach gelb gefärbt. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von: *2,ω-Aminobutylaminonaphthalin*, *Chlorhydrat*, Prismen, F. ca. 265° unter Schäumen u. Dunkelfärbung, die wss. Lsg. wird durch HNO<sub>2</sub> gelb gefärbt, aus: *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* u. *Tetramethylendiamin*, — *1,ω-Aminoäthylaminonaphthalin*, *Chlorhydrat* in W. ll., Nadelchen, F. ca. 200° unter Aufschäumen u. Zers., aus: *1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure* u. *Äthylendiamin*, — sowie der *Verb.* C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·(NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *Chlorhydrat*, Nadeln, F. 240° unter Zers., die wss. Lsg. wird durch HNO<sub>2</sub> gelb gefärbt, aus: *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* u. *Diäthylentriamin* (Di-β-aminoäthylamin), NH(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Die *freien Basen* sind in W. wl., in Mineralsäuren ll. Die ω-Aminoalkylaminonaphthaline u. ihre Umwandlungsprodd. dienen zur Herst. von Farbstoffen u. pharmazeut. Präparaten. (D. R. P. 431 167 Kl. 12q vom 22/5. 1924, ausg. 30/6. 1926. E. P. 249 717 vom 29/6. 1925, ausg. 22/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von 4-Halogen-1,8-naphthsultononen*, dad. gek., daß man auf 1,8-Naphthsultone Halogen oder halogenentwickelnde Mittel, gegebenenfalls in Ggw. eines geeigneten Verteilungsmittels, einwirken läßt. — Z. B. wird in mit Fe-Pulver versetztes, geschmolzenes

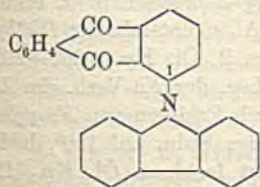
*1,8-Naphthsulton* bei 160° Cl<sub>2</sub> eingeleitet u. die Temp. allmählich bis zu 200° gesteigert. Nach Aufnahme der berechneten Menge wird das Cl<sub>2</sub> abgestellt, die M. h. mit Tetrachloräthan extrahiert u. etwa noch vorhandenes *1,8-Naphthsulton* durch Digerieren mit 5%<sub>ig</sub>. Oleum entfernt. Beim Erkalten krystallisiert das *4-Chlor-1,8-naphthsulton* aus. Dieses kann man auch durch Verfrühen des *1,8-Naphthsultons* mit HCl u. 85%<sub>ig</sub>. MnO<sub>2</sub> u. langsames Erhitzen auf 80—90° bis zur Entfärbung erhalten. — Versetzt man eine in W. angeschlammte 65%<sub>ig</sub>. Paste des *Naphthsultons* langsam in der Kälte mit Br, so erfolgt augenblickliche Bromierung. Das aus Bzl. umkrystallisierte *4-Brom-1,8-naphthsulton* bildet schwach gelbliche Nadeln, F. 140°. (D. R. P. 430 551 Kl. 12q vom 12/4. 1925, ausg. 19/6. 1926. Schwz. Prior. 21/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Herzberg**, Berlin-Wilmersdorf, **Oskar Spengler**, Dessau, und **Alfred Schmid**, Berlin-Wilmersdorf), *Darstellung von Chlorderivaten des 2-Oxynaphthalins* mit unbesetzter 1-Stellung, dad. gek., daß man in 1-Stellung durch Chlor substituierte Polychloridriv. des 2-Oxynaphthalins mit Reduktionsmitteln behandelt. — Z. B. wird in A. gel. *1,3-Dichlor-2-oxynaphthalin* mit verkupferten Zn-Staub 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die h. filtrierte Lsg. wird mit W. gefällt u. der Nd. aus Bzn. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das *3-Chlor-2-oxynaphthalin*, Blättchen, F. 93°, ist in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bei gelindem Erwärmen l. — Analog erhält man aus *1,3,4-Trichlor-2-oxynaphthalin* ein aus gleichen Teilen *3-Chlor-2-oxynaphthalin* u. *3,4-Dichlor-2-oxynaphthalin* bestehendes, durch Krystallisation trennbares Gemisch. — Das *3,4-Dichlor-2-oxynaphthalin*, aus Bzn. büschelige Nadeln, F. 108°, l. in k. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., kann auch durch Red. von *1,3,4-Trichlor-2-oxynaphthalin* mit FeSO<sub>4</sub> u. der berechneten Menge NaOH gewonnen werden. — Reduziert man *1,6-Dichlor-2-oxynaphthalin* mit FeSO<sub>4</sub> u. NaOH, so geht es in *6-Chlor-2-oxynaphthalin*, Krystalle, F. 115°, über. Die Cl-Deriv. sind wertvolle Zwischenprodd. für Farbstoffe u. Heilmittel. (D. R. P. 431 165 Kl. 12q vom 31/10. 1923, ausg. 30/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**National Aniline & Chemical Company, Inc.**, New York, übert. von: **Harry F. Lewis**, Buffalo, New York, V. St. A., *Reinigung von Anthrachinon*. Rohes, durch Oxydation von Anthracen erhältliches Anthrachinon wird mit einer h. 5%<sub>ig</sub>. NaOH-Lsg. gemischt u. dann bei 30° mit Zn-Staub unter Rühren versetzt. Nach ca. 1 Stde. wird der Zn-Schlamm mit in Alkali unl. Verunreinigungen möglichst schnell abfiltriert, um die Lsg. vor Oxydation zu schützen. Unverändertes Anthrachinon u. Mutterlauge werden aus dem Filterpreßkuchen durch h. 5%<sub>ig</sub>. NaOH ausgewaschen, bis die Lauge farblos abläuft. Die Waschlage wird mit dem Filtrat vereinigt, in die Lsg. Luft eingeblasen, wobei das Anthrachinon ausfällt, nach dem Filtrieren mit h. verd. Alkalilsg. u. schließlich mit W. allein gewaschen. Das *Anthrachinon* ist dann frei von Cr-Verbb., Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon, Phenolen, Carbonsäuren, KW-Stoffen u. alkaliunl. N-Verbb. (A. P. 1 583 297 vom 7/1. 1921, ausg. 4/5. 1926.) SCH.

**The Newport Company**, Carrollville, Wisconsin, übert. von: **Ivan Gubelmann** und **Robert J. Goodrich**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Reinigung und Abscheidung von Anthrachinon-2-sulfosaure*. Die durch isomere Säuren verunreinigte rohe Säure wird mit wss. NH<sub>3</sub> behandelt, wobei das reine NH<sub>4</sub>-Salz der Säure auskrystallisiert. — Das durch Behandeln von *Anthrachinon* mit 40% SO<sub>3</sub> enthaltender konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> während 2 Stdn. bei 145° erhaltene Sulfonierungsgemisch wird z. B. in k. W. gegossen, das unveränderte Anthrachinon abfiltriert u. mit w. W. säurefrei gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden konz., dann die Lsg. mit W. auf 9° Bé eingestellt u. mit konz. wss. NH<sub>3</sub> bis zur schwach alkal. Rk. versetzt. Hierauf wird 1 Stde. auf 90° erwärmt u. dann langsam auf 25° abgekühlt. Nach 12-std. Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle des nahezu chem. reinen *anthrachinon-2-monosulfosauren NH<sub>4</sub>* abfiltriert u. bei 100° getrocknet. (A. P. 1 584 372 vom 9/5. 1925, ausg. 11/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Mieg**, Vohwinkel), *Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Chlor- oder Bromanthrachinon oder deren Derivv. mit Carbazol, mit oder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels, bei Ggw. von saurebindenden Mitteln sowie von geringen Mengen Cu oder Cu-Salzen erhitzt. — Bei Anwendung von Bromanthrachinonen genügt als saurebindendes Mittel meist Na-Acetat, während bei den Chloranthrachinonen zweckmäßig stärker bas. Mittel, wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , benutzt werden sollen. Es entstehen hierbei *N*-substituierte Anthrachinonylcarbazole, sehr reaktionsfähige Verbb. von kräftiger Eigenfarbe, die als Zwischenprodd. zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. Z. B. wird *1-Chloranthrachinon* mit Carbazol in Nitrobenzol unter Zusatz von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. etwas Cu-Acetat 8 Stdn. unter Röhren zum Sieden erhitzt. Das *N,1-Anthrachinonylcarbazol* nebenst.



Zus., ist in h. Pyridin mit oranger Farbe l. u. kristallisiert hieraus beim Erkalten in rotorange Nadeln, F. 260°, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zunächst mit gelber Farbe l., bei gelindem Erwärmen wird die Lsg. rein rot. Auf Zusatz von Paraformaldehyd zur k. gelben Lsg. schlägt die Farbe nach tiefgrün um. — Das aus *1,5-Dichloranthrachinon* u. Carbazol in analoger Weise erhaltliche *Kondensationsprod.*,

orangerote Krystalle, die gelbe Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt das gleiche Verh. wie die des *N,1-Anthrachinonylcarbazols*, enthält beide Cl-Atome durch Carbazolreste ersetzt. — *Kondensationsprod.* aus *1,9-Pyridon-4-bromanthrachinon* u. Carbazol braunorange Krystalle, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grasgrün l. — Das durch Erhitzen von *2-Bromanthrachinon* mit Carbazol unter Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. Cu-Pulver in Nitrobenzol erhaltliche *N,2-Anthrachinonylcarbazol*, aus Eg. orangefarbene Prismen, ist in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit smaragdgrüner Farbe l. Nach kurzer Zeit schlägt diese Farbe schon bei 15° nach blauschwarz um, unter B. einer Wolle in klaren gelben Tönen färbenden Sulfosäure. (D. R. P. 430 884 Kl. 12 p vom 13/1. 1922, ausg. 23/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Carl Mannich**, Frankfurt a. M., *Herstellung von ungesättigten  $\beta$ -Ketobasen*, dad. gek., daß man ungesätt. Ketone mit  $\text{CH}_2\text{O}$  u. Salzen sek. aliph. Amine oder cycl. Amine vom Typus des Piperidins bei Ggw. oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln erhitzt. — Z. B. wird *Diäthylaminchlorhydrat* in absol. alkoh. Lsg. mit Benzalaceton u. Paraformaldehyd versetzt u. das Gemisch ca. 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Alsdann dest. man im Vakuum bei ca. 40° alle flüchtigen Bestandteile, rührt die dickfl. M. mehrmals mit Ä. an u. trocknet. Das *1,N-Diäthylamino-5-phenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus Aceton Prismen, F. 112,5°, ist ll. in A., unl. in Ä. Aus der wss. Lsg. fällt auf Zusatz von Alkalien die freie Base als helles geruchloses Öl aus. — Das aus *Piperidinchlorhydrat*, Veratralaceton u. Paraformaldehyd erhaltliche *1,N-Piperidino-5,3',4'-dimethoxyphenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus absol. A. gelbliche Prismen, F. 188°, ist ll. in Eg., swl. in Aceton u. Essigester. — In analoger Weise gewinnt man aus *Piperonalaceton*, *Diäthylaminchlorhydrat* u. Paraformaldehyd das *1,N-Diäthylamino-5,3',4'-methylenedioxyphenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus A. gelbliche Nadelchen, F. 165°, zwl. in W. u. Eg., swl. in Aceton. — Die freie Ketobase aus *Allylaceton*, *Paraformaldehyd* u. *Piperidinchlorhydrat* ist eine wasserhelle Fl., Kp.<sub>16</sub> 122—126°. — *1,N-Piperidino-5-phenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus absol. A. Krystalle, F. 180,5° unter Braunfärbung, ll. in W., Chlf., zwl. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , unl. in Aceton u. Essigester, wird aus *Piperidinchlorhydrat*, *Paraformaldehyd* u. *Benzalaceton* erhalten. — Kondensiert man *Nitropiperonylidenaceton* mit *Piperidinchlorhydrat* u. *Paraformaldehyd*, so geht es in *1,N-Piperidino-5,2',3',4'-nitromethylenedioxyphenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus A. gelbe Blättchen, F. 175—177°, über. Aus seiner wss. Lsg. scheidet  $\text{K}_2\text{CO}_3$  die freie Ketobase, gelbe Krystalle, F. 127°, ab. Die Chlorhydrate der Ketobasen sind gegen

Säuren beständig. Die meist öligen Basen neigen zur Verharzung. Sie bilden wertvolle Zwischenprod. zur Herst. von pharmazeut. wichtigen Verb. (D. R. P. 430 683 Kl. 12 o vom 23/4. 1924, ausg. 21/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Jürgen Callsen** und **Hans Hahl**, Elberfeld), *Basische Äther von Chinolinderivaten*. Zu dem Ref. nach A. P. 1572768; C. 1926. I. 3633 [Winthrop Chemical Co., Inc. u. CALLEN] ist folgendes nachzutragen: Die bas. Äther von Chinolinderiv. lassen sich auch durch Einw. von bas. Alkylhalogeniden in Ggw. von Alkali auf *Oxychinoline* gewinnen. — Z. B. wird das Na-Salz des 8-Oxychinolins mit *Diäthylaminoäthylchlorid* einige Zeit erhitzt, in W. gegossen, mit  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  bis zur schwach sauren Rk. versetzt, filtriert u. das Filtrat mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gesätt., das abgeschiedene Öl fraktioniert. Man erhält so den *Diäthylaminoäthyl-8-oxychinolinäther*, gelbliches Öl, Kp.<sub>20</sub> 198—200°, ll. in verd. Säuren. — Ersetzt man das 8-Oxychinolin durch *5-Methyl-8-oxychinolin* u. erhitzt dieses mit *Diäthylaminoäthylchlorid* u. einer Lsg. von Na in A., so entsteht der *Diäthylaminoäthyl-5-methyl-8-oxychinolinäther*, gelbliches in Säuren ll. Öl, Kp.<sub>10</sub> 209—210°. — Durch Erhitzen von *2-Chlor-4-methylchinolin* mit der Lsg. der Na-Verb. des *Diäthylaminopropylalkohols*, farblose Base, Kp. 159—162° durch Erhitzen von *Propylenoxyd* mit *Diäthylamin* dargestellt, erst auf 100°, dann einige Stdn. auf 160°, bildet sich der *2-Oxy-4-methylchinolin-diäthylaminopropyläther*, fast farbloses Öl, Kp.<sub>8</sub> 192 bis 196°, ll. in Ä., A., Bzl. u. verd. Mineralsäure. (D. R. P. 430 960 Kl. 12 p vom 11/7. 1924, ausg. 23/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**Max Becke**, *Die natürliche Farbenlehre als neue exakte Wissenschaft*. (Vortrag. (Österr. Chem.-Ztg. 29. 123—27. Wien.) BRAUNS.

**F. H. Guernsey**, *Temperatur oder der Einfluß von Hitze auf das Waschen und die Desinfektion*. Vf. bespricht die verschiedenen Einflüsse der Wärme auf die Güte des Waschens u. die dabei angestrebte Wrkg. der Desinfektion. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 422—25.) BRAUNS.

**W. Kielbasinski**, *Mitteilungen aus der Praxis des Griesheimer Rots. Naphthol AS im Druck und Färben*. Geschichte des *Griesheimer Rots* u. die Verwendung der Rapid-echtfarben u. das Färben von loser Baumwolle mit denselben werden beschrieben. (Melliands Textilber. 7. 611—12.) BRAUNS.

**Peter Mijer**, *Batik*. Nach einer Definition des Begriffs *Batik* bespricht Vf. die Vorbereitung des Tuches, das Stärken desselben, die Herst. des Musters, die Falttechnik u. die Ausfärbung. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 419—21.) BRAUNS.

**G. Holland Ellis**, *Lichtechte Färbungen auf Celanese*. Um Celanese mit S. R. A.-u. Küpenfarbstoffen lichtecht zu färben, ist eine Zweibadfärbung notwendig, bei der zunächst die Küpenfarbstoffe aufgezo-gen werden. Hierbei ist es zwecks Schonung der Celanese notwendig, statt Alkali die Phenolate anzuwenden. Die Färbung mit den S. R. A.-Farbstoffen erfolgt dann in gewöhnlicher Weise. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 184—85.) BRAUNS.

**Paul Kraus**, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 39. 143; C. 1926. I. 2844.) Die seit Nov. 1925 erschienenen neuen Farbstoffe u. Musterkarten werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 744—46. Dresden.) BRAUNS.

**C. P. v. Hoek**, *Titanweiß*. Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die bisherigen Erfahrungen mit Titanweiß u. seine Anwendung als Anstrichfarbe u. für Kosmetika. Anschließend eine ausführliche Literaturübersicht. (Farben-Ztg. 31. 2296 bis 2298. Hilversum, Holland.) BRAUNS.

**O. Eckart**, *Zur Kenntnis der Farberden*. Vf. schildert das V., die Zus. u. Eigenschaften der unter dem Namen *Pirschinger Weiß* vorkommenden Erden, die reich an kolloidaler  $\text{SiO}_2$  sind, u. ihre Absorptionskraft von Farbstoffen, die nach Unterss. von

WELDES (Diss. München) der Freundlichschem Adsorptionsformel folgt. (Farbe u. Lack 1926. 306—07.) BRAUNS.

**Hans Hadert**, *Altes und Neues über Chromfarben*. (Vgl. S. 497.) Es wird die Herst. von Chromgelb, Chromorange, Chromrot, sogenanntem Bideringsgelb, Chromoxyd, Guignetschen Grün, Mittlers Grün,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  u. Chromaventurin besprochen. (Farbe u. Lack 1926. 320—21. 334. Leipzig.) BRAUNS.

**A. Cobenzl**, *Nitrosodialkylaniline, Farbstoffe daraus, Safranine und Meldolablaue*. Es wird die Herst. von Nitrosodialkylanilin u. die daraus erhaltenen grauen u. violetten Farbstoffe, den Safraninen u. des Meldolablaue beschrieben. (Chem.-Ztg. 50. 494—95. Nussloch b. Heidelberg.) BRAUNS.

**Cajus**, *Nitrocellulosefarblacke, Lichteinfluß und Pigmente*. Bei der Herst. von Nitrocellulosefarblacken dürfen nur Farbkörper gebraucht werden, die in geringer Menge ein Maximum an Farbe- u. Deckkraft haben. (Farbe u. Lack 1926. 318.) BRA.

**A. Eibner**, *Theorie und Praxis im Strichfarbengebiet*. Vf. berichtet über Farbmischungen von Ultramarin, Cadmiumgelb u. anderer schwefelhaltiger Mineralfarben mit Bleiweiß durch alte Maler, ohne daß durch B. von Schwefelblei Nachdunkelung eingetreten ist. (Farben-Ztg. 31. 2294—95.) BRAUNS.

**A. Eibner, L. Widenmayer und Ad. Stojs**, *Zur Möglichkeit der Beurteilung anorganischer Farbstoffe im Dunkelfelde der Analysenquarzlampe*. Verss. über die Unters. von Mineralien u. Farbstoffen mit der Hanau-Quarzlampe im Dunkelfelde. (Farben-Ztg. 31. 2399—2400. München, Techn. Hochsch.) BRAUNS.

—, *Normung und Prüfung von Mineralfarben*. Amerikan. Regierungsvorschriften über die Eigenschaften u. Prüfverf. der chromgrünen u. schwarzen Farbe, die nach der amerikan. Klassifizierung in der Gruppe *chemical pigments* geführt werden. (Farben-Ztg. 31. 2348.) BRAUNS.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M., *Überführung von organischen Farbstoffen aus grober Pulverform in feine Verteilung*, dad. gek., daß man diese Stoffe mit W., wss. Lsgg. oder Emulsionen in turbinenähnlichen Mischvorr. mit mindestens einem Schleuderrad behandelt. — Man erhält in kurzer Zeit gleichmäßige wss. Farbpasten. (D. R. P. 430 549 Kl. 8m vom 15/2. 1924, ausg. 17/6. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Daimler**, Höchst a. M.), *Fixieren von basischen Farbstoffen* nach Hauptpat. 399898 u. Zus.-Pat. 400776, dad. gek., daß die dort genannten als Fixierungsmittel benutzten schwefelhaltigen Phenole, sei es in der erfindungsgemäß neuen Anwendungsform der kolloidal gel. freien Phenole, in Ggw. von dispergierenden Körpern, wie Seifen, Eiweißstoffen, Sulfosäuren usw., zur Nachbehandlung von bemusterten Geweben verwendet werden. — Durch den Zusatz der Dispergierungsmittel wird die Affinität der geschwefelten Phenole zur Faser erheblich herabgesetzt, ohne daß die Lackbildung zwischen dem bas. Farbstoff u. dem Phenol verhindert wird; das auf das Gewebe aufgebrauchte Muster wird hiernach waschecht fixiert, während der Grund nur nach schwach gelblich angefarbt wird. (D. R. P. 430 679 Kl. 8m vom 26/9. 1924, ausg. 19/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 399898; C. 1924. II. 2427.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Rath und Wilhelm Christ**, Offenbach a. M.), *Erzeugung von Mehrfarbeneffekten bezw. von Mischtönen auf der pflanzlichen Faser*. (D. R. P. 430 680 Kl. 8m vom 8/2. 1924, ausg. 23/6. 1926. — C. 1925. I. 2659.) FRANZ.

**Seymour M. Hermann**, New York, V. St. A., *Färben und Appretieren von Faserstoffen*. Man setzt den Färbädern usw. einen alkoh. Extrakt von Hopfen u. einen wss. Extrakt aus tier. Galle zu; hierdurch wird das Eindringen der Farbstoffe in die Faser

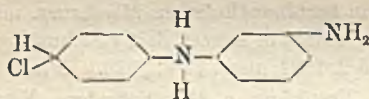
erleichtert, besonders beim Färben bei niedrigen Temp. (A. P. 1 581 946 vom 19/9. 1925, ausg. 20/4. 1926.) FRANZ.

**Chemische Fabrik Milch Akt.-Ges.**, Berlin, und **K. Lindner**, Oranienburg b. Berlin, *Färben und Bedrucken von Faserstoffen*. Man vermischt den Farbstoff oder die Farbflotte mit aliph. substituierten aromat. Sulfonsäuren, wie *Palmitobenzolsulfonsäure*, *Stearatoluolsulfonsäure*, *Isopropyl-naphthalinsulfonsäure*. Durch den Zusatz dieser Säuren wird das Netzen der Faserstoffe erleichtert, das zu färbende Gut weich gemacht u. die Verteilung der Farbstoffe begünstigt, so daß man gleichmäßigere u. echtere Färbungen erhält. Da die Salze dieser Sulfonsäuren, wie das Al-, Cr-, Cu-, Fe-, Sn-Salz in W. l. sind, so kann man die Lsgg. dieser Salze auch zum *Beizen* von Faserstoffen verwenden. Die Wrkg. dieser Sulfonsäuren kann durch Zusatz ein- oder mehrwertiger, in W. l. Alkohole, wie CH<sub>3</sub>OH, A., Amyl-, Isopropylalkohol, Glykol, Glycerin usw. begünstigt werden. (E. P. 246 507 vom 23/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 23/1. 1925.) FRANZ.

**P. Karrer**, Zürich, Schweiz, *Färben von pflanzlicher Faser*. Baumwolle wird vor dem Färben mit Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, wie Benzol-, Toluol- oder Naphthalinsulfonsäuren behandelt u. dann mit einer Lsg. von NH<sub>3</sub>, aliphatischen, aromatischen oder Hydrazin oder Hydrazinderivv. erwärmt; die so behandelte Baumwolle läßt sich mit sauren Farbstoffen färben. (E. P. 249 842 vom 11/3. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 27/3. 1925.) FRANZ.

**Schubert & Co. Spezialmaschinenfabrik Akt.-Ges.**, übert. von: **R. Laager**, Wien, *Erzeugung von Reliefdrucken*. Die frisch bedruckten u. mit fein pulverisierten Harzen eingestäubten Schichten werden zum Schmelzen des Harzes an einer elektrisch oder mit Dampf heizbaren Platte vorbeigeführt, die nur wenig mehr als Typenhöhe von der Schicht entfernt ist, so daß das Harz durch strahlende Wärme erwärmt wird. (E. P. 249 822 vom 1/2. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 28/3. 1925.) FRANZ.

**William Parnell Bates**, Kempton, North Dakota, V. St. A., *Farbstoffe*. Man läßt die Diazoverb. eines aromat. Amins in Ggw. von W. auf aromat. Amine oder Diamine einwirken; beim Zugeben von Diazobenzolchlorid zu einer w. Mischung von m-Phenylendiamin u. W. entsteht die nebenstehende Verb. das Cl-Atom kann durch Oxyalkyl-, NH<sub>2</sub>-, CN-, COOH- usw. -gruppen ersetzt werden. Die Farbstoffe färben Federn, Haare usw. orange bis braun. (A. P. 1 572 417 vom 25/8. 1924, ausg. 9/2. 1926.) FRANZ.



Diamine einwirken; beim Zugeben von Diazobenzolchlorid zu einer w. Mischung von m-Phenylendiamin u. W. entsteht die nebenstehende Verb. das Cl-Atom kann durch Oxyalkyl-, NH<sub>2</sub>-, CN-, COOH- usw. -gruppen

ersetzt werden. Die Farbstoffe färben Federn, Haare usw. orange bis braun. (A. P. 1 572 417 vom 25/8. 1924, ausg. 9/2. 1926.) FRANZ.

**Hermann Beckmann**, Zehlendorf, Wannseebahn, *Poröser Gummikörper zum Aufsaugen, Festhalten und Abgeben von Flüssigkeiten*, dad. gek., daß er eine Unzahl ausschließlich mkr. kleiner Poren besitzt. Der Körper kann z. B. in der Weise hergestellt werden, daß Kautschukmilch durch Zusatz geeigneter Stoffe in einen gallertartigen Zustand übergeführt u. die so erhaltene M. ohne Zusatz von Stoffen vulkanisiert wird, durch welche eine Erweiterung der mkr. kleinen Poren bewirkt werden würde. — Derartige Körper eignen sich z. B. zur Anfertigung von Befeuchtungskissen für Druckereimaschinen, für die Ölschmierung von Maschinenteilen usw. (D. R. P. 430 007 Kl. 151 vom 4/2. 1925, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

**Josef Horn**, Dresden, *Weiche, elastische Druckplatte zur Herstellung von lithographischem Farbendruck*, dad. gek., daß auf einer weichen, elast., biegsamen Platte, wie Gummi, Linoleum, Gewebe, Papierstoff, Kork, Filz o. dgl., eine andere dünne, weiche elast. Schicht aufgebracht ist, bei der jeder Punkt ihrer Oberfläche leicht nachgiebig u. zurückfedernd sowie farbeaufnehmend für die Druckstellen u. farbeabstoßend für die Leerstellen zugerichtet ist. (D. R. P. 430 891 Kl. 151 vom 17/7. 1925, ausg. 23/6. 1926.) FRANZ.



**Soc. Générale pour la Fabrication des Couleurs et des Produits Chimiques**, Frankreich, *Weißer Farbstoff*. Metall. Zn in Form von Streifen oder Schnitzeln wird auf Holzunterlagen der gemeinschaftlichen Einw. von Essigsäure u. CO<sub>2</sub> (Feuerungsgasen, die zugleich Essigsäure verdampfen) ausgesetzt. Das entstandene ZnCO<sub>3</sub> wird von unverändertem Metall abgeschlämmt u. feucht oder trocken mit Öl verrieben. (F. P. 604 494 vom 2/1. 1925, ausg. 5/5. 1926.) KÜHLING.

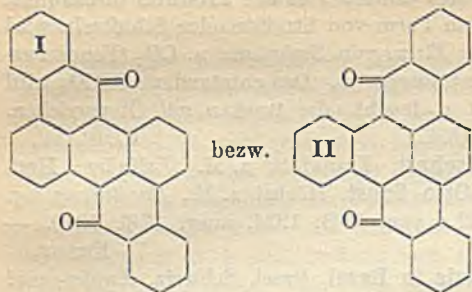
**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Wagner**, Bad Soden a. Ts. und **Otto Sohst**, Höchst a. M.), *Darstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 430 581 Kl. 22 a vom 30/3. 1924, ausg. 17/6. 1926. — C. 1925. II. 1897.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Kupfer- und Chromverbindungen von Azofarbstoffen*. Azofarbstoffe aus den Diazoverbb. von Polysulfonsäuren der 2-Amino-1-oxynaphthalin-8-sulfonsäure mit Kupplungskomponenten oder aus den Diazoverbb. von o-Aminooxyverbb. u. sulfonierten 1,8-Oxynaphthalin-sulfonsäuren werden mit Cu oder Cr abgebenden Stoffen behandelt; die Farbstoffe färben die tier. Faser aus saurem Bade in echten reinen Tönen, die Farbstoffe, die eine oder mehrere Carboxylgruppen enthalten, eignen sich für den Chromdruck auf Baumwolle. Der Farbstoff aus diazotierter 2-Amino-1-oxynaphthalin-4,8-disulfosäure, u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon liefert nach dem Behandeln mit CuSO<sub>4</sub> einen kupferhaltigen Farbstoff, der Wolle in roten Tönen anfarbt, ähnliche Farbstoffe erhält man mit anderen Pyrazolonderivv. oder mit Verbb., die eine kupplungsfähige Methylen-gruppe enthalten, wie *Barbitursäure*; die entsprechenden Chromverbb. färben Wolle in blauroten walkechten Tönen. Der Farbstoff aus diazotierter 2-Amino-1-oxynaphthalin-4,8-disulfosäure u. 1-Oxynaphthalin-4,8-disulfosäure liefert mit CuSO<sub>4</sub> eine Cu-Verb., die Wolle violett färbt. Die Chromverb. des Farbstoffes aus diazotierter 2-Amino-1-oxynaphthalin-4,8-disulfosäure u. β-Naphthol oder 1-Oxynaphthalin-3,8-disulfosäure färben Wolle in blauen Tönen; ähnliche Farbstoffe erhält man mit 1-Naphthol oder anderen Naphtholsulfonsäuren; bei Verwendung von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure oder 3-Oxynaphthalin-1,8-dicarbonsäure als Kupplungskomponente erhält man Farbstoffe, die Baumwolle im Chromdruck in blauen Tönen färben; mit Resorcyllsäure erhält man violette Färbungen. Der Farbstoff aus diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-phenol u. 1-Oxynaphthalin-4,8-disulfosäure liefert eine Chromverb., die Wolle in bordeauxroten Tönen färbt, ähnliche Farbstoffe erhält man mit 1-Oxynaphthalin-3,8-disulfosäure u. 1-Oxynaphthalin-3,6,8-trisulfosäure; der Farbstoff aus diazotierter Pikraminsäure u. 1-Oxynaphthalin-4,8-disulfosäure gibt eine Chromverb., die Wolle in echten schwarzen Tönen färbt. (E. P. 249 884 vom 26/3. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 28/3. 1925.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Gesing** und **Rudolf Reyker**, Offenbach a. M.), *Alkalische, grünblaue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*. (D. R. P. 430 560 Kl. 22 b vom 8/6. 1924, ausg. 17/6. 1926. — C. 1926. I. 1049.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, **Robert Sedlmayr** und **Heinrich Vollmann**, Höchst a. M.), *Darstellung von halogenierten Dibenzpyrenchinonen*, dad. gek., daß man Dibenzpyrenchinone mit oder ohne Überträger mit Halogen oder halogenierend wirkenden Mitteln behandelt. Die so erhaltlichen *Halogendibenzpyrenchinone* sind teils selbst Küpenfarbstoffe teils Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen der Dibenzpyrenchinonreihe. Durch Chlorieren von Dibenzpyrenchinon in Monohydrat unter Zusatz von Jod erhält man ein Chlordibenzpyrenchinon, bräunlichgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 350°. (D. R. P. 430 556 Kl. 22 b vom 11/6. 1924, ausg. 17/6. 1926.) FRANZ.

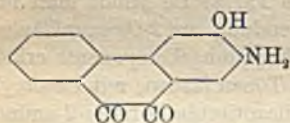
**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Wolfram**, Höchst a. M.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*, darin



bis blauen Farbtönen an. (D. R. P. 430 557 Kl. 22 b vom 11/6. 1924, ausg. 17/6. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein** und **Ralf Ebert**, Höchst a. M.), *Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe*. (D. R. P. 430 559 Kl. 22 b vom 14/8. 1924, ausg. 17/6. 1926. — C. 1926. I. 1049.) FRANZ.

**Kurt Braß**, Reutlingen, *Darstellung von Beizenfarbstoffen der Phenanthrenchinonreihe*, dad. gek., daß man die Aminophenanthrenchinone über ihre Diazoniumperbromide in Phenanthrenchinonazide überführt u. die letzteren mit 65- bis 70%<sub>ig</sub>. Schwefelsäure zersetzt. — 2-Aminophenanthrenchinon liefert in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaNO<sub>2</sub> Phenanthrenchinon-2-diazoniumsulfat, dessen wss. Lsg. mit Br Phenanthrenchinon-2-diazoniumperbromid, ölige nach einiger Zeit erstarrende M., gibt, die wss. Aufschlammung des Phenanthrenchinon-2-perbromids wird mit 25%<sub>ig</sub>. NH<sub>3</sub> zum roten Phenanthrenchinon-2-azid umgesetzt, zinnoberrote oder kupferfarbene Blättchen aus 96%<sub>ig</sub>. A., F. 186°, durch Erwärmen mit 65- bis 70%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht das 3-Oxy-2-aminophenanthrenchinon (I), das von dem gleichzeitig entstehenden 2-Aminophenanthrenchinon durch Extraktion mit A. getrennt werden kann, l. in Bzl., färbt ungebeizte Wolle steingrün, chromgebeizte olivgrün. — Das aus dem 4-Aminophenanthrenchinon in der gleichen Weise gewonnene Phenanthrenchinon-



4-azid (II), granatrote Nadeln aus 96%<sub>ig</sub>. A., verpufft beim Erhitzen, liefert beim Erwärmen mit 65%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Verd. mit der gleichen Menge W. 1-Oxy-4-aminophenanthrenchinon, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, liefert nach Behandeln mit 65%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Verd. mit der 4-fachen Menge W. 1,4-Dioxyphenanthrenchinon. — 1-Oxy-4-aminophenanthrenchinon, schwarzviolette Nadeln aus A., Zers.-Punkt 217°, färbt Cr-gebeizte u. Al-gebeizte Wolle blaugrau; 1,4-Dioxyphenanthrenchinon, braunviolett Pulver aus W., l. in organ. Fl. färbt Wolle schwarzviolett, Diacetylverb., F. 183°, goldgelbe Prismen aus Eg., das Chinoxalin des 1,4-Dioxyphenanthrenchinons, Krystalle aus Pyridin, rotgelbe Nadeln, F. 288°. (D. R. P. 430 631 Kl. 22 e vom 25/1. 1923, ausg. 22/6. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M., (Erfinder: **Wilhelm Eckert** und **Heinrich Graue**, Höchst a. M.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 430 632 Kl. 22 e vom 22/7. 1924, ausg. 19/6. 1926. — C. 1926. I. 1053.) FRANZ.

**British Dyestuffs Corporation Limited**, **James Baddiley** und **William W. Tatum**, Manchester, Engl., *Saure Farbstoffe der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 430 831 Kl. 22 b vom 26/10. 1924, ausg. 22/6. 1926. E. Prior. 25/10. 1923. — C. 1925. I. 1675.) FRANZ.

**Newport Co.**, Milwaukee, übert. von: **Robert J. Goodrich**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen*. Das Kondensationsprod. aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl wird in rauchender Schwefelsäure gelöst

u. dann in Ggw. eines Katalysators, Jod, mit Halogen behandelt, nach Beendigung der Halogenierung wird das Gemisch in W. gegossen u. der ausgeschiedene Farbstoff mit W. gewaschen; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in lebhaften orangefarbenen Tönen. (A. P. 1 581 111 vom 4/4. 1924, ausg. 20/4. 1926.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, übert. von: **William A. Adamson**, Wilmington, Delaware, und **Paul W. Carleton**, Penns Grove, New Jersey, *Wiedergewinnung des bei der Herstellung von Flavanthron gebrauchten Antimons*. Das bei der Gewinnung von Flavanthron durch Behandeln von 2-Aminoanthrachinon mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol nach dem Abfiltrieren erhaltene aus Antimontrichlorid u. Nitrobenzol usw. bestehende Filtrat wird im Vakuum destilliert u. dann mit soviel gasförmigem Cl behandelt, bis das Antimontrichlorid in das Pentachlorid übergeführt ist; die so erhaltene Lsg. von Antimonpentachlorid in Nitrobenzol kann von neuem zur Herst. von Flavanthron verwendet werden. (A. P. 1 582 328 vom 29/2. 1924, ausg. 27/4. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Küpenfarbstoffe der Dibenzanthronreihe*. Halogensubstituierte Benzanthronylmercaptane, -sulfide oder -disulfide werden unter solchen Bedingungen mit Aminen kondensiert, daß das Halogen abgespalten wird; die so erhaltenen Prodd. färben teilweise Baumwolle aus der Küpe. Beim Erwärmen mit alkal. Kondensationsmitteln erhält man stickstoffhaltige Küpenfarbstoffe. Man kondensiert z. B. *Brombenzanthronylsulfid* oder -mercaptan mit *1-Aminoanthrachinon* oder *Dibrombenzanthronylsulfid* mit *1-Aminoanthrachinon* oder *Benzamid*, die beim Verschmelzen dieser Prodd. mit Alkali erhaltlichen Küpenfarbstoffe färben Baumwolle in blauen bis grauen Tönen, bei Anwendung von *1-Aminoanthrachinon* erhält man *Anthrachinonylaminoisoviolanthron*. (E. P. 249 891 vom 29/3. 1926. Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 27/3. 1925.) FRANZ.

**Guillermo Aris**, Barcelona, Spanien, *Erzeugung von Anilinschwarz*. (D. R. P. 430 620 Kl. 8 m vom 10/1. 1922, ausg. 18/6. 1926. Span. Prior. 1/3. 1921. — C. 1922. IV. 164.) FRANZ.

**Marcel Bader** und **Charles Sunder**, Mülhausen i. Els. und **Durand & Huguenin**, A.-G., Schweiz, *Darstellung von festen, beständigen, wasserlöslichen Abkömmlingen von Küpenfarbstoffen* nach D. R. P. 424 981, dad. gek., daß bei der Durchführung der Veresterung an Stelle einer tertiären Base eine primäre oder sekundäre Base zur Anwendung kommt. Man läßt z. B. zu trockenem *Leukothioindigo* in mit  $C_6H_5Cl$  verdünntem Anilin bei  $-10$  bis  $0^\circ$  Chlorsulfonsäure zutropfen. (D. R. P. 430 548 Kl. 8 m vom 22/7. 1924, ausg. 17/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 424 981; C. 1926: I. 2850.) FR.

**Durand & Huguenin A.-G.**, Basel, Schweiz, *Esterartige Verbindungen aus Küpenfarbstoffen*. Zu dem Ref. nach E. P. 231 889, C. 1925. II. 1900 ist folgendes nachzutragen: Durch Einw. von  $Cl \cdot SO_2 \cdot OCH_3$  in Ggw. von Pyridin auf *Indigweiß*, Verdünnung mit W. u. Zusatz von NaOH bis zur schwach alkal. Rk. erhält man das *Na-Salz* des *Indigweißschwefelsäurehalbesters* bezw. das entsprechende *Pyridinsalz*. — Das *Esternatriumsalz* des *Leukodi-p-chloranilidobenzochinons*, in analoger Weise aus  $Cl \cdot SO_2 \cdot OCH_2$  u. der *Leukoverb.* in Ggw. von Pyridin u.  $Na_2CO_3$  erhalten, ist ein graues, in W. ll., krystallin. Pulver, das angesäuert farblos auf Wolle zieht u. in üblicher Weise entwickelt den *Farbstoff* bildet. — *Saurer Schwefelsäureester* des *Leukodimethoxydibenzanthrons* färbt *Baumwolle* aus schwach alkal. oder neutralem, *Wolle* u. *Seide* aus neutralem oder schwach saurem Bade *kupferrot* an. Oxydationsmittel erzeugen auf der Faser echte *grüne* Töne. — Durch Einw. von  $Cl \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$  auf *Leuko-5,7,5',7'-Tetrabromindigo* in Ggw. von Chlorbenzol u. Dimethylanilin, sowie nachfolgende Verseifung mit NaOH erhält man den in W. ll., durch NaCl aussalzbaren *Schwefelsäureester* — u. in analoger Weise den *Schwefelsäureester* des *Leuko-N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins*. — Das *Na-Salz* des *Schwefelsäureesters* des *Leuko-4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigos*

scheidet bei der Einw. von  $\text{FeCl}_3$  auf seine wss. Lsg. den freien *Farbstoff* ab. (D. R. P. 428 241 Kl. 12o vom 5/4. 1924, ausg. 29/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Küpfenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 430 542 Kl. 22 b vom 21/12. 1923, ausg. 17/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 423 311 C. 1926. I. 1889 — C. 1925. I. 1135.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M. (Erfinder: P. Nawiaski und Emil Krauch, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von grauen bis schwarzen Küpfenfarbstoffen* nach Hauptpatent 411 693 u. Zusatzpatent 423 878, dad. gek., daß man an Stelle der Nitrierungsprodd. des Dibenzanthrons letzteres selbst mit schwefelabgebenden Mitteln, insbesondere in Ggw. von Überträgern, behandelt. — Als Überträger kann man Cu-, Sb- oder P-Verbb. verwenden. (D. R. P. 430 704 Kl. 22 d vom 18/9. 1924, ausg. 19/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 411 693; C. 1925. II. 352.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Company, Inc.**, New York, übert. von: **Donald G. Rogers und Lloyd C. Daniels**, Buffalo, New York, V. St. A., *Küpfenfarbstoffe der Dibenzanthronreihe*. Man verschmilzt *Benzanthron* mit KOH bei 215 bis 230° in Ggw. eines reduzierend wirkenden Mittels, Kohlehydrate u. eines indifferenten Verdünnungsmittels, dessen Kp. über der Schmelztemperatur liegt u. das bei gewöhnlicher Temp. fl. ist, wie Petroleumdestillate, hierdurch wird die Ausbeute an Dibenzanthron erhöht, die Schmelzdauer u. die Schmelztemperatur herabgesetzt. (A. P. 1 583 258 vom 2/7. 1921, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M., *Nachchromierbare Farbstoffe der Pyronreihe*. (D. R. P. 430 832 Kl. 22 b vom 18/11. 1923, ausg. 23/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 423 093; C. 1926. I. 1891. — C. 1925. II. 352.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Farbblacken*. Als Fällungsmittel für bas. Farbstoffe bei der Herst. von Farbblacken werden Schwefelungsprodd. von Phenolen, Substitutionsprodd. von Phenolen bezw. Kondensationsprodd. dieser Verbb. mit Aldehyden benutzt. Die Lacke sind dauernd wasserunl. u. kalkeecht. (Oe. P. 103 470 vom 2/3. 1923, ausg. 10/6. 1926. D. Prior. 7/3. 1922.) KÜHLING.

**George W. Acheson**, Caldwell, N. J., *Farböl*. Man stellt eine wss. Farbstoff-Ölemulsion her, in denen das Öl sich in dispergierter Form befindet, bearbeitet die erhaltene Paste u. setzt allmählich Öl zu, bis sich W. ausscheidet. (A. P. 1 590 067 vom 5/2. 1926, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

**Heinrich Philipp Hermann und Jakob Adolf Hermann**, Offenbach a. Main. *Herstellung eines Bindemittels für Farben, Putz u. dgl.* zum Auftragen auf Beton-, Eisen-, Holz- u. Steinflächen, Asbestunterlagen u. dgl., gek. durch eine Mischung von 100 Gewichtsteilen Leinöl, 26 Gewichtsteilen Bernsteinlack, 26 Gewichtsteilen Schmierseife, 150 Teilen Glycerinöl, 300 Gewichtsteilen Schellack u. 1000 Gewichtsteilen Leim, der 1000 Gewichtsteile Mehl zugerührt werden, worauf der Mischung solange W. zugesetzt wird, bis die gewollte Fl. des Bindemittels erreicht ist. (D. R. P. 431 370 Kl. 22g vom 26/5. 1925, ausg. 5/7. 1926.) SCHALL.

**George A. Shine**, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Anstrichmasse*. Zerkleinerter vulkanisierter Altkautschuk wird geschmolzen u. mit einem geschmolzenen, mit gelöstem Kalk versetzten, fossilen Harz, Bernstein, vermischt, zu der noch warmen Mischung gibt man ein Kautschuklösungsmittel, wie KW-stoffe, etwa 10%  $\text{ZnSO}_4$ , Farbstoffe usw. (A. P. 1 588 150 vom 3/6. 1925, ausg. 8/6. 1926.) FRANZ.

**David L. Long**, Oakland, Californien, *Wasser- und feuerfeste Anstrichmasse* bestehend aus Leinöl (1 Gallone), Portlandzement (1½ Gallone), Bleiweiß (1½ Gallone) u. käuflichem ZnO. (A. P. 1 589 188 vom 29/4. 1924, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

**Antoine Peynet**, Frankreich, *Schwarze Anstrichmasse für Gewebe, insbesondere für Automobilverdecke auf dem Wagen selbst*. Man löst in der Wärme 3% Wachs in 3,5% Stearin u. 3,5% Paraffin, fügt 60% Steinkohlenteeröl hinzu u. erhöht die Temp.

des Gemisches auf 35° Bé, löst darin unter heftigem Umrühren 20% Ölschwarz u. gibt 10% einer Kautschuklg. zu. (F. P. 606 251 vom 20/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) KA.

**Claude Roy**, Frankreich, *Caseinanstrichmasse*, bestehend z. B. aus 10 Teilen Casein, 30 Teilen Ca-Salzen, 6 Teilen Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 10 Teilen CaSO<sub>4</sub> u. Farbstoff. (F. P. 606 256 vom 20/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) - KAUSCH.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**A. Kalnin**, *Gewinnung und Bearbeitung von Harz*. Nach einem zusammenfassenden Bericht über den gegenwärtigen Stand u. die Bedeutung der Harzgewinnung von Nadelholzern u. dessen chem. Zus., schildert Vf. die französ., amerikan., verbesserte amerikan. u. deutsche Methode der Harzgewinnung. Die Harzbearbeitung wird allgemein beschrieben u. die Lage der Harzgewinnung in Lettland besprochen. Anschließend wird eine Übersicht über die Wälder Lettlands gebracht. (Ökonomist 1920. 1—39. Riga. Lettisch. Sep.) ULMANN.

**Hans Wolff**, *Stocklack und Schellack*. (Vgl. S. 655.) Vf. beschreibt die Unters. des gebleichten Schellacks. (Farbe u. Lack 1926. 282.) BRAUNS.

**G. Petrow**, „*Karbolit*“ — ein Kondensationsprodukt von Phenolen mit Aldehyden. Vf. beschreibt die Herst., Eigenschaften u. Prüfung von *Karbolit*, einem Kondensationsprod. aus Phenol, Formaldehyd u. Naphthasulfosäure, das als Isolationsmaterial in der Elektrotechnik Verwendung gefunden hat. (Kunststoffe 16. 81—83. 107—09. 124—25. Moskau.) BRAUNS.

**Felix Wilborn**, *Kleine Firnis- und Trockenstoffstudien*. 1. Ein Beitrag zu dem Kapitel: Abscheidungen in Firnissen. Vf. bläst Leinöl bei 120° 6, 12 u. 24 Stdn. u. findet dabei eine Abnahme der Jodzahl u. Trockenzeit. Beim Zusatz von *Pb-Mn-Resinat US* findet keine Trübung statt. 2. Über die gleichzeitige Verwendung von Kobalt- u. Bleitrockenstoffen. Pb-Zusatz zu Co-Trockenstoffen erhöht die Trockenzeit anfangs nur langsam, bis etwa gleiche Mengen beider Resinate vorhanden sind, dann steigt sie rascher. (Farben-Ztg. 31. 2351—53. Taucha b. Leipzig.) BRAUNS.

**Fritz Zimmer**, *Über Lösungsmittel für Nitrocellulose*. Nach einem allgemeinen Überblick schildert Vf. die Großfabrikation von Lösungsmitteln für Nitrocellulose, wie *Amyl-* u. *Butylacetat*. (Farben-Ztg. 31. 2350—51. Berlin-Tempelhof.) BRAUNS.

**Deha**, *Über einige Neuheiten und Neuerungen in der Lackindustrie*. Krit. Betrachtungen über die neuesten Bestrebungen in der Lackindustrie u. besonders über den Gebrauch von Cellulosenitratlacke. (Farben-Ztg. 31. 2347—48.) BRAUNS.

**Hans Brendel**, *Esterharze und Lackfabrikation*. Angaben über die Herst. von Glycerinester des Kolophoniums unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur u. der dazu verwandten App. Auch andere Harze, wie Dammarharz, lassen sich auf gleiche Weise vorestern. Diese Ester haben eine absol. Farbenbeständigkeit u. die Veresterung ist so weit durchführbar, daß die Ester den Kopallacken in jeder Hinsicht gleichwertig sind. (Farbe u. Lack 1926. 297—98. 310.) BRAUNS.

**Max Bottler**, *Neuerungen auf dem Gebiete der Lacke, Anstrich- und Trockenmittel*. Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Patente der letzten Jahre, die auf dem Gebiete der Lacke, Anstrich- u. Trockenmittel erteilt worden sind. (Kunststoffe 16. 101—03. 127—28.) BRAUNS.

**E. O. Rasser**, *Mattlacke und Mattlackierung*. Vf. beschreibt die Methoden zur Erzielung von Mattlackierungen, nämlich 1. durch Lacktrübungsmittel, die entweder lacklöslich sind, wie erstarrende Fette, Wachs u. Paraffine oder lackunl., wie Kreide, Ton, Speckstein usw., 2. durch Aufrauung (Mattschliff) u. 3. durch Mattätzung, d. h. Trübung der Lackschicht an der Oberfläche durch Ätzen mit Säuren wie Essigsäure oder mit Alkali. Vf. gibt dann Vorschriften zur Herst. von bekannten Mattlacken, Mattanstrichfarben u. Mattfarbenbindemittel an. (Kunststoffe 16. 89—91. 111—13. 128—29.) BRAUNS.

—, *Über Sikkative*. Allgemeino Übersicht über die Wirkungsweise, die Zus. u. den Gebrauch von Siccativen, ihre Wirksamkeit im Vergleich zu einem Normalisiccativ u. über die Theorie des Trockenvorgangs. (Farbe u. Lack 1926. 345—46. 358.) BRAU.

**Erich Stock**, *Die Capillaranalyse und deren Anwendung bei der Prüfung der Harze*. Bei der Ausführung der Capillaranalyse sind stets Fließpapierstreifen der gleichen Papiersorte (SCHLEICHER u. SCHÜLL, Nr. 598) von 2 cm Breite u. 25 cm Länge zu verwenden. Diese werden in zylindr. Gefäße von 5 cm Höhe u. 3 cm Durchmesser, die 5 cm der zu untersuchenden Flüssigkeitsmenge enthalten bis zum Boden eingetaucht u. bei Harzen 24 Stdn. stehen gelassen. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft u. die Temp. des Raumes müssen dabei konstant bleiben. Zur Ausführung der Analyse wird 1 g des zu untersuchenden Harzes in 10 cem gewöhnlichen Spiritus gelöst, absetzen gelassen u. 5 cem der Lsg. in der beschriebenen Weise geprüft. Die entstandenen Capillarbilder werden bei auffallenden u. durchfallenden Licht mit dem von PLATZ angegebenen App. geprüft. Zum Schluß bespricht Vf. die Entstehung der Capillarbilder von gelösten Harzen u. beschreibt eine größere Anzahl von solchen an Hand beigefügter Photographien. (Farben-Ztg. 31. 1903—04. 1959—60. 2133—34. 2187—90. 2240—2242.) BRAUNS.

**A. Nastjukow**, *Bestimmungsmethodik der Formolitzahl*. Die nach der neueren Vorschrift des Vf.s dargestellten *Formolite* geben an Bzl. oder P.Ae. einen beträchtlichen Teil der adsorbierten Öle ab (vgl. S. 947). Die wahre Formolitzahl wird nicht (wie l. c.) durch das Gewicht des rohen, vielmehr durch das Gewicht des mit k. Bzn. oder P.Ae. erschöpfend gewaschenen Formolits gegeben. — Die Viscosität des adsorbierten Öls ist geringer als die des ursprünglichen (Vers. mit Zylinderöl). Es besteht aber wohl aus Naphthenen, die mit Formaldehyd nicht reagieren. Die Naphthene können also (entgegen MARCUSSON) nicht die Träger der Zähigkeit sein. — Von Zylinderölen hat das die größere Viscosität, welches die größere Formolitzahl hat. (Neftjanoe Chozjajstwo 10. 513—15.) BIKEEMAN.

**Cyrus Field Willard**, San Diego, Californien, *Behandlung von Harzen*. Harz wird in einem Behälter mit Glycerin, gelöstem Kautschuk u. einem Katalysator solange erhitzt, bis das Harz geschmolzen ist u. der Kautschuk u. das Glycerin sich mit dem Harz zu einem Harzgemisch vereinigt haben. Letzterer gibt einen sehr harten, jedoch elast. Lack. (A. P. 1 587 622 vom 21/5. 1924, ausg. S/6. 1926.) KAUSCH.

**The Cutler-Hammer Mfg. Co.**, übert. von: **Linwood T. Richardson**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Furfurol und Aceton*. Man gibt zu einer wss. NaOH-Lsg. allmählich ein Gemisch aus Furfurol u. Aceton u. sorgt durch äußere Kühlung, daß die Temp. zwischen 60 u. 70° bleibt. Hierauf wird das *Reaktionsprod.* mit verd. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bis zur schwach sauren Rk. versetzt, mit W. gewaschen u. durch Erhitzen auf 100—105° entwässert. Es bildet dann eine mit Kristallen durchsetzte dicke Fl. Diese mischt man mit einem sauren Kondensationsmittel, vorzugsweise roher Naphthalinsulfosäure u. gegebenenfalls einem alkalifreien Füllmittel, wie mit Säuren ausgewaschenem Asbest, Sägemehl oder Baumwollflocken, u. erhitzt sie kurze Zeit in Formen unter Druck auf ca. 180°. Man erhält harte, zähe M.M. mit schwarzer Oberfläche. (A. P. 1 584 144 vom 10/8. 1925, ausg. 11/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Progress A.-G.**, Vaduz, Liechtenstein, *Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden*, dad. gek., daß man den Aldehyd in gasförmigem Zustand in Verdünnung mit indifferenten Gasen auf die Phenole zur Einw. bringt. — Die gleichzeitige Anwendung von indifferenten Gasen, wie N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>, verhindert eine zu stürm. Einw. der Aldehyde auf die Phenollsg. Der Verlauf der Rk. läßt sich besser regeln, man erhält hellere u. leichter l. *Kondensationsprod.* in höheren Ausbeuten. Man versetzt z. B. Phenol mit wenig verd. HCl u. leitet in das erstere mit Hilfe eines

CO<sub>2</sub>-Stromes bei ca. 50° etwa 5 Stdn. gasförmigen CH<sub>3</sub>CHO. — Löst man das *Phenol* in verd. NaOH u. leitet unter sonst gleichen Bedingungen mit Hilfe eines N<sub>2</sub>-Stromes gasförmigen CH<sub>2</sub>O ein, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute das entsprechende *harzartige Kondensationsprod.* (D. R. P. 426 866 Kl. 12q vom 20/1. 1923, ausg. 19/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Kunsthharzfabrik Regal & Co., Jan Novak und Jaromir Kostal**, Brünn, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd* unter Anwendung eines Katalysators, dad. gek., daß man als Katalysatoren entweder O<sub>3</sub> in freiem Zustande oder im Entstehungszustande oder auch Ozonide oder Gemische der letzteren mit ihren Mutterstoffen u. Zersetzungsprodd. verwendet. — Bei Verwendung von geringen Mengen des Katalysators entstehen Prodd. vom *Novolaktyp*, also schm. u. schmelzbar bleibende, in den bekannten organ. Lösungsmm. u. Alkalihydroxyden l., in NH<sub>3</sub> weniger l., in Alkalicarbonaten unl. *Harze*. Bei Anwendung größerer Mengen des Katalysators oder bei dessen längerer Einw. erhält man Harze vom *Resol*charakter u. bei längerem Erhitzen unter entsprechender Temperatursteigerung können in einem Gange unl. u. unschmelzbare Harze mit den bekannten *Resiteigenschaften* gewonnen werden. Gegenüber den mit Säuren oder Basen gewonnenen Harzen zeichnen sich die darzustellenden durch größere Lichtbeständigkeit u. höheren F. aus. Außerdem besitzen sie den Vorteil, daß die Umwandlung des *Resols* in das *Resit* viel längere Zeit erfordert, so daß die bei der weiteren Kondensation entstehenden Gase u. Dämpfe genügend Zeit zum Entweichen haben u. nach dem Erhärten der Prodd. keine Dämpfe in ihnen eingeschlossen sind. Man leitet z. B. in ein Gemisch von *Kresol* u. 40%ig. CH<sub>2</sub>O bei Siedehitze verd. O<sub>3</sub> ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein *Kondensationsprod.* von den Eigenschaften eines *Novolaks* aus. Bei längerem Einleiten des O<sub>3</sub> bei Siedehitze geht der *Novolak* in *Resol* über, das in üblicher Weise in *Resit* umgewandelt werden kann. — Ein Gemisch von *Kresol*, CH<sub>2</sub>O u. *Sandaracozonid* scheidet bei Temp. unterhalb dem Kp. des Gemisches ein bei längerem Erhitzen in ein *Resol* übergehendes *Kondensationsprod.* aus. Erhitzt man das Gemisch von vornherein auf Siedetemp., so scheidet sich das *Resol* sofort aus. — Ebenso gibt ein Gemisch von *Phenol*, CH<sub>2</sub>O u. *ozonisiertem Pinen* nach kurzem Sieden ein *novolakartiges*, bei längerem Erhitzen in *Resol* übergehendes *Kondensationsprod.* (D. R. P. 429 043 Kl. 12q vom 8/2. 1924, ausg. 20/5. 1926. Tschechoslowak. Prior. 12/1. 1924. Oe. P. 100 205 vom 4/2. 1924, ausg. 25/6. 1925. Tschechoslowak. Prior. 12/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Products Protection Corporation**, New York, übert. von: **Franklin S. Smith**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung plastischer Massen aus harzartigen Phenol-Formaldehydkondensationsprodukten*. Die gepulverten l. *Kondensationsprodd.* (*Resole*), werden zunächst über CaCl<sub>2</sub> in einem geschlossenen Raum so lange bei einer Temp. nahe 80° gehalten, bis sie vollständig trocken sind u. alsdann sofort in die Formen gefüllt. Diese werden zunächst auf 100° erhitzt u. dann zwischen den erhitzten Platten einer Presse etwas oberhalb 130° unter Druck erhitzt. Nach beendeter *Resitbildung* werden die h. Formen geöffnet, die noch h. Formstücke entfernt u. langsam in einem besonderen Raum erkalten gelassen. — Das Verf. ermöglicht die Herst. größerer geformter Gegenstände frei von Blasen u. anderen Mängeln. (A. P. 1 586 850 vom 15/9. 1920, ausg. 1/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Kunsthharzfabrik Regal & Co.**, übert. von: **Rudolf Singer**, Brünn, Tschechoslowakei, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, gek. durch die Verwendung von Chloraminoaldehyden oder deren Derivv. als Kondensationsmittel. — Z. B. wird *Dichloraminoacetaldehyd* in 40%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. gel., *Phenol* dazugesetzt u. das Gemisch einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Die stürm. einsetzende Rk. ist bald beendet. Hierauf wird das W. im Vakuum abdest. An Stelle des *Dichloraminoacetaldehyds* kann man auch den *Monochloraminoacetaldehyd* ver-

wonden. Die *wasserhellen Harze* lassen sich in üblicher Weise in *Resite* überführen. (A. P. 1 590 961 vom 17/6. 1925, ausg. 29/6. 1926. D. Prior. 19/5. 1925.) SCHOTT.

**Charles M. Piper**, Altoona, Pennsylvan., und **Wilbur P. Gettman**, Altoona, *Mittel zum Entfernen von Lacken*, bestehend aus einem Gemisch von konz. Alkalilauge, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, hydratisiertem MgSO<sub>4</sub>, Getreidestärke u. CaC<sub>2</sub>. (A. P. 1589 219 vom 7/11. 1923, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Lacke*. Pigmentfarben oder Lackfarbstoffe werden in trockenem Zustande innig mit einem Harz oder einer Fettsäure vermischt u. dann auf mechan. Wege in pflanzlichen, tier. oder mineral. Ölen oder anderen Weichmachungsmitteln verteilt; die so erhaltene Mischung wird dann in einem Celluloseester oder -ätherlack gelöst; man vermischt z. B. 120 Teile eines Pigmentfarbstoffes mit 120 Teilen Kolophonium, 90 Teilen Ricinusöl u. 210 Teilen Leinöl, die so erhaltene Paste wird in einem Celluloseesterlack gelöst; die erhaltenen Lacke dienen zum Färben u. Bedrucken von Papier, Gewebe, Leder, das Leder läßt sich in der üblichen Weise glänzend machen. (E. P. 246 447 vom 15/12. 1925, Auszug veröff. 24/3. 1926, Prior. 22/1. 1925. Zus. zu E. P. 240 852; C. 1926. I. 1891.) FR.

**Töleries de Grenoble**, Frankreich, *Lack*, der gleichmäßig Essenzen, Säuren, Alkohol, Wein u. selbst J gegenüber beständig ist u. bei Stoß nicht abblättert. Er besteht aus Terpentinöl, Citharge, gekochtem Leinöl, Schwefelpulver o. dgl. u. Farbstoff. (F. P. 605 876 vom 7/2. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KAUSCH.

**Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt G. m. b. H.**, Godesberg a. Rh., *Putzmittel*. Reinigungs- u. Poliermittel für verschmutzte Lackier- u. ähnliche Flächen, dad. gek., daß die Destillationsprodd. aus Harzen, Kopalen u. Bernstein für sich oder in Vermischung untereinander, eventuell unter Zusatz von emulgierend wirkenden Stoffen, wie Seifen usw. angewandt werden. (D. P. P. 430 834 Kl. 22 g vom 25/7. 1925, ausg. 23/6. 1926.) KAUSCH.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**R. M. Gattefossé**, *Extraktion der in den destillierten Blütenwässern enthaltenen ätherischen Ölen*. Die bei der Dest. von Pflanzen im W. verbleibenden *äther. Öle* können mit dem „Doppelpelikan“, einem Dest.-App. von VIAL, gewonnen werden. Ein Teil der flüchtigen Bestandteile ist im W. in Form von Suspension enthalten u. kann durch eine Zentrifuge von LAVAL gewonnen werden. (La Parfumerie moderne 19. 118 bis 19.) JUNG.

**R. M. Gattefossé**, *Theorie der Destillation*. Vf. behandelt die theoret. Grundlagen der Wasserdampf-Dest. (La Parfumerie moderne 19. 136—39.) JUNG.

**H. A. Braun**, *Studien in der Gattung Mentha*. XI. *Das Öl von Mentha canadensis L.* 450 Pfund im August zu Crandon, Wisconsin, gesammeltes frisches Kraut lieferten 170 Pfund Trockenmaterial u. daraus 936 g = 1,16% äther. Öl von grünlich gelber Farbe u. durchdringendem Pfefferminzgeruch.  $d_{25} = 0,8974$ ,  $\alpha_{D25}$  (100 mm Rohr) = +32° 24', EZ. 22,78, Ester (ber. als C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OCOCH<sub>3</sub>) 8,06%, EZ. nach der Acetylierung 32,0, Totalalkohol 15,69%, freier Alkohol 7,9%, Pulegon (mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 20,0%, Pulegon (mit NaHSO<sub>3</sub>) 18,0%, Phenole 0. Ein Teil des Öls wurde mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. geschüttelt u. dest. Kp. bis etwa 190°. Durch Acetylierung wurden in der Fraktion Kp. 100 bis 140° 25,27% Gesamtalkohol (ber. als C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OH), durch Verseifung 17,37% Ester (ber. als C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OCOCH<sub>3</sub>), mithin 6,79% freier Alkohol gefunden. Die Dest. von 545 g des ursprünglichen Öls gab folgende Fraktionen: I. Bis 100° 13,5 ccm  $d_{25} = 0,8710$ ,  $\alpha_{D25} = -3,25^\circ$ ; II. 100—140° 22,0 ccm,  $d_{25} = 0,8852$ ,  $\alpha_{D25} = +6,35^\circ$ ; III. 140—175° 36 ccm  $d_{25} = 0,8887$ ,  $\alpha_{D25} = +7,5^\circ$ ; IV. 175—200° 243 ccm,  $d_{25} = 0,8592$ ,  $\alpha_{D25} = +21,22^\circ$ ; V. 200—212° 231 ccm,  $d_{25} = 0,9050$ ,  $\alpha_{D25} = +31,95^\circ$ . Fraktion I u. IV gaben keine, II wenig, III zwei Semicarbazone F. 180° u. F. 137° bei denen es sich vielleicht um Derivv. des  $\Delta,4$ -Menthenon-3 (F. 142°) u. der akt.



Modifikation (F. 170—171°), oder des *Methyl-1-cyclohexanons* (F. 180°) handeln könnte. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 337—38. Fritzsche Brothers Fellow.) ROJ.

**Aurelio de Pasquale**, *Über terpenfreie ätherische Öle*. Allgemeine Betrachtungen. (Riv. It. delle essenze e profumi 7. 139—41. 1925.) HESSE.

**Peppino Liotta**, *Das Öl aus Bigarade-Petitgrain*. Das aus Blättern und Zweigen von Citrus bigarade Risso in schlechter Ausbeute erhaltene Öl zeigte folgende Konstanten:  $\alpha^D_{20}$ . = —6; l. in A. 1: 2; enthält 61% Ester. (Riv. It. delle essenze e profumi 7. 141. 1925.) HESSE.

**Roland E. Kremers**, *Studien über die Genus Mentha*. Untersuchung eines Öles von *Mentha piperita* L. gewonnen im Jahre 1922. Das mit Wasserdampfdest. erhaltene Öl hatte folgende Kennzahlen: (Die erste Zahl bezieht sich auf durch Cohobation erhaltenes, die zweite auf das ursprüngliche Öl): SZ. 1,5 u. 1,5; EZ. 28 u. 23; EZ. nach Acetylierung 170 u. 156; 9,9 u. 7,7% Ester; 54,2 u. 49,5% Menthol; gebundenes Menthol 7,9 u. 6,6%. In dem cohobierten Öl wurden gefunden: ein *Menthylphenylurethan*; ein *Keton* (D.<sup>25</sup> etwa 0,935,  $n^{25} = 1,4915$ ), welches ein bei 214—215° erweichendes u. sich bei 226—228° zersetzendes Semicarbazon bildet; Menthol, Menthon u. d-Piperiton; OH-Verbb., Pulegon u. Methyl-1-cyclohexanon-3 konnten nicht nachgewiesen werden. — In dem ursprünglichen Öl wurden *Cineol*, *l-Menthol* u. *l-Menthon*, *d-Piperiton* u. ein dem Pulegon ähnliches *Menthenon* gefunden. Es scheint, daß außerdem noch andere Alkohole vorhanden sind. (Perfumery Essent. Oil Record 16. 409—11. 1925.) HESSE.

**Max Fölsch**, *Die Pfefferminzölindustrie*. Hauptproduzenten Japan und Nordamerika, deren Fabrikationsmethoden nach GILDEMEISTERS Handbuch geschildert werden. Tabellen über die Zus. der wichtigsten Öle, ihrer Verfälschungen und des Nachweises dieser. (Die Riechstoffindustrie 1926. 6—7. 17—18. 26—29.) HELLER.

**Konrad Bournot**, *Echte und künstliche Blütengerüche*. Gedrängte Übersicht über die wichtigsten Typen, ihre Gewinnung u. geruchlichen Eigenschaften. (Riechstoffindustrie 1926. 62—64. 74—76.) HELLER.

**Alfred Wagner**, *Die Großfabrikation von Heliotropin*. Geschichte, Beschreibung der Rohstoffe u. der techn. Darst. von *Isosafrol* u. *Piperonal*, nebst Literaturhinweisen u. Abbildungen der benötigten Apparatur. (Riechstoffindustrie 1926. 40—42. 51—53. 65—66. Pesterzsebet.) HELLER.

**Merz & Co.**, Frankfurt a. M., *Verbesserung bezw. Verstärkung des Geruches von Parfümen*. 1. dad. gek., daß man die in Frage kommenden Parfüme oder Blütenöle mit Stoffen in Berührung bringt, die durch Behandlung geeigneter Ausgangsmaterialien mit H·CHO hergestellt werden. — 2. dad. gek., daß man die Parfüme in Flaschen aus diesen Stoffen aufbewahrt. — 3. dad. gek., daß man für die Herst. der Aufbewahrungsgefäße Kondensationsprodd. aus H·COH u. Phenol verwendet. — 4. dad. gek., daß man die Stoffe benutzt, die durch Einw. von H·COH auf Casein u. ähnliche eiweißhaltige Stoffe entstehen. (D. R. P. 428 951 Kl. 23a vom 24/5. 1924, ausg. 17/5. 1926.) OELKER.

**Seth Bliss Hunt**, Mount Kisco, New York, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Reiner, zur äußerlichen therapeutischen Anwendung und als Duftstoffträger geeigneter Isopropylalkohol*. In bekannter Weise aus Propylen erhaltlicher roher Isopropylalkohol wird mit 5—10% NaOH versetzt u. zum Sieden erwärmt, alsdann mit NaCl gesätt. u. stehen gelassen; hierbei scheiden sich Öltröpfchen ab, deren Hauptmenge abgezogen werden kann. Der Rest wird aus dem Isopropylalkohol mittels Filtration durch Sägemehl, Holzkohle oder Kieselgur, die zweckmäßig mit reinem Vaselinöl getränkt werden, entfernt, oder man versetzt den Alkohol mit Spuren von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. schüttelt ihn mit geringen Mengen eines auf Asbest oder Kieselgur niederschlagenden Pt- oder Pd-Katalysators. Der Isopropylalkohol wird dann konz. u.

wiederholt rektifiziert u. ist so frei von empyreumat. Ölen u. anderen Verunreinigungen. In dieser Form eignet er sich als Ersatz für A. zur Extraktion von therapeut. wirksamen Stoffen, zu Einreibungen in die Haut, als Duftstoffträger u. für Haarpflegemittel. (A. P. 1582 912 vom 22/5. 1919, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**H. Serger** und **H. Kirchhof**, *Aus dem Jahresbericht der Versuchsstation für die Konservenindustrie 1924*. Bericht über wenig günstige Konservierungsverss. von Obst mit SO<sub>2</sub>; SO<sub>2</sub>-Gehalt darin: Spuren bis 0,15% SO<sub>2</sub>. Ein Tomatenmark hatte alles Zinn der Doseninnenwandung gel. Der Inhalt enthielt 0,460—0,688 g Sn/kg. (Konserven-Ind. 13. 290—91.) GROSZFELD.

**A. Bakke**, *Gewerbliche Anwendung der neuzeitlichen Ernährungstheorien*. Ausführungen über Vitamingehalt u. Nährwerteinheiten der Nestléprodd., nämlich gezuckerter, kondensierter Milch, milchhaltigen Nahrungsmehles (farine lactée) u. Nestogène. (Le Lait 6. 549—64. Vevey [Schweiz], Nestlé & Anglo-Swiss Condensed Milk Co.) G.D.

—, *Mehl*. Bericht über die Unters. von Graham- u. Ganzmehlen. Es ergaben sich folgende Grenzzahlen: Grahammehle: W. 9,23—12,20%, Asche 1,44 bis 2,69%, N 1,71—2,50% = 9,75—14,25% Protein, Fett 1,88—3,45%, N-freie Extraktstoffe 67,22—72,85%, Rohfaser 1,03—2,66%. Verhältnis Protein: Asche 3,6—9,9. — Ganzmehle: W. 9,95—12,49%, Asche 0,81—1,72%, N 1,88—2,30% = 10,72 bis 13,11% Protein, Fett 1,78—2,50%, N-freie Extraktstoffe 69,46—74,86, Rohfaser 0,28—2,14%. Verhältnis Protein: Asche 6,3—14,8. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 442—45. Sep.) GRIMME.

**Erich Schneider**, *Wird durch eine Behandlung der Mehle die Bäckerdermatitis begünstigt?* Es gelang, auch unter für das Auftreten der Krankheit besonders günstig erscheinenden Bedingungen, nicht, an Meerschweinchen experimentell die Bäckerkrätze zu erzeugen. Mit den Mehlerverbesserungsmitteln Elco II u. Porit behandelte Mehle sowie unbehandelte Mehle verhielten sich prakt. gleich. (Ztschr. f. ges. Mühlenwesen 3. 35—37. Frankfurt a. M., Heiliggeisthospital.) GROSZFELD.

**L. A. Rumsey**, *Käsebrot, ein neuartiges Brot*. Ein unter Zusatz von 20% getrocknetem Käse vom American Institute of Baking geschaffenes u. in Großbäckereien hergestelltes Gebäck erwies sich als außerordentlich schmackhaft, nahrhaft u. bei den Verbrauchern beliebt. (Baking Technology 5. 178—80.) GROSZFELD.

**Willy Weitzel**, *Die Tomate, unsere beste und billigste Vitaminquelle*. Die Tomate enthält die Vitamine A, B u. C in reichlicher Menge, besonders bei Reifung am Stock. Der Gehalt an Vitamin A geht mit dem Farbstoffgehalt parallel. Die vorhandene Oxalsäuremenge, 0,08 g/kg, ist unschädlich. Die unverdaulich bleibenden Kerne enthalten das Solanin. (Konserven-Ind. 13. 287—88.) GROSZFELD.

**J. C. Bell**, *Klärung pektinhaltiger Fruchtsäfte*. Vf. gibt verschiedene prakt. Hinweise für die Behandlung von Fruchtsäften u. empfiehlt besonders die Verwendung einer Zentrifuge sowie von Celite- oder Celpräparaten beim Filtrieren. Dies sind unl. poröse, neutrale Si-haltige Mineralerzeugnisse, die schleimige u. andere filterverstopfende Stoffe zurückhalten. Die Rahmen der Filterpressen sollen aus Holz u. frei von jedem Metall sein. Das Eindicken ist im Vakuum vorzunehmen, da sonst die Wirksamkeit der Pektinstoffe teilweise zerstört wird. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. 5. No. 9. 15—16. Oregon, Agric. Coll., Horticult. Prod. Sect.) HA.

**Lee H. Clark**, *Erfolge durch Anwendung der Zentrifuge*. Vf. beschreibt verschiedene Arbeitsweisen zur Klärung von Fruchtsäften unter Erhaltung ihres Wohlgeschmackes. Er befürwortet vor allem die Anwendung einer im Original abgebildeten einfachen Zentrifuge, vorherigen Zusatz von Kieselgur u. Verwendung von Monelmetall für alle Behälter u. Teile, mit denen die Säfte in Berührung kommen. Bei den Citrusfrüchten darf vor dem Zentrifugieren das Fruchtfleisch nicht vollständig entfernt werden, da

in ihm die Geruchs- u. Geschmacksstoffe adsorbiert zu sein scheinen. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. 5 No. 9. 17. The Sharples Specialty Comp.) HAHN.

—, *Gewürze*. Muskatnüsse sollen mindestens 25% nicht flüchtigen Ätherextrakt, höchstens 10% Rohfaser, 5% Gesamtasche u. 0,5% in HCl unl. Asche enthalten. — Getrocknete Salbeiblätter sollen mindestens 1% flüchtigen Ätherextrakt, höchstens 25% Rohfaser, 10% Gesamtasche u. 1% in HCl unl. Asche enthalten. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 454—55. Sep.) GRIMME.

—, *Tee*. Bericht über Unters. von ungemischtem u. gemischtem Tees, welche folgende Ergebnisse zeigten:

Bezeichnung	Wasser %	Asche gesamt %	Asche in HCl l. %	N %	Rohfaser %	Äther- Extrakt %	h. W.- Extrakt %	Kaffein (direkt) %	Kaffein (aus N) %	Tannin %
Rein Java	8,09	5,53	0,01	3,74	9,72	1,19	41,30	2,96	2,86	7,88
Rein China (schwarz)	8,18	5,60	0,28	3,56	9,78	1,28	38,60	2,49	2,38	5,17
Rein Ceylon	8,06	5,27	0,13	4,16	9,05	1,71	40,10	3,23	3,09	9,28
Rein Indien	8,24	5,83	0,19	4,02	10,08	1,51	39,20	3,44	3,33	7,97
Mischtees	7,48	4,97	0,03	3,66	4,08	1,36	38,00	2,83	2,74	7,44
	-8,66	-5,78	-0,54	-4,17	-11,16	-2,70	-41,10	-3,49	-3,31	-11,38

(Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 456—59. Sep.)

GRIMME.

G. Koestler, W. Lehmann, W. Lörtscher und E. Elser, *Über Milchbildung mit besonderer Berücksichtigung einiger typischer Sekretionsanomalien und deren Bedeutung für die praktische Milchverwertung*. Theorien über B. der Milch im Organismus u. Euter, Nährstofftheorie, Reizstofftheorie. Die akt. Tätigkeit der Milchzellen ergibt sich aus der von Blut u. Lymphe abweichenden chem. Zus. der Milch. Die Lymphe wird besonders bei Funktionsstörungen der Milchdrüse (Milchzellen) beansprucht, wobei die Zus. der Milch sich der Zus. des Blutserums u. der Lymphe nähert. Ergebnis: salzige, eitrig oder blutige Milch. Die Milchergiebigkeit der einzelnen Euterviertel geht parallel zur Größe der sezernierenden Fläche, die Milchbeschaffenheit ist bei allen Vierteln eines gesunden Euters gleich. In funktionstüchtigen Eutern ist der größere Teil des Gemelkes vor dem Melkakte vorgebildet; es ist aber auch mit Neubildung während des Melkens zu rechnen. Wenn aus Eutervierteln einige Zeit nach dem üblichen Melken ein Rest salziger Milch herausgezogen werden kann, handelt es sich um solche, die infolge unbedeutender Belegung mit Euterbakterien gegen Ende des Gemelkes salzige Milch abscheiden. Das Kolostrum ist als Abkömmling des vor der Geburt für die Frucht bestimmten Nährstromes anzusehen, daher abweichende Zus. von der Milch. Im Verlaufe der Laktationsperiode sinkt der Milchezuckergehalt gewöhnlich leicht ab, während der Proteingehalt ansteigt. Störungen der gleichmäßigen Milchabsonderung werden hauptsächlich durch Euterbakterien verursacht. Noch so unscheinbare Ansiedlungen derselben bedingen fortwährende Schwankungen im Gehalte der Milch (stete Gefahr für die Käserei!). Unter n. Verhältnissen verläuft das Aitmilchendwerden der Kühe ohne Anzeichen des Salzigidwerdens. Angaben über Entzündungsverlauf u. dessen Erkennung. Selbst wesentliche Entzündungserscheinungen eines Viertels üben auf die Sekretbeschaffenheit der übrigen Viertel keinen chem. feststellbaren Einfluß aus. Die Zus. der salzigen Milch ist von der der n. wesentlich verschieden: Hervortreten von NaCl, Leukocyten, Sinken des Lactosegehaltes, Struktur der Labgallerte, Trübung der Molke. Von salziger Milch ist gerinnungsträge zu unterscheiden, ebenfalls häufige Ursache von Betriebsstörungen in Käsereien. Solche Milch braucht viel Lab u. liefert eine weiche Labgallerte u. weißlich trübe Molke. Grobchem. Zus. solcher Milch ist n. Über Bildungsursachen

ist Bestimmtes nicht bekannt, vielleicht Vererbungserscheinung. Der Fehler wird bei Ggw. salziger Milch noch verschlimmert. Bekämpfung nur durch Ausscheidung solcher Milch aus dem Käseriebetrieb, Erkennung an der Labkoagulationsprobe. Für sonstige Zwecke ist solche Milch unbedenklich. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 40. 287—440.)

GROSZFELD.

—, *Milch und Milchprodukte*. Von 473 Proben Marktmilch waren 49% unverfälscht, 5,5% waren gewässert, 4,9% entrahmt, 15% enthielten zu wenig Trockensubstanz u. fettfreie Trockensubstanz, 1,9% zu wenig Trockensubstanz u. Fett, 23,7% zu wenig Trockensubstanz, Fett u. fettfreie Trockensubstanz. — Kondensierte Milch u. gesüßte kondensierte Milch. Kondensierte Milch soll mindestens 7,8% Fett u. 25,5% Trockensubstanz enthalten. Beide zusammen sollen mindestens 33,7% ausmachen. Gesüßte kondensierte Milch soll mindestens 8% Fett u. 28% Trockensubstanz ergeben. — Buttermilch. Die Gärung darf nicht zu weit gegangen sein, so daß Alkohol höchstens in Spuren vorhanden ist. — Menschenmilch. Die Unterss. ergaben folgende Grenzwerte: Trockensubstanz 11,86—17,60%, Protein (N × 6,38) 1,00—1,87%, Fett 2,7—9,0%, Milchzucker 6,30 bis 7,52%, Asche 0,11—0,31%. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 449—54. Sep.) GR.

**E. C. van Leersum**, *Elektrische Pasteurisation von Milch*. Es wurde gefunden, daß durch die elektr. Pasteurisation mit Cu-Elektroden bei 2000—3000 V das *Vitamin C* weitgehend zerstört wird, nicht aber mit Kohleelektroden, ohne daß durch letztere die baktericide Wrkg. beeinträchtigt wurde. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 70. II. 234—45. Amsterdam.)

GROSZFELD.

**Teichert**, *Über die Oberflächenspannung der Milch*. Zusammenfassende Besprechung ihrer Messung u. ihres Verh. bei Änderungen der Temp. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 55. 81—82.)

RÜHLE.

**K. J. Holtappel**, *Wasserbestimmung in Nahrungsmitteln*. Die Wasserbest. in Mais liefert in den Tropen nach jedem auf Trocknung in der Luft beruhenden Verf., selbst bei 120°, unrichtige Ergebnisse. Als beste Methode wurde die Dest. mit Xylol erkannt, wobei in geeigneten Geräten auch die Störung durch Trübung des Destillates vermieden wird. Bei dem App. nach **AUFHÄUSER** (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 197; C. 1923. II. 1137) ist die Ablesung ungenau, was aber durch Verarbeiten von mehr Substanz u. Anbringung einer kugelförmigen Erweiterung unter der Skala (Abb. in der Quelle) leicht zu verbessern ist. Bei der Xyloldest. ist die Entwässerung noch stärker als bei Trocknung im Vakuum (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 100°). Ein großer Vorteil der direkten Wasserbest. liegt darin, daß man die *Zers. der Zuckerarten* als Funktion der Zeit verfolgen kann. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie 3. 247—61. Soerabaja.) GR.

**P. M. Heyerdahl**, Bydgö b. Oslo, *Konservieren von Milch, Fruchtsäften u. dgl.* Man behandelt die Fll. zunächst im Vakuum, um aus ihnen die gelöste Luft zu entfernen u. zerstäubt sie alsdann in einem indifferenten Gas oder Gasgemisch (CO<sub>2</sub> u. N), vorzugsweise unter einem Druck von 2 at. Danach erhitzt man die Fll. auf etwa 69° u. bewahrt sie in sterilisierten Behältern auf. (**E. P.** 236 247 vom 1/2. 1924, ausg. 80/7. 1925.)

OELKER.

**Louis Anton Freiherr von Horst**, Coburg, *Herstellung eines Kaffeesatzmittels aus Getreide*, dad. gek., daß man das Getreide in eine wss. Lsg. des nach dem Pat. 395502 nach Entfernung von Öl u. Harzen aus dem Hopfen gewonnenen Hopfenextraktes einweicht, worauf das Getreide in bekannter Weise getrocknet u. geröstet wird. (**D. R. P.** 430 130 Kl. 53d vom 30/12. 1921, ausg. 12/6. 1926. **Zus. zu D. R. P.** 395502; C. 1924. II. 1290.)

OELKER.

**Adolph Woolner, jr.**, Peoria, V. St. A., *Dünge- und Futtermittel*. Rückstände von der Herst. von Butylalkohol werden, gegebenenfalls nach Konz., mit Melasse gemischt, die Mischung sterilisiert, durch Malz oder Diastase verzuckert, vergoren u.

entstandener A. abdest. Der Rückstand wird gefiltert, das Filtrat im Vakuum eingedampft u. mit dem Filterkuchen vereinigt. (A. P. 1 587 101 vom 26/12. 1924, ausg. 1/6. 1926.) KÜHLING.

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

**P. Karrer und W. Wehrli**, *Amidierung der Baumwolle*. Nach einem Überblick über die bisherigen Verss. zur Darst. von amidierter Baumwolle beschreiben Vff. die Darst. von sogenanntem *Amingarn* aus toluolsulfurierter Baumwolle durch Einw. von  $\text{NH}_3$ . Dieses Amingarn wird von Säurefarbstoffen schnell u. tief gefärbt. Die Seifenechtheit dieser Färbungen ist gut. Auch andere Amine wie *Methyl-, Dimethyl-, Äthyl- u. Benzylamin* sind zur Amidierung geeignet, während aromat. Amine dem damit behandelten Immungarn nur eine geringe Anfärbbarkeit für Patentblau, Tetrazin u. ähnliche Farbstoffe geben. Tertiäre Amine wie *Trimethylamin u. Pyridin* erzeugen ein Amingarn, das bis zu 0,8% N enthält u. sehr gute Anfärbbarkeit besitzt. Auch andere mit aromat. Sulfosäuren veresterte Cellulosederivv. sind der Amidierung zugänglich, im Gegensatz zu Acetyl- Benzoyl- u. Nitrocellulose. Zum Schluß besprechen Vff. noch den Färbvorgang u. erklären die Anfärbung des Amingarns durch Säurefarbstoffe mit Salzbildung. (Helv. chim. Acta 9. 591—97. Zürich Univ.) BR.

**Hans Wrede**, *Bleichapparate und Bleichen von Zellstoff bei hoher Stoffkonzentration*. Beschreibung verschiedener Systeme von Bleichapp. die das Bleichen von Zellstoff bei hoher Stoffkonz. erlauben. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 421—27. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

**J. M. Arnot**, *Das Trockenproblem*. Nach Schilderung der bisherigen Methoden beschreibt Vf. ein neues Verf. zur Entfernung des Kondenswassers aus den Trockenzylindern. (Paper Trade Journ. 82. 55—58.) BRAUNS.

**Max Speter**, *Noch eine Mitteilung über „Die Idio-Elektrifizierbarkeit des Papiers.“* (Vgl. Papierfabr. 24. 119; C. 1926. I. 2856.) In Fortsetzung seiner Unters. über die Idio-Elektrifizierung des Papiers findet Vf. daß der schwarze Appreturfärbstoff des schwarzen Glanzpapiers leitend ist u. daß *Asbestpapier* nicht idio-elektrifizierbar ist. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 431—32.) BR.

**Erich Richter**, *Die Faserlänge von Sulfitzellstoffen*. Vf. mißt die Durchschnittslänge unzerrissener Fasern von Sulfitzellstoffen unter dem Mkr. u. findet daß bei Anwendung von Schüttelsieben wie in den amerikan. Fabriken die Fasern kürzer sind als beim Gebrauch von Zentrifugalsichtern. Die Faserlänge ist auch abhängig von dem Druck, bei welchem der Kocherinhalt abgeblasen wird u. von der Art der Kochung, dagegen anscheinend nicht vom Ligningehalt. (Wechbl. f. Papierfabr. 57. 798—99.) B.

**F. M. Rowe**, *Das Blindwerden von mit unlöslichen Azofarben gefärbter Viscose*. Die Ursache des Blindwerdens von Viscose, die mit unl. Azofarbstoffen gefärbt ist, ist darauf zurückzuführen daß diese Farbstoffe keine Lag. mit der Viscose bilden, sondern sich in der an sich ungefärbten Faser krystallin. abscheiden u. ihren Glanz verdecken. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 207—08.) BRAUNS.

**Wauer**, *Die Kunstseideindustrie nach dem Viscoseverfahren und die dabei auftretenden Unfall- und Gesundheitsgefahren*. Nach einer kurzen Schilderung der bei der Viskoseseidenherst. verwendeten Stoffe u. der Herstellungsweise der Viskoseseide kommt Vf. auf die Brandgefahr der  $\text{CS}_2$ -Dämpfe u. die physiolog. Wrkg. der letzteren zu sprechen. Besonders das Zentralnervensystem wird geschädigt. Weitere Gesundheitsgefahren sind Augenerkrankungen, die entweder durch den entstehenden  $\text{S}_2\text{H}$  oder durch Nebel von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die aus dem Fallbad stammen, hervorgerufen werden. (Melliands Textilber. 7. 113. 498—90. 650.) BRAUNS.

**Walter Bruckhaus**, *Betrachtungen über Kunstseide*. (Österr. Chem.-Ztg. 29. 114—16. — C. 1926. II. 133.) JUNG.

—, *Neuere Lösungsmittel*. Von Lösungsmitteln für Nitro- u. Acetylcellulose wie Aceton, Methylacetat,  $E_{13}$ , Dissolvan u. Pyrantan werden Eigenschaften beschrieben. (Farbe u. Lack 1926. 318.) BRAUNS.

**S. G. Barker**, *Eine gravimetrische Methode zur Untersuchung der Verschiedenheit und Gleichheit von Garn*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. von lokalen Unregelmäßigkeiten von Garnen u. Geweben wie sie durch ungleichmäßige Stärke des Fadens hervorgerufen werden. Diese besteht darin, daß kurze Stücke auf einer Spezialwaage gewogen werden. Eine Tabelle zeigt das mittlere Gewicht der angewandten Garnlänge u. die Abweichungen von oben nach unten. (Journ. Textile Inst. 17. T 259—63.) BR.

**E. Belani**, *Das moderne Hochleistungsmikroskop und das photographische Okular „Phokur“ nach Prof. Siedentopf*. Es werden an Hand zahlreicher Abbildungen alle Fortschritte im Bau moderner Mkrr. sowie die Hilfsmittel der Mikroskopiertechnik unter Berücksichtigung der Verwendung derselben in der Papiertechnik beschrieben. (Wohbl. f. Papierfabr. 57. 595—99. 647—51. 717—22.) BRAUNS.

**Chemische Fabrik Milch Akt.-Ges.**, Berlin, und **Kurt Lindner**, Oranienburg, *Merцерisieren*, dad. gek., daß den zur Mercerisation dienenden Natronlaugen höhermolekulare Alkohole, Ketone oder Gemische beider zugesetzt werden, welche durch Vermittelung von niedrigmolekularen Alkoholen, Ketonen oder Gemischen beider in den Mercerisierlaugen l. gemacht werden. — Man verwendet *Butylalkohole, Amylalkohole, Cyclohexanole* usw. in *Mischung* mit A. oder  $CH_2OH$ ; durch den Zusatz der genannten Stoffe kann die Einwirkungsdauer der Mercerisierlauge auf ein Drittel heruntersgesetzt werden, auch erzielt man eine erhöhte Glanzwrkg. (D. R. P. 430 085 Kl. 8 k vom 28/7. 1925, ausg. 11/6. 1926.) FRANZ.

**Chemische Werke Herkules G. m. b. H.**, Staufen i. Br. (Erfinder: **Victor Scholz**, Jaur i. Schles.), *Imprägnieren von pflanzlichen, tierischen und mineralischen Faserstoffen, Garnen und Geweben*, dad. gek., daß man zwecks Erzielung von weißen oder hellfarbigen Stoffen alkal. Lsgg. von Chrom- u. Alaunleder benutzt, die durch Zusatz von Harzleimlg. mit Paraffin, Stearin, Japanwachs o. dgl. Stoffen emulgiert werden u. durch Tonerdesalze auf den Faserstoffen niedergeschlagen werden. Das Verf. ist vorteilhafter als die Verwendung von Seifenlsgg. (D. R. P. 430 398 Kl. 8 k vom 24/5. 1924, ausg. 15/6. 1926.) FRANZ.

**Textile Leather & Metal Preserver Co., Inc.**, übert. von: **Clarence D. Shaffer**, Kalamazoo, Michigan, V. St. A., *Mittel zum Wasserdichtmachen*. Man löst Paracumaron in Naphtha, die mit Bzn. verd. werden kann, gibt hierzu eine Lsg. von Paraffin in Gasolin u. eine Lsg. von Kautschuk in Gasolin u. vermischt das Ganze; die Mischung dient zum Wasserdichtmachen von Geweben, Leder usw. u. zum Überziehen von Metallen. (A. P. 1 583 191 vom 26/1. 1923, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

**Julius Blancke**, Berlin-Dahlem, *Verfahren zum Schützen von Wollstoffen und verwandten Rohmaterialien gegen Mottenfraß*, dad. gek., daß das Gut nacheinander in zwei Bädern, zuerst mit einer Gerbstofflg., u. darauf mit einer Lsg. von Sb-Salzen behandelt wird. — Z. B. wird das mottensicher zu machende Stück, nach Entfernung der etwa vorhandenen Appretur, 1—2 Stdn. bei 15° in einem 2—5%ig. Gerbstoffbade umgezogen u. darauf ca. 30 Min. in einem 1—2%ig. Brechweinsteinbade behandelt, gespült, getrocknet u. gegebenenfalls noch appretiert. Da bereits sehr verd. Lsgg. der Chemikalien zur Erzeugung einer mottensicheren Imprägnierung genügen, findet eine Belastung des Stoffes infolge der Veredlung nicht statt. (D. R. P. 430 186 Kl. 45 I vom 18/4. 1923, ausg. 12/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Francis Marion Reed** und **Charles Paulsen**, Minden Nebraska, V. St. A., *Mittel zum Wasserdichtmachen von Handschuhen*. Man vermischt eine Lsg. von Kolo-

phonium in der gleichen Menge Bzn. mit einem Kautschukzement, Lsg. von Kautschuk in CS<sub>2</sub>, u. verdünnt dann mit der erforderlichen Menge Bzn. (A. P. 1 583 493 vom 7/3. 1925, ausg. 4/5. 1926.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Frankfurt a. M., *Behandeln von Faserstoffen mit Flüssigkeiten*. Man versetzt die Behandlungsbäder in den Fällen, in denen Seife nicht verwendet werden kann, mit organ. Sulfonsäuren, vorzugsweise aromat. Sulfonsäuren, die eine Seitenkette enthalten, wie *Propyl- oder Butyl-naphthalin-sulfonsäure*, oder aromat. Sulfonsäuren, die eine Alkylaminogruppe enthalten, wie *Dimethylmetanilsäure, Diamyl- $\alpha$ -naphthylamin*, an Stelle der Säuren kann man auch die Salze oder die Kondensationsprodd. der Phenol- oder Naphthalinsulfonsäuren mit CH<sub>2</sub>O verwenden. Die Stoffe können beim *Ölen, Schlichten, Entschlichten, Appretieren, Bleichen, Wasserdichtmachen* usw. von Wolle, Baumwolle, Jute, Leder, Haaren, Kunstseide, Papier usw. verwendet werden. (E. P. 246 468 vom 18/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 21/1. 1925.)

FRANZ.

**E. C. Duhamel und Compagnie Générale des Industries Textiles**, Roubaix, Frankreich, *Waschen von Wolle und anderen Textilstoffen*. In die Bäder kann frische Fl. in dem Gewicht des trockenen Materials äquivalenter Menge eingeführt werden. Seife wird mit dem W. vor seiner Zuführung gut gemischt. Auch können die Bäder durch Berieseln u. Ausdrücken des Gutes ersetzt werden. Wenn zwei Reinigungsmittel angewendet werden, wird das Berieselungswasser des zweiten als Berieselungsmittel für das erste benutzt. Der Wollschweiß wird im Kreise zirkulieren gelassen. (E. P. 251 669 vom 3/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 4/5. 1925.)

KAUSCH.

**Harry B. Smith**, Albany, New York, V. St. A., *Entbasten und Bleichen von Seide*. Man behandelt die Seide etwa 20 Min. mit sd. W., gibt ein alkal. Oxydationsmittel, NaO<sub>2</sub>, Percarbonate, Perborate u. ein Salz, NaCl zu, hierauf wird gewaschen u. getrocknet; will man die Seide färben, so setzt man der Bleichflotte einen bas. Farbstoff zu, der gegen die zum Bleichen verwendeten Oxydationsmittel beständig ist. (A. P. 1 578 933 vom 8/3. 1923, ausg. 30/3. 1926.)

FRANZ.

**René Marie Kien**, Ardennes, Frankreich, *Entschlichten und Bleichen von Geweben aus Rohseide (Bourrette-Seide)*. Man löst in kalkfreiem W. 50 bis 60% Natriumperborat mit 10% aktivem O, berechnet auf das Gewicht der Seide, bringt das Seidengewebe ein u. erwärmt mittels einer Heizschlange aus Ni oder Al auf 70—75° während 3 Stdn., hierauf wird mit kalkfreiem W. gewaschen u. schließlich mit angesäuertem W. behandelt; das aus dem Natriumperborat entstehende Metaborat greift das Fibroin der Seide nicht an. (F. P. 604 600 vom 20/7. 1925, ausg. 10/5. 1926.)

FR.

**Raybestos Company**, übert. von: **Sumner Simpson**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A., *Herstellung von Bremsmassen*. Man vermischt unversponnenen Asbest mit 10—12% eines trocknenden Öles, wie Leinöl, formt u. erwärmt. (A. P. 1 578 929 vom 4/6. 1921, ausg. 30/3. 1926.)

FRANZ.

**Nathan Sulzberger**, New York, *Asbestpapier*. Langfaseriger geholländeter Asbest wird mit einer kolloiden Lsg. von Aluminiumsilicat gemischt. Für gewisse Zwecke können der Mischung Füllstoffe, wie CaCO<sub>3</sub>, oder Oxydationsmittel, wie Salpeter oder Nitrocellulose, zugesetzt werden. Die Erzeugnisse sind zu Isolier- u. anderen Zwecken, vorzugsweise aber als Zigarettenpapier verwendbar. (A. P. 1 581 618 vom 30/4. 1921, ausg. 20/4. 1926.)

KÜHLING.

**Henry Francis Joseph Puttaert**, San Francisco, Calif., *Herstellung von Papierstoff aus Holz*. Man zerlegt das Holz in Streifen von der Länge u. Dicke eines Zündholzes, führt diese zwischen Walzen hindurch u. verarbeitet sie dann im Holländer zu Cellulosebrei. — Die Zerfaserung des Holzes soll durch jene Vorbehandlung erleichtert werden. (A. P. 1 587 799 vom 20/6. 1923, ausg. 8/6. 1926.)

OELKER.

**Arthur Eichengrün**, Deutschland, *Unverbrennliche oder wenig verbrennliche Lösungen organischer Produkte*. Man behandelt Harze, Fette, Kautschuk, Alkaloide,

Fettsäuren u. ihre Ester, Cellulosederivv. usw. mit *Methylenchlorid*, gegebenenfalls in Ggw. anderer Lösungsmm. oder setzt Methylenchlorid zu den Lsgg. dieser Stoffe. (F. P. 606 446 vom 16/11. 1925, ausg. 14/6. 1926. D. Priorr. 17/11. u. 20/11. 1924.) KAU.

**Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.**, Elberfeld, *Kunstseidefäden aus normaler Rohviscose*, dad. gek., daß ein Spinnbad bestehend aus verd.  $H_2SO_4$  u. Milchsäure verwendet wird. (D. R. P. 430 771 Kl. 29b vom 19/9. 1919, ausg. 21/6. 1926.) KAUSCH.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Radebeul-Dresden (Erfinder: **Friedrich Klein**), *Vorrichtung zum Abstreifen von geformten Überzügen aus Cellulose oder Cellulosederivaten von der Form*, dad. gek., daß man einen Strahl von Druckluft in der Weise gegen den Rand des Überzuges z. B. Flaschenkapseln, richtet, daß die Luft unter den Überzug dringt u. ihn von seiner Form heruntertreibt. Die Kapsel wird hiernach leicht, schnell u. ohne jede Falte von der Form entfernt. (D. R. P. 430 952 Kl. 39 a vom 27/5. 1924, ausg. 23/6. 1926.) FRANZ.

**Eastman Kodak Company**, übert. von: **Leonard E. Branchen**, Rochester, New York, *Verminderung der Viscosität von Nitrocellulose*. Man behandelt die Nitrocellulose mit leicht eindringenden Erweichungsmitteln u. dann mit einer verd. wss. Säurelsg. Man behandelt z. B. zerkleinerte Filmabfälle mit  $CH_3OH$ , der mit 5% W. verd. ist, 1—5 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. u. Druck; zur Beschleunigung kann gelinde erwärmt werden; nach dem Trennen der Nitrocellulose von dem Bad, durch welches die hochsd. Zusatzstoffe, wie Campher, Butylalkohol, Trikresylphosphat entfernt werden, behandelt man die Nitrocellulose mit einer aus 20%  $H_2SO_4$ , 10%  $HNO_3$  u. 1 bis 2% Stickoxyde,  $N_2O_4$ , enthaltenden wss. Lsg. so lange, bis der gewünschte Viscositätsgrad erreicht ist, die Mengenverhältnisse können abgeändert werden. (A. P. 1 588 089 vom 1/9. 1925, ausg. 8/6. 1926.) FRANZ.

**Société pour la Fabrication de la Soie Rhodiaseta**, Paris, *Celluloseester und -ätherlösungen*. Man löst Celluloseester, wie Nitrocellulose, Celluloseacetat, oder Celluloseäther, wie Äthyl- oder Methylcellulose, mit Hilfe von *Sulfocyan Säure* oder *Iso-sulfocyan Säure* oder deren Derivv. in Ggw. von W. oder organ. Lösungsmm. Man löst z. B. Celluloseacetat in Aceton, *Ammoniumsulfocyanid* u. W., an Stelle des Ammoniumsulfocyanats kann man auch das K-, Na-, Ca- oder Zn-Salz oder auch Doppelsalze verwenden. Zur Herstellung von plast. Massen werden die Celluloseester oder -äther vor dem Einbringen in die Sulfocyanate in Plastizierungsmitteln gelöst. Die Lsgg. eignen sich zur Herstellung von Kunstfäden, die verwendeten Lösungsmm. können aus den Fällbädern durch Dest. usw. wiedergewonnen werden; den Lsgg. kann man Lsgg. von Nichtcellulosestoffen, wie Lsgg. von Casein in Sulfocyanaten zusetzen. (E. P. 246 430 vom 22/4. 1925, Auszug veröff. 17/3. 1926. Prior. 20/1. 1925.) FR.

**S. A. Ogden**, Los Angeles, California, V. St. A., *Herstellung von Cellulosederivaten und ihren Umwandlungsprodukten*. Man verwandelt Cellulose durch Behandeln mit  $H_2SO_4$  von 40 bis 55° Bé bei erhöhter, 70° jedoch nicht überschreitender Temp. in ein irreversibles Kolloid, nach dem Entfernen der Säure durch Waschen u. darauffolgendem Trocknen erhält man eine hornartige M. Das Prod. eignet sich als Bindemittel für Ton, Papier, Asbest, Kautschuk, es kann ferner als Ausgangsstoff für die Herst. von Cellulosenitrat, -acetat, -xanthogenat verwendet werden. Das Verf. kann auch zum Trennen der tier. Faser von der pflanzlichen Faser in gemischten Geweben dienen. (E. P. 246 476 vom 20/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 20/1. 1925.) FRANZ.

**Jakob Jansen**, Wien, *Herstellung von Preßspan*, dad. gek., daß Papier- oder Pappebahnen bezw. -Blätter beiderseits mit einer M., bestehend aus einer Lsg. von Wachsseifen bezw. cerotinsäurem K oder Na, einem Bindemittel u. einem in fein verteiltem Zustande sich befindlichen Füllstoff, bestrichen werden, welche Anstrichmasse die Poren der Papier- oder Pappebahnen bezw. -Blätter oberflächlich ausfüllt, u. daß der Anstrich nach dem Trocknen unter Druck verrieben u. geglättet wird. — Als Füll-



stoffe können z. B. BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> o. dgl. verwendet werden. (Oe. P. 103 334 vom 22/10. 1921, ausg. 10/5. 1926.)

OELKER.

**Wilhelm Bunte**, Hannover-Linden, *Wärmeschutzgriff für Metallgefäße*, dad. gek., 1. daß er aus absolut schwarzen Körpern besteht, die bei 200° Wärme (trockner Hitze) fest bleiben, widerstandsfähig gegen kaltes u. h. Sodawasser sowie gegen Fall u. Stoß u. geruchlos sind u. die insbesondere aus getrocknetem u. verpreßtem Blut ohne Zusätze bestehen; 2. gek durch Herst. aus getrocknetem u. verpreßtem Blut mit einem Zusatz aus feinen, absolut schwarzen Fäden; 3. gek. durch einen Zusatz aus feinen, absolut schwarzen Hohlkörpern; 4. gek. durch die alleinige Herst. nur aus den Zusätzen gemäß den Ansprüchen 2 u. 3. (D. R. P. 431 035 Kl. 341 vom 12/9. 1924, ausg. 26/6. 1926.)

FRANZ.

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

**Hans Bähr**, *Die Hochtemperaturverkokung unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte von Brennstoffen im Laboratorium*. Beschreibung einer Laboratorium-Großapparat, in der die Verkokung von je 1 kg Brennstoff mit Gewinnung der Nebenprod. unter Bedingungen stattfinden kann, die denen des Großbetriebes entsprechen. (Brennstoffchemie 7. 213—16. Dortmund.)

BÖRNSTEIN.

**H. Romberg**, *Verkokungsversuche mit Lignit*. Vf. führte Verkokungsvers. mit den guten u. festen Ligniten aus dem Tagebau des Braunkohlenwerks Lankowitz der Steyerischen Freiherrl. Melnhofschon Montanwerke aus. Der in kleinen Meilern von einigen cbm Inhalt erhaltene Lignitkoks war seinen physikal. Eigenschaften nach als Ersatz von Holzkohle im Eisenhochofen sehr geeignet, aber der S-Gehalt von 0,31% erwies sich als viel zu hoch, wenn nicht durch besondere Bedingungen, wie ein Mn-Gehalt des verhütteten Fe-Erzes, die Entschwefelung begünstigt u. eine Qualitätsverschlechterung des Prod. verhindert wird. Die Wirtschaftlichkeit der Lignitverkokung ist nur bei Gewinnung der Nebenprod. gegeben. (Braunkohle 25. 329—35. Freiberg i. Sa.)

BÖRNSTEIN.

**E. Mc Kenzie Taylor**, *Basenaustausch und sein Einfluß auf die Entstehung der Kohlen*. Die Vorgänge bei der Berührung des Erdbodens mit neutralen Salzlsgg. sind von großer geolog. Bedeutung durch den Austausch der Basen zwischen Tonmaterial u. NaCl-Lsgg., die Bedingungen der Hydrolyse der durch Adsorption entstehenden Massen u. der Einw. dieser auf Bakterienwrkg., welche letztere sich besonders auf die Zers. organ. Reste erstreckt. Die Prodd. der Na-Adsorption sind in Berührung mit überschüssiger neutraler Na-Salzlsg. beständig, unterliegen aber bei deren Ersatz durch W. der Hydrolyse unter Abscheidung freier OH-Ionen u. Auftreten von alkal. Rk.; zugleich wird die M. undurchlässig für W. u. Gase. Daher muß eine Bakterienwrkg. unterhalb solcher Schicht anaerob u. reduzierend sein. — Ein Ton, der solcher Einw. ausgesetzt war, enthält Na an Stelle von vorher vorhanden gewesenem Ca u. Mg, eine Umwandlung, die z. B. an Nilschlamm in den meerwassergefüllten Buchten nahe der Flußmündung beobachtet werden kann. — Die Einw. von Bakterien auf organ. Substanzen unter einer Schicht alkal. Schlammes geht dauernd vor sich, weil die Hydrolyse der anorgan. Körper immer die gleiche Alkalinität aufrecht erhält; in einem neutralen mineral. Medium dagegen entsteht bald saure Rk., die die Zers. unterbricht. Der Gang der Zers. ist demnach ein gänzlich verschiedener, im ersteren Falle unter Luft- u. O-Abschluß anaerob u. reduzierend, im anderen in Ggw. von Luft u. O oxydierend. Vers. mit Torf unter einer alkal. Bodenschicht zeigten auch, daß die ursprünglich saure Rk. verschwand u. bakterielle Zers. des sonst assept. Torfs auftrat. — Bei Grabungen im nördlichen Nildelta in ca. 3 m Tiefe fand sich eine schwarze vegetabil. M. unter einer alkal. Erdschicht, bei deren Prüfung sich neben torfartigen Bestandteilen eine Substanz fand, die von Alkali nicht angegriffen wurde u. nach Aussehen u. Mikrostruktur völlig dem Fusain glich. Demnach scheint die Zers. der Pflanzensubstanz durch die alkal.

Bodenschicht der Art beeinflußt zu werden, daß der vermutlich zuerst gebildete Torf nach der Bedeckung durch Schlamm, der dem Basenaustausch u. der Hydrolyse unterlag, durch die nun alkal. reagierende Bedeckung weiterer bakterieller Umwandlung in fusainähnliche Substanzen unterlag. — Die B. der Kohle ist noch nicht klar; die des Torfs ist verständlich, der Übergang von ihm zur Kohle noch nicht. Allgemein sieht man Torf als asept. an, die hier besprochene bakterielle Zers. desselben bildet vielleicht einen Schritt vorwärts in der Erkenntnis der Kohlenbildung. Die augenscheinlich notwendigen Vorbedingungen für bakterielle Torfzers., dauernd alkal. Medium u. anaerobe Verhältnisse, sind beide gegeben als Folgen von Basenaustausch zwischen Ton u. NaCl-Lsg. — Die vom Vf. gemachte Beobachtung, daß in den meisten Fällen das Hangende der Kohlenflözte alkal. ist u. viel austauschbares Na enthält, zeigt, daß es während oder nach der Ablagerung dem Basenaustausch unterlegen ist u. daß die im Laboratorium eingehaltenen Bedingungen wahrscheinlich den in der Steinkohlenzeit vorhanden gewesen entsprechen. — Es wird angenommen, daß die Kohle durch zwei Typen von bakterieller Zers. entsteht. Die erste Art führt zur B. von Torf während der Ablagerung des Pflanzenbetts; diese ist nicht eigentlich anaerob u. wenn sich saure Zers.-Prodd. anhäufen können, wird die bakterielle Zers. bald unterbrochen. Der zweite Typ bakterieller Wrkg. verläuft unter alkal.-anaeroben Bedingungen unterhalb einer alkal. Tonschicht, die durch Basenaustausch zwischen Ton u. NaCl-Lsg. entstand. Das Zers.-Prod. von Torf wäre unter diesen Bedingungen ein Red.-Prod., u. es wird vermutet, daß dieses Kohlensubstanz ist. (Fuel 5. 195—202.) BÖRNSTEIN.

**Aage Christian Thaysen, William Edgar Bakes und Henry James Bunker,** *Das Vorkommen von Huminverbindungen in zerstörten Geweben und der Einfluß ihrer Bildung auf die Entstehung von Torf und Kohle.* Es wird gezeigt, daß durch mikrobiolog. Einw. allein nicht alle Cellulose aus pflanzlichen Geweben, die unter Torfbildung zerfallen, entfernt werden kann. Die aus typ. Torfarten erhaltenen Huminkörper bestehen aus zwei verschiedenen Substanzen, deren eine ein Chlorderiv. gibt, das ident. oder sehr ähnlich ist dem aus natürlichem „Humus“ (Lignohumin-Verb.), während die Chlorverb. aus dem anderen sehr nahe steht der aus künstlichen Huminverb., die man durch Einw. von Mineralsäuren auf Kohlehydrate oder aus Cellulosefasern, die durch Alter zerstört sind, erhält. Die Anwesenheit dieser letzteren Huminkörper im Torf scheint durch die Zers. von Cellulose bedingt zu sein, die nicht durch mikrobiolog. Agentien zerstört wurde. (Fuel 5. 217—20. Holton Heath, Dorset, Royal Noval Cordite Factory.) BÖRNSTEIN.

**W. R. Chapman und R. A. Mott,** *Die Reinigung der Kohle.* II. (I. vgl. S. 139.) Aufzählung u. Beschreibung der verschiedenen Methoden zur Best., wie viel Mineralsubstanz durch die Wasche aus der Rohkohle entfernt werden kann. (Fuel 5. 184—94. Sheffield University, Department of Fuel Technology.) BÖRNSTEIN.

**S. Uchida,** *Die anfängliche Zersetzung der Kohlen.* Vf. untersuchte getrennt die Zers. durch Hitze der Vitrains u. Durains von einer Yorkshire-Kohlensorte u. bestimmte Temp. u. Menge der Abspaltung gasförmiger u. fl. Zers.-Prodd. (Fuel 5. 221—24. Sheffield University, Department of Fuel Technology.) BÖRNSTEIN.

**G. Weissenberger,** *Über neuzeitliche Anlagen zur Gaswaschung.* II. Benzingerinnung aus Krackgasen. (Vgl. Glückauf 61. 426; C. 1925. II. 113.) Vf. beschreibt eine Anlage, in der mit Tetralin die letzten Reste Benzin aus Krackgasen gewonnen werden. Durch die mitgeteilten Betriebsergebnisse scheint der Beweis erbracht, daß das Tetralinverf. sich auch bei Waschung von Krackgasen bewährt. (Chem. Apparatur 13. 142—44. Zweites chem. Inst. der Univ. Wien.) NEIDHARDT.

**F. E. Vandaveer und S. W. Parr,** *Anwendung von Sauerstoff bei der Wassergas-Darstellung.* Vff. untersuchten die Darst. von Wassergas aus O, Wasserdampf u. Koks u. von CO aus O u. Koks, indem sie die Bedingungen betreffend Temp., Druck, Dicke der Brennstoffbetts u. O-Zufuhr zur Erzielung der besten Ausbeuten feststellten u.

berechneten, bei welchem O-Preise der Prozeß mit der Anwendung von Luft konkurrieren kann. Gleiche Berechnungen werden auch für Verwendung von Kohle angestellt. (Fuel 5. 309—14. Urbana, Ill., U. St. A., Univ. of Illinois.) BÖRNSTEIN.

**Karl d'Huart**, *Die Ermittlung des Wassergehaltes der Trockenkohle bei der Braunkohlentrocknung*. Es ist sehr wichtig bei Wasserbest. der Trockenkohle auf eine gute Durchschnittsprobenentnahme zu achten, da der Wassergehalt in den einzelnen Korngrößen sehr verschieden ist; er wächst mit zunehmender Korngröße. (Feuerungstechnik 14. 213—14. Berlin.) NEIDHARDT.

**Yoshio Tanaka und Shoichiro Nagai**, *Untersuchungen über Naphthensäuren*. VII. *Über Naphthensäuren aus Petroleum vor der Säurebehandlung*. (VI. vgl. Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. 16. 171; C. 1926. I. 2064.) Im Gegensatz zu den bisher untersuchten *Naphthensäuren* aus Petroleumdestillaten, die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandelt waren, handelt vorliegende Unters. von direkt aus einem nicht mit Säure behandelten Destillat gewonnenen Naphthensäuren. Ein Destillat von 41,6° Bé aus Nishiyamaöl wurde mit NaOH extrahiert, das mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällte Rohsäuregemisch im Vakuum dest., in die K-Salze übergeführt, Lsg. dieser mit PAe. extrahiert, mit Säure gefällt. Ein Teil des Säuregemisches wurde unter 9 mm fraktioniert. Die bis 150° sd. Anteile enthielten beträchtliche Mengen *Phenole*. Ein anderer Teil des Gemisches wurde über die Methylester gereinigt. Das Methylestergemisch zeigte  $D_{20}^{15} = 0,9428$ ,  $n_D^{15} = 1,4615$ , das daraus gewonnene Säuregemisch  $D_{20}^{15} = 0,9701$ ,  $n_D^{15} = 1,4715$ , SZ. 263,9. Diese Werte stimmen fast völlig überein mit denen der entsprechenden Präparate aus mit Säure vorbehandeltem Petroleumdestillat (vgl. 6. Mitt.). Auch die Vakuumfraktionierung der Ester u. Säuren verlief in beiden Fällen gleich. Daraus folgt, daß die Naphthensäuren aus Petroleum vor u. nach der Säurebehandlung ident. sind, daß die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> demnach nicht auf die Naphthensäuren, sondern auf die Phenole einwirkt. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. 16. 183—88. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

**Karl d'Huart**, *Betriebsergebnisse mit Kohlenstaubzusatzfeuerungen*. Vf. berichtet über günstige Versuchsergebnisse von Kohlenstaubzusatzfeuerung, Bauart SCHUCKERT-PETRI. (Feuerungstechnik 14. 228—31. Berlin.) NEIDHARDT.

**Oliver C. Elvins und Alfred W. Nash**, *Synthetischer Brennstoff aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Erste Verss. der Kondensation von CO mit H unter Anwendung eines Katalysators aus Cu, Co u. Mn. (Fuel 5. 263—65.) BÖRNSTEIN.

**S. W. Parr und R. T. Milner**, *Die Oxydation der Kohlen bei Lagerungstemperaturen*. Vf. erhitzen in geeignetem App. Kohlenproben tagelang auf die Siedetemp. von Aceton (55°), CCl<sub>4</sub> (75°), W. (100°), Toluol (110°) u. Xylol (140°) erst in reinem N, dann in reinem O u. bestimmten die Gewichtsänderungen der Kohlenproben sowie die Mengen entstandenen CO<sub>2</sub> u. W. Trotz Abspaltung beider nahmen die Gewichte der Proben durch O-Aufnahme zu u. zwar bei höheren Temp. mehr. Zugleich nahmen die Heizwerte mit steigenden Temp. ab. (Fuel 5. 298—301. Urbana Ill., U. S. A., University of Illinois.) BÖRNSTEIN.

**O. Künle**, *Über die Brauchbarkeit der calorimetrisch und rechnerisch ermittelten Heizwertzahlen*. Die Berechnung des Heizwerts aus der Elementaranalyse gibt um nahezu 1% zu niedrige Zahlen, wenn der N nicht bestimmt u. die Differenz 100 — (C + H + S) als O-Wert in die Formel eingesetzt wird. Es wird daher vorgeschlagen, bei ber. Heizwerten anzugeben, ob der N-Gehalt bei der Berechnung des Gehalts an disponiblen H für sich berücksichtigt ist. Die Heizwert-Best. mit dem Calorimeter ist rascher u. zuverlässiger, als die Berechnung aus der Analyse. (Brennstoffchemie 7. 217—18. Luga u. i. Sa.) BÖRNSTEIN.

**S. W. Parr und C. C. Coons**, *Kohlendioxyd als Indicator der kritischen Oxydationstemperatur für Kohlen auf dem Lager*. Vf. beschreiben Verf. u. App. zur Feststellung,

bei welcher Temp. eine Kohlenprobe in reinem O zuerst CO<sub>2</sub> bildet. (Fuel 5. 306—08. Urbana, Ill., U. S. A., Univ. of Illinois.) BÖRNSTEIN.

**Fritz G. Hoffmann**, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen, Asphalten usw.* An Stelle des ungenauen Verf. von KRÄMER u. SARNOW wird vorgeschlagen, eine gemahlene Probe des zu prüfenden Pechs k. in ein ca. 0,15 g fassendes Blechnäpfchen einzupressen, mit diesem in einem Al-Block langsam zu erhitzen u. die Temp. abzulesen, bei der eine an den Enden halbkugelig abgerundete stählerne Nadel von 1,5 mm Durchmesser, die mit Beschwerung 15 g wiegt, 10 mm tief in das Pech eingedrungen ist. (Brennstoffchemie 7. 218—20. Lugau i. Sa.) BÖRNST.

**Wilh. Boller**, *Die Bestimmung von kleinen Wassergehalten in Mineralölen.* Das Verf. von MARCUSSON (Mitt. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde 22. 58; C. 1906. I. 289) versagt bei sehr geringen W.-Mengen wegen der Löslichkeit des W. im Xylol u. der relativ großen Ablesungsfehler. Vf. teilt folgendes Verf. zur Best. des W. in Transformatorölen mit: Durch die Ölprobe wird indifferentes Gas geleitet u. das Gas durch eine Röhre mit CaC<sub>2</sub> geleitet. Das aus dem CaC<sub>2</sub> durch den W.-Dampf entwickelte C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> wird durch Abscheidung als C<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> in bekannter Weise bestimmt. (Chem.-Ztg. 50. 537—38. Oerlikon b. Zürich.) JUNG.

**K. Balthasar**, *Bestimmung staubförmiger Körper in den Abgasen.* Beschreibung einer Apparatur, mit Hilfe von gewogenen getrockneten Filzplättchen den Staub aus den Gasen zurückzuhalten. (Keram. Rdsch. 34. 464—65.) SALMANG.

**Harold Upton**, Minneapolis, Minnesota, *Mittel zum Verhindern oder Entfernen von Kohlenstoff aus Innenverbrennungsmaschinen*, bestehend aus mehr als 60% CH<sub>3</sub>OH, weniger als 15% W. u. verhältnismäßig geringen Mengen KClO<sub>3</sub> u. NaCl. (A. P. 1 587 565 vom 19/10. 1922, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

**Frankensteiner Magnesitwerke, A.-G.**, Grochau, Kr. Frankenstein, Schles., *Brikettierung von Brennstoffen mit Hilfe von innerhalb der zu brikettierenden Massen sich bildendem Magnesizement*, dad. gek., daß man die Brennstoffe zunächst mit MgCl<sub>2</sub> innig vermischt bzw. durchtränkt u. die erforderliche Menge von MgO erst zufügt, wenn das Gemisch geformt u. gepreßt werden soll. — Das Gemisch aus Brennstoff u. MgCl<sub>2</sub> kann beliebig lange lagern, so daß man große Vorräte für die Massenherst. halten kann. Ferner wird die Reaktionswärme völlig für die Brikettierung ausgenutzt. (D. R. P. 429 692 Kl. 10b vom 12/10. 1924, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

**Johannes Bernardus Nachenius**, Princenhage, Niederlande, *Herstellung eines hochwertigen Brennstoffes aus abgesetztem Kohlenschlamm und Feinkohlen*, dad. gek., daß der Kohlenschlamm in W. suspendiert u. darauf mit Feinkohle vermischt wird, derart, daß das Gemisch einen für die Verheizung genügenden Wassergehalt aufweist. — Zur Durchführung des Verf. dient eine drehbare Trommel mit darin angeordnetem, um die Trommelachse unabhängig von der Trommel drehbarem Schaborgan, welches in der Längsrichtung der Trommel dicht an deren Wand angebracht ist u. das im gleichen Sinne wie die Trommel, jedoch mit etwas kleinerer oder größerer Geschwindigkeit umlaufen kann. (D. R. P. 430 399 Kl. 10b vom 20/6. 1922, ausg. 15/6. 1926. Holl. Prior. 24/5. 1922.) OELKER.

**E. Goutal und H. Hennebutte**, Paris, *Brennstoffbriketts.* (E. P. 241 899 vom 19/10. 1925, Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 24/10. 1924. — C. 1926. I. 2825.) OEL.

**Alexandro Bigot**, Frankreich, *Verwertung von Rückständen pulverförmiger Brennstoffe.* Die Rückstände werden unter Zusatz von Kreide, Soda, SiO<sub>2</sub>, Erzen o. dgl. u. gegebenenfalls Reduktionsmitteln erhitzt, wobei Gläser oder verwertbare Schlacken u. gegebenenfalls Metalle entstehen. (F. P. 604 359 vom 7/10. 1925, ausg. 3/5. 1926.) KÜHLING.

**Hermann Stelling**, Hannover, *Feuersichermachen organischer Stoffe, insbesondere von Faserstoffen oder aus Faserstoffen hergestellten Erzeugnissen*, dad. gek., 1. daß

die zu behandelnden Stoffe in Ggw. von W. einer Atmosphäre von *Siliciumchloriden* ausgesetzt werden, derart, daß das Niederschlagen eines die Stoffe auch in allen Feinheiten durchdringenden Kieselsäureskeletts erreicht wird. — 2. daß die Stoffe nach der unter 1. angegebenen Behandlung einem besonderen Verbrennungsprozeß, z. B. im Glühofen, derart ausgesetzt werden, daß die organ. Stoffe veraschen u. eine die genaue Struktur des Ausgangskörpers aufweisende unverbrennbare Substanz übrigbleibt. — Nach dem Veraschen erhält man leichte poröse Körper, die als *Filterstoffe* für Flüssigkeitsfilter oder zum *Reinigen und Trocknen von Luftströmen*, als Träger für *Katalysatoren* usw. verwendet werden können. (D. R. P. 429 918 Kl. 8k vom 10/4. 1924, ausg. 8/6. 1926.)

FRANZ.

**Syndikat für Gasforschung**, Berlin, und **Estnische Steinöl-A.-G.**, Reval, *Verfahren und Ofen zur Verschmelzung von bituminösen Brennstoffen*. Das Schmelgut wird der Einw. strahlender Wärme unter Zwischenschaltung einer Gasschicht zwischen Beschickung u. Flammgasen, sowie gleichzeitig der Konvektionsheizung ausgesetzt. — Die Gaszwichenschicht schützt das Schmelgut vor der unmittelbaren Berührung mit der Flamme, ohne die Übelstände der Retorten- u. Muffelwand (schlechte Wärmeübertragung, Zers. der Dämpfe etc.) zu besitzen, u. die gleichzeitige Anwendung der Konvektionsheizung ermöglicht eine weitgehende Ausnutzung der im ganzen Schmelprozeß verfügbaren Wärme. — Der zur Ausübung des Verf., mit einem Kettenrost u. einem Abzugskanal unter dem Rost, sowie mit einem an den Rost sich unmittelbar anschließenden Gaserzeuger versehene Ofen ist dad. ausgezeichnet, daß der Gaserzeuger mit über dem Kettenrost mündenden Gaseinlässen in Verb. steht, während im oberen Ofenraum Lufteinlässe u. darüber Gasauslässe angeordnet sind. (D. R. P. 430 881 Kl. 10a vom 2/2. 1923, ausg. 24/6. 1926.)

OELKER.

**Max Birkner**, Berg. Gladbach, *Verfahren zum Betriebe von Generatoren, die zur Vergasung der Rückstände mit ihnen zusammenarbeitender Rostfeuerungen dienen*, insbesondere solcher mit Wanderrost, dad. gek., daß den Rostrückständen zur Regelung des Generatorganges je nach ihrer durch die Arbeitsweise der Rostfeuerung bedingten Beschaffenheit höherwertiger frischer Brennstoff beigemischt wird. — Es wird eine wesentlich bessere Ausnutzung des in den Rückständen noch vorhandenen Brennbares erzielt. (D. R. P. 431 135 Kl. 24e vom 22/11. 1922, ausg. 28/6. 1926.)

OELKER.

**Adolfshütte Kaolin- und Chamottewerke Akt.-Ges.**, Crosta-Adolfshütte, *Verfahren zum Betriebe von Vertikalkammeröfen zur Erzeugung von Gas und Koks*, bei denen das Heizgas in der glühenden Koksschicht erzeugt wird u. aus den Kammern unterhalb der Entgasungszone in die Heizräume tritt, dad. gek., daß in den glühenden Koks Dampf eingeführt wird u. die Beheizung regenerativ, also unter Zugwechsel, in der Weise erfolgt, daß ein Übertritt von Gas (Heizgas oder Abgas) zwischen den jeweils auf Abgas geschalteten Heizräumen u. den zugehörigen Kammern durch entsprechende Regelung des Druckes, unter dem der Dampf in die Kammern eingeführt wird, verhindert wird. (D. R. P. 429 368 Kl. 26a vom 1/5. 1921, ausg. 27/5. 1926.)

OELKER.

**Max Dickert**, Burg a. Fehmarn, *Verkokung von Torf in Gegenwart von über 350° siedenden Teerölen*, dad. gek., daß der Torf in einem hochoerhitzten Teerölbad bis zum Nachlassen der Entw. von Ölen (etwa 330°) dest. u. das Ölbad sofort nach Abtrennen des bei der Dest. verbleibenden festen Rückstandes erneut immer wieder als wärmeübertragendes Mittel benutzt wird. — Das Verf. bezweckt die genaue Einhaltung derjenigen Tempp. zu ermöglichen, die für die B. der hochwertigsten Destillations-erzeugnisse notwendig sind u. zu verhindern, daß eins der Erzeugnisse wieder zersetzt wird. (D. R. P. 431 156 Kl. 10a vom 29/7. 1920, ausg. 30/6. 1926.)

OELKER.

**T. V. Miles, G. W. Allott und Newton, Chambers & Co., Ltd.**, Thorncliff Ironworks b. Sheffield, *Reinigung von Kohlengas*. Das Gas gelangt nach dem Durch-

gang durch den Skrubber durch einen Wärmeaustauscher u. dann in die Trockenreiniger, (E. P. 251 755 vom 17/4. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KAUSCH.

**Paul Richter und Kurt Drescher**, Fürth i. Bay., *Regenerierungsmaschine für Gasreinigungsmassen*, dad. gek., daß eine Brechvorr., eine Schleuder u. eine Berieselungseinrichtung in einer fahrbaren Vorr. derart vereinigt sind, daß über Walzen ein Förderband läuft, an welches sich Brechwalzen anschließen, daß unterhalb der letzteren eine Schleudervorr. angeordnet ist, u. daß eine Wasserbrause die Reinigungsmasse nach Verlassen der Schleudervorr. berieselt. — Es werden nicht nur die in der M. sich bildenden großen Knollen zerbrochen, sondern es wird auch vor allem die erforderliche innige Berührung mit der Luft unter beständiger Berieselung der M. mit W. gewährleistet. (D. R. P. 430 740 Kl. 26d vom 9/11. 1924, ausg. 23/6. 1926.) OELKER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Acetylenentwickler nach dem Einwurfsystem*, 1. dad. gek., daß innerhalb des Entwicklungswassers ein trommelförmiges Sieb angebracht ist, dessen Drehungsachse als Wasserzuführungsrohr ausgebildet ist. — 2. dad. gek., daß das trommelförmige Sieb kippar u. unter ihm ein Rost angebracht ist. — 3. dad. gek., daß die siebförmige Trommel von der Einwurfsvorr. oder einer Gasbehälterglocke gekippt wird. — Das bei den bekannten Vorr. vorkommende Zusetzen der Siebe oder Roste mit Kalkschlamm u. die dadurch bewirkte Unterbindung der Wasserzirkulation wird vermieden. (D. R. P. 430 835 Kl. 26b vom 2/7. 1925, ausg. 25/6. 1926.) OELKER.

**Emil Schwarzenauer**, Leopoldshall-Staßfurt, *Verwerten kalk- und bitumenhaltiger Stoffe*, wie Ölschiefer, Ölkreide, Faulschlamm u. dgl., 1. dad. gek., daß der durch Entgasung, Vergasung, Extraktion, Verbrennung o. dgl. vom Bitumen befreite Kalk zur Herst. von N<sub>2</sub>-Verb. verwendet wird, die mittels der durch Ausnutzung der Bitumenbestandteile als Brennstoff erzeugten Wärme oder elektr. Energie erzeugt werden. — 2. dad. gek., daß mit aus dem Bitumen des Rohstoffes gewonnenen Ölen oder Gasen gespeisten Druckinnenfeuerungen HNO<sub>3</sub> gewonnen wird, durch welche der Kalk des Rohstoffes in Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verwandelt wird. — 3. gek. durch Erzeugung der N<sub>2</sub>-Verb. mittels einer unter Druck brennenden Kohlenstaubfeuerung. — 4. dad. gek., daß das aus dem Rohstoff gewonnene Bitumen zur Erzeugung elektr. Stromes dient für die Herst. von Kalkstickstoff aus dem Kalk des Rohstoffes. (D. R. P. 431 255 Kl. 12i vom 15/9. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KAUSCH.

**Paul Lechler**, Stuttgart, *Abdichtungsmittel für Scheibengasbehälter*. Zur Abdichtung von wasserlosen Scheibengasbehältern, wird eine Lsg. von Bitumen, mit Ausnahme von Steinkohlenteerpech, in hochsd., tiefstockenden, hochflammenden, nicht flüchtigen Mineralölen, Braunkohlenteerölen u. Tieftemperaturteerölen verwendet. — Vor dem bisher für den gleichen Zweck verwendeten Steinkohlenteer hat das Mittel den Vorzug, daß es sich nicht verdickt u. mit W. keine Emulsion gibt. (D. R. P. 429 027 Kl. 4c vom 9/12. 1924, ausg. 18/5. 1926.) OELKER.

**Deutsche Erdöl-Akt.-Ges.**, Berlin-Schöneberg (Erfinder: **Friedrich Schick**, Grabow i. Meckl.), *Herstellung gereinigter Kohlenwasserstofföle*, dad. gek., daß die rohen oder vorgereinigten KW-stofföle mit Phenolen oder deren Abkömmlingen, gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsm. der letzteren, jedoch unter Ausschluß von A., vermischt werden u. nach erfolgter Schichtenbildung die Phenolschicht von den gereinigten KW-stoffölen getrennt wird. — Die Farb-, Geruch-, Harz- u. Asphaltstoffe werden den KW-stoffölen entzogen. (D. R. P. 429 444 Kl. 23b vom 19/3. 1921, ausg. 27/5. 1926.) OELKER.

**Chemische Industrie Akt.-Ges. in Zürich**, Zürich (Schweiz), *Kühler für Destillationsanlagen, insbesondere für Ölspaltanlagen*, gek. durch eine Füllmaterial enthaltende u. eine innere Luftleitung aufweisende Kammer für den Eintritt bezw. für den Durchgang der hierbei einer starken Abkühlung unterworfenen Dämpfe. — 2. dad. gek., daß in die Luftleitung ein Absperrorgan zur Regelung des entstehenden Kühlluftstromes

eingebaut ist. (D. R. P. 430 633 Kl. 23b vom 19/9. 1925, ausg. 21/6. 1926. Schwz. Prior. 12/9. 1925.) OELKER.

F. G. P. Remfry und A. E. Dunstan, Sunbury-on-Thames, Engl., *Reinigen von Ölen und anderen Flüssigkeiten*. Die Öle etc. werden durch Bauxit filtriert. (E. P. 236 263 vom 29/3. 1924, ausg. 30/7. 1925.) OELKER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Raffination leicht siedender Kohlenwasserstoffe*, 1. dad. gek., daß man dieselben, nämlich die etwa bis 200° sd. Anteile des *Rohbenzins*, in hydrierten Naphthalinen, besonders *Tetrahydronaphthalin*, zur Lsg. bringt u. durch einen Destillationsprozeß wieder vom Lösungsm. abtrennt. — 2. dad. gek., daß man die zu raffinierenden KW-stoffe in Dampf- oder Gasform durch hydrierte Naphthaline hindurchleitet, die ihrerseits über den Kp. der zu raffinierenden KW-stoffe erhitzt sind. (D. R. P. 430 974 Kl. 23b vom 15/5. 1925, ausg. 25/6. 1926.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Gerhard Balle, Höchst a. M.), *Herstellung von hochschmelzenden, harten, pechartigen Massen aus Säureharz* nach D. R. P. 410012, dad. gek., daß man Säureharze oder die nach dem Verf. des Hauptpatents mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstehenden Prodd. mit aromat. Basen in der Wärme behandelt u., gegebenenfalls nach vorheriger Entfernung überschüssiger Basenmengen, einer Dest. unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum unterwirft u. gegebenenfalls eine nochmalige Behandlung mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Ggw. oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln anschließt. — Man erhitzt z. B. das *Prod.* aus *Säureharz* u. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit *Anilin*, treibt die überschüssige Base mit Dampf ab, trennt das *Harz* von W. u. dest. im Vakuum bis ca. 250° ab. — In ähnlicher Weise erhält man aus *Säureharz* u. *Anilin* u. gegebenenfalls Nachbehandlung mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hochschm., *pechartige Prodd.* neben einem *dünnfl.*, schwach nach Bzn. riechenden *Teer*. Es werden so völlig homogene, blasenfreie MM. erhalten. (D. R. P. 427 607 Kl. 22h vom 15/3. 1923, ausg. 13/4. 1926. Zus. zu D. R. P. 410012; C. 1925. I. 2133 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.) SCHOTTL.

Wilfred Ernest Billingham, England, *Emulgieren von Teer, Bitumen, Kreosot, Mineralölen u. dgl.* Man bereitet zunächst eine konz. Emulsion aus einer kleinen Menge der zu emulgierenden Substanz mit Hilfe von Seife u. l. Proteinen u. benutzt dieselbe dann als Emulgierungsmittel für größere Mengen der betreffenden Substanzen. (F. P. 606 535 vom 19/11. 1925, ausg. 15/6. 1926. E. Prior. 27/11. 1924.) OELKER.

Wirt D. Rial, Wilmington, Calif., V. St. A., *Herstellung von Schmieröl*. Man behandelt ein vegetabil. Öl, insbesondere *Ricinusöl*, mit Kresol o. dgl. u. vermischt es dann mit einem nichtviscosen Mineralöl. (A. P. 1 587 859 vom 2/11. 1925, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Höntsch & Co., Dresden-Niedersedlitz, *Verfahren zur Konservierung von Holz*, dad. gek., daß man bei der Imprägnierung von Holz mit *Acetonöl* oder acetonöhlhaltigen Imprägnierungsmitteln zur Verhinderung des Ausschwitzens *Naphthenate* des Ba, K oder Na zusetzt. — Die Menge der letzteren muß so gering sein, daß noch keine Emulgierung des Imprägnieröls eintritt. Der Imprägnierungsstoff bleibt hierbei weiterhin in W. unl., so daß er auch durch Einw. von W. aus dem Holz nicht ausgewaschen werden kann. Das Verf. eignet sich besonders zur Imprägnierung von zum Gewächshausbau u. zu Frühbeetfenstern verwendeten Holzern. (D. R. P. 430 642 Kl. 38 h vom 7/10. 1925, ausg. 18/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Nils Alexander Alexanderson, Stockholm, *Verfahren zur Konservierung von Holz*, 1. gek. durch die Verwendung des bei der Alkali- oder Sulfatcellulosefabrikation entstehenden fl. *Harzes (Tallöl)*, zweckmäßig in Lsg. in einem fl. KW-stoff. — 2. dad. gek., daß in das Holz eine Mischung von fl. Harz u. Torf-, Holzteer oder deren Mischungen eingeführt sind, die in einem fl. KW-stoff, wie bei höheren Tempp. abdest. Petroleumfraktionen, gel. sind. — 3. dad. gek., daß die Imprägnierungsmittel ein oder mehrere Desinfektionsmittel enthalten. — 4. dad. gek., daß die Imprägnierungsmittel katalyt. wirkende Stoffe, wie Siccative, oder Stoffe, die als Siccative wirken, enthalten. —

Die Siccative dienen zur Beschleunigung der B. einer firnisähnlichen Schicht auf den imprägnierten Holzfasern, die Desinfektionsmittel, wie Kresole, Xylenole, Phenoläther, zur Verstärkung der Giftwrkg. des Imprägniermittels auf die in dem Holz vor der Imprägnierung enthaltenen Mikroorganismen. Mit den Petroleumdestillaten, wie *Brennöl D.* 0,850—0,900, Flammpunkt 75—100°, Kp. ca. 250°, oder *Paraffinöl*, ist es möglich; eine gewünschte Menge des *Tallöls* u. *Torf-* oder *Holzteers* in das Holz, auch für Bauten unter dem W. benutzen, einzuführen. (D. R. P. 431 008 Kl. 38 h vom 12/2. 1925, ausg. 26/6. 1926. Schwed. Prior. 15/2. 1924. E. P. 229 296 vom 10/2. 1925, ausg. 16/4. 1925. Schwed. Prior. 15/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

N. V. *Netherland Colonial Trading Cy.*, Brüssel, *Imprägnieren und Konservieren von Holz.* (D. R. P. 431 210 Kl. 38 h vom 23/7. 1921, ausg. 1/7. 1926. Blg. Prior. 8/9. 1920. — C. 1922. II. 166.) SCHOTTLÄNDER.

Albert C. *Holzapfel*, New York, *Holzerhaltungsmittel*, bestehend aus einer Lsg. eines Fluorids, besonders NaF in Ölsäure. (A. P. 1 584 173 vom 5/12. 1925, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

General Motors Corporation, Detroit, Mich., übert. von: *General Motors Research Corporation*, übert. von: *Thomas Midgley, jr.*, Dayton, Ohio, *Motor-treibmittel*, bestehend aus einem Motorenbetriebsstoff u. einem Pb enthaltenden Antiknockmittel, das in einer Maschine verbrennen kann unter B. einer Pb-Verb., die eine geringere Flußmittelwirkung als PbO ausübt (Pb[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub>). (Can. P. 256 354 vom 5/5. 1924, ausg. 15/2. 1925.) KAUSCH.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges., und Franz Schütz, Gelsenkirchen, *Herstellung von schwefelhaltigen Produkten aus Destillationsprodd. von Pechen aller Art*, darin bestehend, daß man die Prodd. mit elementarem S oder S-abgebenden Stoffen auf höhere Temp. erhitzt. — Beispiele sind angegeben für die *Sulfidierung* eines durch Behandeln von Pech mit Dämpfen oder Gasen gewonnenen *Destillats aus Steinkohlenteerweichpech* mit S bei 220° — bzw. mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zunächst bei 30—50° bis zur Beendigung der HCl-Entw. u. dann mehrere Stdn. bei 200°. Gegenüber den Ausgangsstoffen unterscheiden sich die *S-haltigen Prodd.* durch höhere Zähigkeit, trocknen, in dünner Schicht auf Papier gebracht, völlig ein u. kleben u. fetten daher nicht. Da sie das Papier nicht mehr zu durchdringen vermögen, eignen sie sich als Grundlage zur Herst. von *Druckerschwärze*. Ferner finden sie zur Herst. solcher *Schmiermittel* Verwendung, die, wie *Förderwagenspritzfette*, einen höheren Tropfpunkt besitzen müssen. (D. R. P. 426 991 Kl. 12o vom 20/9. 1922, ausg. 23/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

Lennart Klenow, *Über die Bedeutung freier Fettsäuren in Tranen für die Sämischerbung*. Vf. findet, daß bei der Sämischerbung mehr noch der Gehalt des Tranes an freien Fettsäuren, als seine Jodzahl ausschlaggebend ist. Trane mit viel freier Säure gerben besser. Milchsäurezusatz zu einem wenig sauren Tran erhöht dessen Gerbwrg. sehr. Die Gerbung setzt erst unterhalb p<sub>H</sub> = 6 ein; entkalkte Blößen gerben sich schneller u. besser an als nicht entkalkte. (Collegium 1926. 201—03.) RI.

Albert af Forselles, *Das Hochvakuumgerbverfahren und dessen Betrieb in letzter Zeit*. Resumé über die techn. Daten beim Äschern u. Gerben von Ochsenhäuten im Vakuum nach dem Verf. der Fa. NYDQUIST & HOLM, Trollhättan, Schweden. Die Dauer des Äscherns u. Gerbens wird auf die Hälfte reduziert; die Ersparnis an Extrakt beträgt 25%. Die chem. u. mechan. Untersuchungsergebnisse des Leders lauten günstig. (Ledertechn. Rdsch. 18. 119—23.) RIESS.

A. Deforge, *Der Einfluß des p<sub>H</sub>-Wertes auf die Formaldehydgerbung*. Erörterung der Arbeiten von THOMAS, KELLY u. FOSTER (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 57; C. 1926. I. 3641) u. A. M. HEY (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 6. 131 [1922]) hierüber. Der günstigste p<sub>H</sub>-Wert scheint bei p<sub>H</sub> = 7—9 zu liegen; über



$p_H = 9-10$  erhält man bei Abwesenheit von Neutralsalzen starke Quellung; unter  $p_H = 7$  wird nur wenig Formaldehyd aufgenommen. (Halle aux Cuirs 1926. 105 bis 09.)  
RIESS.

**P. Huc**, *Zum Gegenstand der Arsenikhäute*. In gewissen Departements werden die Rohhäute mit As-Verbb. behandelt. Diese Häute behalten  $\frac{3}{4}$  ihres Grüngewichts; sie erhitzen sich beim Lagern u. lassen sich schlecht äschern. Vf. gibt verschiedene Methoden zum schnellen As-Nachweis an, wobei die dialysierten Auszüge der Haut verwendet werden. Am geeignetsten erscheint folgende Methode, bei der keine Dialyse nötig ist: Hautstreifen werden 24 Stdn. ausgezogen u. das Filtrat mit  $\text{NaHSO}_3$  u. u.  $\text{HCl}$  versetzt: ein Stück blankes Cu überzieht sich in dieser Lsg. bei Anwesenheit von As mit einer grauen Schicht. (Halle aux cuirs 1926. 97—100. 129—31.) RIESS.

**Lorenzo Chiesa**, *Über die Bestimmung des proteolytischen Vermögens von Beizen*. 3 Beizen wurden nach verschiedenen Methoden auf proteolyt. Vermögen untersucht, von denen einige hier zuerst beschrieben zu sein scheinen. Die Ergebnisse stimmten bei den verschiedenen Methoden bzgl. der Abstufung der Wirkungsenergie überein. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 112—22. Torino, Conceria Italiana Riunite.) Sp.

**G. Powarnin und J. Schiehireff**, *Zur Frage der Lederuntersuchung*. Vergleichende Verss. an gruben- u. faßgegerbtem Leder zeigen, daß das Grubenleder eine höhere Durchgerbungszahl hat. Das Faßleder ist trotz des höheren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalts haltbarer. Für die Haltbarkeit ist nicht die absol. Menge freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  maßgebend, sondern das Verhältnis der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum W.-Gehalt u. zu den l. Salzen. Durch Best. des N-Gehalts in verschiedenen Schichten des Leders wird ein „Koeffizient der Durchgerbung“ aufgestellt u. durch Verreiben mit Sand eine „Verreibungszahl“. Bei Best. des Auswaschbaren wird mehr extrahiert, wenn man erst mit A. u. dann mit W. behandelt als umgekehrt. (Collegium 1926. 269—75.)  
RIESS.

**Henri Dackweiler**, *Die Schwefelsäure im Leder*. Der Gesamt- $\text{SO}_3$ -Gehalt des Leders bildet kein Maß für den Gehalt an schädlicher  $\text{SO}_3$ . Eine Proportionalität zwischen dem  $p_H$ -Wert des wss. Lederauszuges u. dem Gesamt- $\text{SO}_3$ -Gehalt des Leders besteht nicht. (Le Cuir Technique 18. 249—52.)  
RIESS.

**Giuseppe Antonio Bravo**, *Der Melagrano: Gerbstoff aus Lybien*. Es handelt sich um den Granatbaum, *Punica granatum*, dessen Fruchtschalen in Lybien in primitiver Weise zum Gerben benutzt werden. Es werden die bisher bekannten Bestandteile der verschiedenen Pflanzenteile aufgezählt. In den eingesandten Bruchstücken der Fruchtschalen fand Vf. ca. 21%, in ausgesuchten Teilen > 25% Gerbstoffe. Reicher daran zeigten sich getrocknete Blüten einer in Gärten gezüchteten Varietät. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 125—30. 1 Tafel. Torino, R. Ist. nazion. per le Industrie del Cuocio.)  
SPIEGEL.

**Walther Herzog**, *Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation in der Chemie synthetischer Gerbstoffe und in der Gerberei*. Als Nebenprodd. kommen vorwiegend p-Toluolsulfochlorid u. p-Toluolsulfosäure (durch Verseifung) in Betracht, ferner bei energ. Sulfochlorierung Toluoldisulfochlorid. Erstere dienen zur Herst. synthet. Gerbstoffe. Gerbende Stoffe entstehen: durch Kuppeln von Sulfanilsäure oder p-Phenolsulfosäure mit Nitrotoluolsulfochlorid, darauffolgender Red. der Nitrogruppe u. Behandlung mit Toluolsulfochlorid; durch Kuppeln von Sulfanilsäure mit p-Toluolsulfochlorid u. Erhitzen mit Formaldehyd; durch Erhitzen von Oxyarylverbb. mit Toluoldisulfochlorid; aus Sulfitablauge u. p-Toluolsulfochlorid; durch Erhitzen von p-Toluolsulfosäure auf 170°; ferner durch Lösen der Kondensationsprodd. von Ketonen u. Phenolen in p-Toluolsulfosäure oder deren Na-Salz. (Collegium 1926. 203—08.)  
RIESS.

**Emile F. Terroine, G. Lepage und J. Ponsot**, *Die Methoden der Fettbestimmung im Leder*. Alle bisherigen Methoden bestehen in der Extraktion des trockenen Leders mit organ. Lösungsm. Jedoch nur die Methode der alkal. Verseifung des Leders

oder seines alkohol. Auszuges gibt den wahren Fettgehalt an. Vf. vergleicht die durch Extraktion mit verschiedenen organ. Lösungsm. erhaltenen Werte mit dem durch Verseifung erhaltenen wahren Fettgehalt an einem stark gefetteten vegetabil. Rindleder: alle Lösungsm. geben zu hohe Werte (Trichloräthylen die höchsten); bei PAe. ist der Unterschied am kleinsten, wonach PAe. als das geeignetste Extraktionsmittel erscheint. (Le Cuir Technique 18. 260—66.)

RIESS.

**V. Kubelka und J. Wagner**, *Zur elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in kolloidalen Lösungen (insbesondere in Gerbbrühen)*. Bei Anwesenheit mancher organ. Kolloide überzieht sich die Pt-Elektrode mit einer Schicht koagulierter Kolloidteilchen. Vf. geben eine Tauchelektrode an, bei welcher der Pt-Draht bei jeder folgenden Messung 1 mm tiefer in die Fl. taucht, so daß immer eine frische Pt-Oberfläche mit der Lsg. in Berührung kommt. Es lassen sich so 20—30 Messungen hintereinander ausführen. (Collegium 1926. 266—69.)

RIESS.

**V. Kubelka und J. Wagner**, *Vorschlag einer Methode zur Bestimmung des Enzymwertes der künstlichen Beizen*. Das Unlösliche wird durch Ausziehen mit W. von 37° u. Trocknen ermittelt; in der Lsg. werden die Salze bestimmt. Der trypt. Wirkungswert wird nach der Fuld-Groß-Methode (Caseinverdauung) mit einem besonders konstruierten App. gemessen: als Caseintest wird die von 1 kg Beize verdaute Caseinmenge in g bezeichnet. Es zeigt sich, daß bei kleinen Fermentkonz. die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist als bei höheren Konz. Die Abnahme ist nicht linear. In sehr verd. Lsgg. ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr groß. (Gerber 52. 73—75. 83—85. 94—97.)

RIESS.

**V. Kubelka und J. Wagner**, *Beitrag zur Bestimmung des Chroms in gebrauchten Chrombrühen*. Vf. finden die Ursache für die Störungen bei der Cr-Best. in gebrauchten Cr-Brühen in dem hemmenden Einfluß von gel. Hautsubstanz (oder Gelatine) auf die Zers. der wss. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. beim Erhitzen. Der Fehler läßt sich durch Zugabe von KMnO<sub>4</sub> bei folgender Arbeitsweise beseitigen: Die Cr-Brühe wird mit KOH u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 Minuten erhitzt; hierauf mit 1-n KMnO<sub>4</sub> versetzt, bis ein Nd. von MnO<sub>2</sub> entsteht, nach 5 Minuten aufgefüllt u. filtriert. (Collegium 1926. 257—66.)

RIESS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Theodor Mariam, Wolfen, Kr. Bitterfeld), *Herstellung gerbender Stoffe*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 416277 auf Nitronaphthaline Disulfit bei Ggw. oder Abwesenheit von neutralem Sulfit einwirken läßt u. die entstandenen Prodd. in ihre Al- oder Cr-Verbb. überführt. — Während bei Verwendung von Nitroverbb. anderer KW-stoffe nur bei gleichzeitigem Zusatz von Aldehyden u. Disulfit Prodd. erhalten werden, deren Cr- u. Al-Salze Gerbstoffcharakter besitzen, gewinnt man aus den Einwirkungsprodd. von Disulfit auf Nitronaphthaline unmittelbar durch Überführung in ihre Al- oder Cr-Salze stark leimfällende, zum Gerben tier. Häute verwendbare Prodd. Z. B. wird  $\alpha$ -Nitronaphthalin mit 10%ig. Lsgg. von NaHSO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mehrere Stdn. auf 130—150° erhitzt. Zu diesem Reduktionsprod. gibt man eine konz. wss. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. u. entfernt den Nd. von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Die dunkelrotbraune Lsg. des Al-Salzes des Reduktionsprod. ist in jedem Verhältnis in W. l. — Ein weiteres Beispiel betrifft die Herst. des Cr-Salzes des Reduktionsprod. von 1,5-Dinitronaphthalin mit NaHSO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> durch Einw. von Cr-Alaun. (D. R. P. 427 999 Kl. 12o vom 27/11. 1920, ausg. 28/4. 1926. Zus. zu D. R. P. 416277; C. 1925. II. 1918 (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrik.))

SCHOTTL.

**A. Gansser**, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Kennzeichnen von Häuten und Leder*, darin bestehend, daß man der Haut bezw. dem Leder vor oder während des Gerbvorgangs geringe Mengen von Ni oder Ni-Verbb. gleichmäßig einverleibt, zweckmäßig derart, daß das Ni oder die Ni-Verbb. Stoffen zugefügt werden, welche ohnehin zur Behandlung der Haut dienen, wie z. B. Gerbbrühen, Salzlsgg. u. dgl. — Es ist so möglich, selbst aus Bruchteilen der Haut, des Leders oder der daraus hergestellten Gegenstände,

wie Riemen, Schuhe u. dgl., ja selbst noch in der Asche die bzgl. Haut, bezw. das Leder, z. B. mit Bezug auf Ursprung, Herstellungsverf. o. dgl. zu identifizieren. Das Ni läßt sich hierbei selbst bei 400000-facher u. größerer Verdünnung mit W. noch mit voller Sicherheit nachweisen. Beispiele betreffen die Kennzeichnung von *Rohhäuten* u. *Fellen* während des Desinfektions- oder Konservierungsvorganges, wobei den Pickeln oder Laugen eine wss. Ni-Salzlsg. zugesetzt wird — sowie von *Cr-Leder* mit wss. NiCl<sub>3</sub>-Lsg. oder metall. Ni, die man zu der Cr-Brühe während der Gerbung gibt, — u. von *Mg-Leder*, hergestellt durch Einw. von Mg-Salzen, l. Carbonaten u. geringen Mengen Ni-Verbb. (D. R. P. 429 801 Kl. 28a vom 24/6. 1923, ausg. 3/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Charles H. Campbell**, Lynn, Massachusetts, V. St. A., *Gerbverfahren*. Die Hautblößen werden in ein Bad, enthaltend eine wss. Lsg. von Eiweißabbauprodd. gebracht u. nach beendeter Imprägnierung der üblichen Gerbung unterworfen, wodurch die Abbauprodd. unl. in der Hautfaser niedergeschlagen werden. — Man erhält so ein besonders widerstandsfähiges Leder. Zur Herst. der Abbauprodd. werden *Kollagen*, *Gelatine*, *Keratin* oder *Elastin* 4 Stdn. mit Wasserdampf unter Druck behandelt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch abgelassen, filtriert u. zu einer 50%ig. wss. Lsg. eingengt, die in der Hauptsache *Albumosen* u. *Peptone* u. nur Spuren von *Aminosäuren* enthält. (A. P. 1 586 964 vom 11/8. 1924, ausg. 1/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Jacob Raiser**, Hornell, New York, **Dudley S. Mersereau** und **John M. Payne**, Endicott, New York, V. St. A., *Bleichen von Schleder*. Das zu bleichende Leder wird nacheinander ca. 5 Min. in W. von 50°, eine verd. Alkalislsg., eine Lsg. von wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl u. Alaun, 40° Bé, eine verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20° Bé u. schließlich in reines W. getaucht. In sämtlichen Bädern wird eine Temp. von 50° aufrechterhalten. Nach Verlassen des letzten Bades wird getrocknet. — Man erhält ein nicht brüchig werdendes Prod. von gleichmäßiger heller Farbe u. dem ursprünglichen Gewicht. (A. P. 1 588 686 vom 25/1. 1922, ausg. 15/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Gerb- und Farbstoffwerke H. Renner & Co. Act.-Ges.**, Hamburg, *Herstellung von in kaltem Wasser leicht löslichen Gerbstoffauszügen* beliebiger Stärken, vornehmlich Quabrachauszügen, durch Behandlung mit Sulfosäuren oder sulfosauren Salzen, l. dad. gek., daß man dem Rohauszug einen Bruchteil der bisher üblichen Menge von Sulfosäuren oder deren Salzen zufügt u. im Autoklaven so lange über 100° erhitzt, bis eine Probe in k. W. ll. ist. — 2. darin bestehend, daß die Druckbehandlung der pflanzlichen Gerbstoffauszüge mit sulfosauren Salzen in zwei Stufen zerlegt wird, indem man entweder zuerst die Basen u. danach die Sulfosäuren einwirken läßt oder den umgekehrten Weg einschlägt. — Bei der Einw. von etwa 10% der bei den bisher bekannten Verff. angewandten Mengen von Sulfosäuren oder deren Alkalisalzen unter Druck auf *phlobaphenhaltige Gerbstoffauszüge*, besonders des *Quebrachholzes*, erhält man in k. W. ll. Gerbextrakte, die den Charakter des unverschnittenen Ausgangsstoffes beibehalten haben, bzgl. der Farbe diesen übertreffen, bzgl. der gewichtsgebenden Gerbwrgk. ihm völlig gleichkommen. Die Extrakte zeichnen sich durch geringen Aschengehalt aus, reagieren auf Kongo neutral, auf Lackmus sauer u. lassen sich wie die gewöhnlichen pflanzlichen Gerbextrakte zu in k. W. l. festen Prodd. eindampfen. Als Druck bei der Herst. erweist sich 1½—2 at., als Temp. 125° zweckmäßig. Beispiele sind angegeben für die Herst. ll. Gerbextrakte aus unbehandeltem *argentin. Quebrachextrakt*, mit ca. 10% unl. durch Einw. von: *dikresylmethandisulfosaurem Na*, — eines *Na-Salzes einer Disulfosäure* des durch teilweise Oxydation u. Kondensation von *Kresol* erhaltlichen *Prod.*, — des *K-Salzes der Monosulfosäure* desselben *Kresolderiv.* (diese Sulfosäuren erhält man z. B. durch Eintragen von *Kresol* u. 20%ig. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. in mäßig erwärmte 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Auswaschen des k. festen, bräunlich gefärbten Prod. von anhaftendem Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Trocknen, Pulvern u. Sulfonieren in üblicher Weise), — von: *2-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosaurem Na*, — von: *cumaronsulfosaurem Na*, — von *benzolsulfosaurem NH<sub>4</sub>*, — von *Naphthalin-β-sulfosäure*, — von *naphthalin-α-*

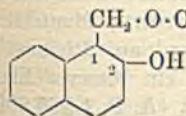
*sulfosaurem Na*, sowie durch aufeinanderfolgendes Erhitzen des Extraktes erst mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u. dann mit freier *Cumaronsulfosäure*. (D. R. P. 426 842 Kl. 28a vom 27/7. 1923, ausg. 20/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**J. und W. N. Hutchings Limited**, Warrington b. Liverpool, und **James Alexander Shepherd Morrison**, Grappenhall b. Chester, Engl., *Herstellung von Gerbmitteln*, 1. dad. gek., daß man die in natürlichen gerbstoffhaltigen Rohstoffen pflanzlicher Natur enthaltenen oder aus den Gerbextrakten ausgefallten unl. oder wl. Bestandteile durch schnell verlaufende Zerkleinerung in Ggw. von W. oder einer Gerbfl. mechan. dispergiert. — 2. dad. gek., daß man die Cellulose des Rohstoffes gänzlich oder teilweise dispergiert. — 3. darin bestehend, daß man den nach der Verdampfung oder beim Stehenlassen oder während der Gerbung sich aus der Gerbfl. ausscheidenden Schlamm verwendet. — 4. darin bestehend, daß man einen auf Hautblöße stark adstringierend wirkenden vegetabil. Gerbextrakt mit einer wie oben gewonnenen, eine ungewöhnlich hohe Menge von Nichtgerbstoffen in dispergierter Form enthaltenden Fl. mischt. — Z. B. werden *Myrabolanen* in einer gewöhnlichen Zerkleinerungsvorr. zu einem Pulver vermahlen u. dieses trocken mit W. gemischt u. unterhalb 70° erwärmt. Nach einigem Umrühren wird die M. durch eine Kolloidmühle hindurchgeführt, dies 3—4-mal wiederholt u. die größeren faserigen Teilchen durch Pressen abgetrennt. Die erzeugte Fl. dient zur Behandlung einer weiteren Menge Pulver, das mit ihr vermischt durch die Kolloidmühle hindurchgeleitet wird. Diese Extraktion wird bis zur genügenden Anreicherung der Fl. wiederholt, die starke Fl. wieder durch eine Kolloidmühle getrieben, bis die ausgeflockten Teilchen dispergiert sind. Zur Wiedergewinnung von etwas Gerbstoff aus dem Preßrückstand der groben Teilchen wird dieser mit W. gewaschen. Man erhält schließlich eine Fl. der Zus.: 14,3 Teile l. Gerbstoffe, 7,5 Teile l. Nichtgerbstoffe, 3,8 Teile unl. Stoffe u. 74,4 Teile W. — Gewisse Rohstoffe aus Australien geben stark adstringierende, zum Gerben ungeeignete Extrakte. Diese Wrkg. kann man durch Zumischung eines wie oben gewonnenen Extraktes mildern oder durch Zugabe des erschöpften Gerbstoffs, dessen Cellulose dispergiert ist, An Cellulose reiche Rohstoffe können auch in Ggw. synthet. Gerbstoffe zerkleinert werden. Es kann durch das Verf. die sonst erforderliche Vakuumverdampfung vermieden u. eine hellere Gerbfl. erhalten werden, in der die Cellulose nicht chem. abgebaut ist. Zum Gerben wird die Fl. mit W. verd. u. entkalkte Hautblöße in sie hineingelegt, die Fl. täglich verstärkt, bis sich die Haut in einer Fl. von 40° Barkometer befindet. Nach 8 Tagen wird die Haut herausgenommen, geölt u. getrocknet. In dem trockenen Leder ist der adsorbierte Gerbstoff infolge Ausfällung oder Ausflockung der dispergierten Cellulose gegen die adsorbierende Wrkg. von W. fester gebunden als in gewöhnlich gerbtem Leder. (D. R. P. 429 180 Kl. 28a vom 6/3. 1924, ausg. 19/5. 1926. E. P. 219 347 vom 24/1. 1923, ausg. 21/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**James Alexander Shepherd Morrison**, Grappenhall b. Chester, Engl., *Gerbmittel*. (A. P. 1 581 224 vom 23/1. 1924, ausg. 20/4. 1926. — vorst. Ref.) SCHOTTL.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: **Georg Kränzlein**, **Arthur Voß** und **Hugo Gärtner**), Höchst a. M., *Darstellung von Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*, dad. gek., daß man arom. Oxyverb. in alkal. Lsg. mit  $\omega$ -Sulfomethanverb. der arom. Reihe umsetzt u. gegebenenfalls die so entstandenen Prodd. durch Einführung von Sulfogruppen in wasserlösliche Prodd. unwandelt. — Hierbei tauschen die  $\omega$ -Sulfomethylverb. den  $\text{SO}_3\text{H}$ -Rest der Seitenkette leicht gegen den Rest-O-Aryl aus. Die in W. l. Prodd. sind unmittelbar als Gerbstoffe verwendbar, da sie tier. Blöße ohne jeglichen Zusatz in wertvolles Leder verwandeln. Soweit die Umsetzungsprodd. keine freie  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe mehr enthalten, sind sie in W. unl., in organ. Lösungsm. l. u. bilden zum Teil wertvolle *Ersatzmittel* für natürliche Harze. Durch nachträgliche Einführung der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe erhält man aus letzterem ebenfalls in W. l. Prodd. mit *Gerbstoffeigenschaften*.

Folgende Beispiele sind angegeben: Eine wss. Lsg. von *1,ω-sulfomethyl-2-oxynaphthalin-6-sulfosaurem Na* wird mit einer wss.-alkal. Lsg. des harzartigen *Kondensationsprod.* aus *Phenol* u. *CH<sub>2</sub>O* 6 Stdn. unter Druck auf 120—150° erhitzt, bis ein beim Ansäuern einer Probe entstandener Nd. beim Verd. mit W. wieder gel. wird. Nach dem Eindampfen bildet das *Kondensationsprod.* eine dicke, viscose, in W. klar l. M., die Gelatine aus ihren Lsgg. fällt u. ein helles, fast weißes *Leder* von hoher Reißfestigkeit u. vollem, weichem Griff liefert. — Erhitzt man das durch Umsetzung von *Phenol* mit *CH<sub>2</sub>O* u. *Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>* erhaltliche *1-Oxybenzol-2,ω-methylsulfosaure Na* mit dem Dinatriumsalz der *Phenol-p-sulfosaure* 3 Stdn. auf 140—150° in wss. Lsg., so erhält man aus der mit Säure neutralisierten u. eingedampften Lsg. ein *Prod.*, das nach Zusatz von wenig *CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H* ebenfalls als *Gerbmittel* Verwendung finden kann. — Durch Erhitzen von *1,ω-sulfomethyl-2-oxynaphthalin-3-carbonsaurem Na* mit der Lsg. des harzartigen *Kondensationsprod.* aus *Kresol* u. *Paraldehyd* in wss. *NaOH* unter Druck auf 130—140°, Ansäuern u. Auswaschen entsteht ein harzartiges, in schwachen Alkalien, wie *Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>* ll. *Prod.*, das zur Herst. von *Appreturen* Verwendung finden kann. — Aus *m-Kresol* u. *2-oxynaphthalin-1,ω-methylsulfosaurem Na* entsteht analog der *m-Kresyläther* des *2-Oxy-1-methylol-naphthalins* nebenst. Zus., der in wss. alkal. Lsg. mit 30%ig. *CH<sub>2</sub>O* u. krystallin. *Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>* 5—6 Stdn. auf 90—95° erwärmt eine in W. ll. *ω-Methylsulfosaure* liefert, die gelatinefällende Eigenschaften hat u. tier. Blöße in wertvolles *Leder* verwandelt. — Ein *Prod.*



(m)

von analogen Eigenschaften erhält man durch Kondensation von *p,p'-Dioxydiphenylsulfon* mit dem *Na-Salz* der *1,ω-Sulfomethyl-2-oxynaphthalin-6-sulfosaure*. — Erhitzt man das durch Umsetzung von *anthranilsaurem Na* mit *CH<sub>2</sub>O* u. *Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>* erhaltliche *ω-sulfomethylanthranilsaure Na* mit einer Lsg. des harzartigen *Kondensationsprod.* aus *Kresol* u. *CH<sub>3</sub>CHO* bezw. *Paraldehyd* in wss. *NaOH* 3 Stdn. auf 70°, so bildet sich eine harzartige *M.*, die in schwachen Alkalien, wie *Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>*, l. ist. — Aus der durch Einw. von *NaHSO<sub>3</sub>* u. *CH<sub>2</sub>O* auf *1-aminonaphthalin-4-sulfosaures Na* erhaltlichen *ω-Sulfomethylverb.* u. dem harzartigen *Kondensationsprod.* aus *Phenol* u. *Acetaldehyd* läßt sich ein in *Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>* l., in k. W. wl., in sd. W. ll. *Kondensationsprod.* gewinnen, das als *Tanninersatz* Verwendung findet. (D. R. P. 426 424 Kl. 12 q vom 20/12. 1923, ausg. 3/6. 1926. E. P. 250 398 vom 24/4. 1925, ausg. 6/5. 1926. Zus. zu E. P. 211 145; C. 1925. II. 2569. F. P. 30 350 vom 22/4. 1925, ausg. 7/5. 1926. Zus. zu F. P. 576 758; C. 1925. I. 1671.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Gerbmitteln, 1. dad. gek., daß man aus den durch Einw. von *HNO<sub>3</sub>*, nitrosen Gasen oder sonstigen Oxydationsmitteln erhaltlichen Oxydationsprodd. fossiler Stoffe pflanzlicher Herkunft das in den Oxydationsprodd. enthaltene Fe sowie dunkelfärbende Bestandteile organ. Natur durch geeignete Fällungsmittel entfernt. — 2. dad. gek., daß man die wss. Lsg. des rohen Oxydationsprod. alkal. macht, den entstandenen Nd. abfiltriert u. das Filtrat, zweckmäßig bis zur beginnenden kongosauren Rk., mit verd. Säuren ansäuert. — 3. dad. gek., daß man die wss. Lsgg. der rohen Oxydationsprodd. bis zum Aufhören der kongosauren Rk. oder darüber hinaus abstumpft u. das Fe sowie sonstige dunkelfärbende Bestandteile durch Zugabe von *H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>* oder l. Phosphaten ausfällt. — Z. B. wird der durch Oxydation von *Braunkohle* mit *HNO<sub>3</sub>* erhaltene Gerbstoff in W. gel. u. die sd. Lsg. allmählich mit *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*, *NH<sub>3</sub>* oder *NaOH* bis zur deutlich alkal. Rk. versetzt, der Nd. abfiltriert, das Filtrat bis zur kongosauren Rk. mit 10%ig. *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* versetzt u. bei 100° eingengt oder bis zur vollständigen Trockne eingedampft u. gepulvert. Beim Gerben in üblicher Weise für sich oder in Verb. mit vegetabil. Extrakten liefert das *Prod.* ein *Leder* von festem Griff, guter Fülle u. schöner, ansprechender Farbe. — Gibt man zu der h. wss. Lsg. des durch Einw. von *HNO<sub>3</sub>* auf *Humuskohle*

erhältlichen *Gerbstoffs*  $\text{NH}_3$  bis zum Verschwinden der kongosauren Rk. u. alsdann eine wss. Na-Phosphatlsg., die, auf den Fe-Gehalt des Gerbstoffs berechnet, ca. 25—30% überschüssiges Na-Phosphat enthält, kocht kurz auf, filtriert nach dem Erkalten vom Nd. ab u. dampft das Filtrat zur Trockne ein, so erhält man ebenfalls einen helleren *Leder* liefernden *Gerbstoff*. Analog reinigt man die bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  oder nitrosen Gasen auf *Steinkohle* oder *Torf* gewonnenen Gerbstoffe, wobei man auch andere l. Phosphate oder  $\text{H}_2\text{PO}_4$  verwenden kann. (D. R. P. 429 179 Kl. 28a vom 12/2. 1924, ausg. 20/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Charles E. Rudd**, Asheville, North Carolina, V. St. A., *Herstellung von Gerbmitteln*. Verschiedene pflanzliche Gerbextrakte werden miteinander vermischt u. zu dem Gemisch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gegeben. — Diese Gerbmittel ermöglichen eine schnelle Durchgerbung selbst von dicken Häuten. Man mischt z. B. *Fichtenrinden-* u. *Quebrachoc*extrakt miteinander, gibt eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in w. W. hinzu u. läßt das Gemisch 2—3 Tage bis zur Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entw. stehen, worauf die Brühe gebrauchsfertig ist. Ähnlich verfährt man bei Mischungen aus *Kastanienholz*extrakt u. *Quebracho* oder solchen aus *Eichenrinden-*, *Hemlock-*, *Gambirc*extrakt. (A. P. 1 585 211 vom 29/3. 1922, ausg. 18/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Halowax Corporation**, New York, übert. von: **Sandford Brown**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Schmiermittel für Ledertreibriemen*, bestehend aus Ricinusöl, Rinderklauenöl u. Monochlornaphthalin. — Das letztere bewirkt ein besseres Eindringen der Öle in das Leder, hält dieses weich u. macht es wasserdicht. (A. P. 1 584 209 vom 23/4. 1925, ausg. 11/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

## XXIV. Photographie.

**J. I. Crabtree**, *Die Bereitung photographischer Bäder in der photographischen und kinematographischen Industrie*. VI. gibt eine eingehende Beschreibung der für die Herstellung größerer Mengen von photograph. Bädern notwendigen Gerätschaften. Die in künftigen Abhandlungen zu verwendenden Definitionen u. Fachausdrücke werden erklärt. (Rev. Française Photographie 7. 147—50.) KELLERMANN.

**Rohen**, *Die photochemische Verstärkung durch Schwefelung*. Die Platte oder der Papierabzug wird durch eine Lsg. von 10 g  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  u. 10 g  $\text{KBr}$  in 1000 g  $\text{H}_2\text{O}$  ausgebleicht u. gleich danach dem Tageslicht ausgesetzt. Das dabei wiederkehrende Bild wird durch ein Sulfidbad verstärkt. Es ist zu beachten, daß die ganze Schicht gleichmäßig feucht bleibt, andernfalls entstehen Ungleichmäßigkeiten in der Entwicklung des Bildes. (Rev. Française Photographie 7. 169—70.) KELLERMANN.

**Josef Marie Eder**, *Über die spektrale Lichtempfindlichkeit der Chromate mit organischen Substanzen*. PLOTNIKOW hat das Empfindlichkeitsmaximum von *Bichromat-kollodiumschichten* bei 5000 Å gefunden. Dies steht nicht im Widerspruch zu den Befunden des Vfs. (Handbuch der Photographie, 1. Bd., Abt. 3, 319. [1912]), da PLOTNIKOW eine andere sensible Schicht untersucht u. eine andere Lichtquelle benutzt hat. (Ztschr. f. Physik 37. 235—37. Wien.) LESZYNSKI.

**Eugène Muller**, *Vergleich der Entwickler Metolhydrochinon und Metochinon*. Metochinon ist eine Additionsverb. von Hydrochinon u. des Sulfats von Methylparamidophenol. Mit diesem Entwickler werden andere aus verschiedenen Mengenverhältnissen von Metol u. Hydrochinon erhaltene verglichen. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. (Rev. Française Photographie 7. 193—94.) KELLERMANN.

**L. F. Daidson**, *Die Bedingungen für das Verhalten des Silberbromids während der Entwicklung*. In einer früheren Unters. waren folgende Tatsachen gefunden worden: Die Konz. eines Entwicklers hat weniger Einfluß auf die Gestaltsänderung der  $\text{AgBr}$ -Körner als seine ehem. Zusammensetzung. Die Entwicklung eines einzelnen Kornes verläuft sehr schnell. Die Induktionsperiode ist mit einer Reaktionsgeschwindigkeit vergleichbar. Die Änderung der Größe u. Gestalt der reduzierten Körner ist verursacht

durch die wechselnde Anzahl der Keime in der Kornoberfläche. Vf. führt neue Messungen aus, um die früheren Resultate zu bestätigen. Untersucht wird die Wrkg. folgender Entwickler: *Hydrochinon-NaOH*, *Pyrogallol-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*, *Pyrogallol-Metol*, *Paraminophenol*, *Metolhydrochinon-Borax*. Die verwendeten Konz. sind in Tabellen aufgeführt. Das Plattenmaterial stellt sich Vf. selbst her, um Ungleichmäßigkeiten zu vermeiden. Drei Emulsionen von verschiedener Empfindlichkeit kommen zur Unters. Die Belichtung geschieht mit einer 19,9-kerzigen evakuierten Metallfadenlampe bei einem Abstand von 3,143 m. Die genaue Innehaltung einer bestimmten Belichtungszeit wird durch einen langsam rotierenden Sektor bewerkstelligt. Von den Emulsionen werden Einschichtplatten hergestellt; die Körner werden vor u. nach der Entwicklung photographiert u. ausgemessen. Pyrogallol-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pyrogallol-Metol u. Hydrochinon produzieren dieselbe Form der entwickelten Körner. Die Prod<sup>l</sup>. der genannten Entwickler lassen sich nicht voneinander unterscheiden; die ursprüngliche Gestalt bleibt ziemlich erhalten u. die Grenzlinien sind scharf ausgeprägt. Mit Metolhydrochinon-Borax entstehen unregelmäßige, federförmige Körner, deren Kanten dünn u. durchscheinend sind. Hier beobachtet man im Gegensatz zu den früheren Feststellungen auch Körner, die nur zum Teil entwickelt sind. Paramidophenol gibt ein unregelmäßiges schwammiges Korn; jede Spur der ursprünglichen Gestalt ist verschwunden. Die prozentuale Häufigkeit der Korngrößen wird vor u. nach der Entw. festgestellt, die Resultate mit den verschiedenen Entwicklern sind in Kurven zusammengestellt. (Photogr. Journ. 66. 230—40.)

KELLERMANN.

**J. Dudley Johnston**, *Diapositive nach dem Thiocarbamidverfahren*. Für das Verf. zur Herst. farbiger Diapositivbilder dient ein gewöhnlicher Entwickler (z. B. Metolhydrochinon) mit einem Gehalt an Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, der mit einer Lsg. von NH<sub>4</sub>Br, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kombiniert ist. Die Wirkungsweise von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ist nicht bekannt, beide sind aber unentbehrlich für den Prozeß u. können auch nicht durcheinander ersetzt werden. Empfehlenswert ist die genaue Einhaltung der Bedingungen bei der Entwicklung. (Dauer, Temp., Konz.), um gleichmäßige Resultate in den Farbtönen zu erhalten. Die Dauer der Exposition hat keinen Einfluß auf die Farbe; die Dauer der Entwicklung beeinflußt die Tiefe u. den Ton der Färbung. (Photogr. Journ. 66. 159—62.)

KELLERMANN.

**G. Kögel und A. Steigmann**, *Die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe*. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 24. 18; C. 1926. I. 2994.) Vf. nehmen an, daß die lichtempfindlichen Farbstoffe durch Licht in einen Zustand erhöhter Aktivität (Lichtkörper mit höherem Energiegehalt als die Dunkelkörper) verwandelt werden, der sich in einem System Farbstoff-Sensibilisator-W. durch Eintritt einer photochem. Rk. verrät; diese besteht primär aus einer Hydrierung des Farbstoffs u. einer Dehydrierung des Sensibilisators. Beispiele sind die Red. des Farbstoffs u. die Oxydation (Gerbung) der *Gelatine* in gewissen Farbstoff-Gelatineschichten u. zahlreiche Fälle aus der Farbereitechnik. Die Desensibilisierung der Ausbleichung eines Farbstoffes, z. B. *Eosin*, durch andere Farbstoffe (Methylenblau, Desensibilisatoren von LÜPPO-CRAMER), Nitroverbb., Neutralsalze, wie K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, KBr, KJ u. a., beruht wahrscheinlich darauf, daß der Desensibilisator durch den vom Eosin aktivierten H der Sensibilisatormolekel leichter red. wird, als das Eosin selbst. Am *Methylenblau* u. den *Chinondiaziden* lassen sich schon sehr schwache Lichtdrücke bei Anwesenheit von Gelatine oder Cellulose nachweisen. Wird Methylenblaugelatinepapier 1—2 sec. unter Farbfiltern belichtet u. mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (1:100) übergossen, so entstehen an den belichteten Stellen u. zwar unter allen Farbfiltern (am schwächsten unter Grün) Ag-Keime, auf denen sich bei nachfolgender physikal. Entw. mit alkalifreiem Metol-sulfit bildgebendes Ag niederschlägt. Denselben Effekt, allerdings weniger ausgeprägt, geben auch einige wichtige photograph. Sensibilisatoren u. Desensibilisatoren, z. B. *Dicyanin*, *Ortochrom T*, *Eosin*, *Erythrosin*, *Rhodamin B*, *Thioflavin T*, *Flavindulin* u.

*Phenosafranin*. Wegen ihrer Panchromasie sind die Methylenblaupapiere für meteorolog. u. physiolog. Messungen besonders geeignet. (Kolloid-Ztschr. 39. 52—56. Karlsruhe Techn. Hochschule.) KRÜGER.

**Wadsworth Watch Case Co.**, Dayton, übert. von: **Murray C. Beebe, Alexander Murray und Harold V. Herlinger**, Cincinnati, V. St. A., *Photochemische Verfahren*. Durch Kondensation von Furfuran, Thiophen oder Pyrrol mit sich selbst oder mit Aceton, Anilin,  $\alpha$ -Naphthylamin, besonders aber von Furfuran mit  $\beta$ -Naphthylamin, Cyclohexanon, m-Toluylendiamin, p-Toluidin, Benzidin, Xylidin u. dgl. unter der Einw. von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$  oder  $\text{HCl}$  entstehende Kunstharze werden in geeigneten Lösungsm., z. B. Bzl., Methyläthylketon o. dgl. gel. u. mit diesen Lsgg. dünne Filme auf Glas, Metall o. dgl. erzeugt. Die Filme sind ohne weiteres lichtempfindlich u. für photochem. Zwecke geeignet, doch empfiehlt es sich, den zu ihrer Bereitung dienenden Lsgg. eine kleine Menge eines freien Halogens, besonders J, oder eines unter Einw. des Lichtes freies Halogen abspaltenden Stoffes, wie  $\text{CHJ}_3$ , Tetraiodpyrrol, Metallalkylhaloid, z. B. Bleitriäthyljodid,  $\text{HgJ}$  o. dgl. zuzusetzen. Die belichteten Filme werden durch Behandeln mit  $\text{Fl.}$  entwickelt, welche die beim Belichten unveränderten Bestandteile der Filme lösen. — Außer den obengenannten Kunstharzen sind sehr viele natürliche oder künstliche Harze zur Herst. lichtempfindlicher Filme geeignet, besonders wenn ihnen Sensibilisatoren der erwähnten Art, aber auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  o. dgl. zugesetzt werden. Z. B. sind die durch Kondensation von Phenolen mit  $\text{CH}_2\text{O}$ , Hexamethylentetramin o. dgl. entstehenden l. Harze, Bitumen, die ätherl. Teile des Asphalts, die aus Anilin u. Formaldehyd oder Benzaldehyd entstehenden Harze, sowie die durch Kondensation durch Hitze, längeres Stehen, chem. Einflüsse u. dgl. aus ungesätt. organ. Verbb. entstehenden, in W. unl. oder unl. Harze, Kauri-, Kautschukharze, Bluteiweiß, die bei der Einw. von  $\text{Cl}_2$  auf Paraffin entstehenden Erzeugnisse, die aus ungesätt. höheren aliphat. Säuren, wie Oleomargarinsäure, ihren Estern, Salzen u. dgl. entstehenden Harze für sich oder in Mischung mit anderen lichtempfindlichen Harzen u. Sensibilisatoren verwendbar. (A. PP. 1 587 269 vom 18/11. 1922, 1 587 270 vom 24/11. 1922, 1 587 271 vom 27/11. 1922, 1 587 272 u. 1 587 273 vom 19/1. 1923 u. 1 587 274 vom 22/1. 1923, ausg. 1/6. 1926.) KÜHLING.

**Siemens & Halske A.-G.**, Berlin, Zweigniederlassung Wien, *Entwickeln und Fixieren von Röntgenplatten und -filmen*. Die Platten werden in einer lichtdichten, aber für  $\text{Fl.}$  durchlässigen Hülle angeordnet, z. B. in schwarzes Filtrierpapier eingehüllt oder es wird die licht- u. flüssigkeitsdichte Hülle mit gegen den Lichtzutritt geschützten Öffnungen versehen. Die Platten oder Filme werden im ersten Falle durch Eintauchen in die Entwicklerlsg., im zweiten Fall durch Eingießen dieser Lsg. entwickelt, in derselben Weise ausgewaschen u. ebenso fixiert. Sämtliche Maßnahmen können bei Tageslicht erfolgen. (Oe. P. 103450 vom 3/8. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KÜH.

**Kalmus, Comstock & Wescott**, übert. von: **Edward J. Wall, Wollaston, und Daniel F. Comstock**, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Farbstofflösungen zum Sensibilisieren von photographischen Silberemulsionen*. Den Lsgg. der sensibilisierend wirkenden Farbstoffe setzt man geringe Mengen von Stoffen zu, die ein Ausfallen der Farbstoffe verhüten, z. B.  $\frac{1}{1000}\%$  Gelatine, Eiweiß, Wasserglas, Dextrin, Zucker, Casein, Glycerin. (A. P. 1 573 595 vom 6/7. 1917, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

**Karl Binder**, Stuttgart, *Herstellung von Tageslichtentwicklern für photographische Platten*. (D. R. P. 480 986 Kl. 57b vom 3/3. 1925, ausg. 25/6. 1926. — C. 1926. I. 2996.) KÜHLING.