

Chemisches Zentralblatt.

1927 Band I.

Nr. 5.

2. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

I. Koppel, *Beitrag zur Entdeckungsgeschichte des Wolframs*. Vf. stellt die Entdeckungsgeschichte des W dar, bespricht die Literaturquellen u. die Leistungen der bei der Entdeckung beteiligten Forscher LEHMANN, SCHEELE, BERGMANN, JUAN JOSÉ u. FAUSTO DE ELHUYAR. (Chem.-Ztg. **50**. 969—70. 1926. Berlin.) JUNG.

Robert Saxon, *Eine zusammenfassende und umfassende Reihe von Reaktionen und Tabellen in der Chemie*. Fortsetzung von Chem. News **132**. 347. (C. 1926. II. 521). (Chem. News **132**. 389—95. **133**. 33—36. 67—73. 195—98. 305—09. 369—73. **134**. 33—35. 1926.) JOS.

F. H. Loring, *Bemerkungen über neue Elemente*. I—V. und *Berichtigungen*. Bemerkungen über Valenz, At.-Gew., Isotope u. Röntgenlinien der Elemente Hf, Ma, Re, 61 u. 93 u. Berichtigungen zu früheren Arbeiten des Vf. (Chem. News **132**. 407—10. 1926.) JOSEPHY.

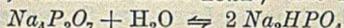
Bernard Lewis und Eric K. Rideal, *Der Einfluß von Wasser auf die Vereinigung der Halogene mit Wasserstoff*. Vf. untersuchen experimentell die photochem. u. therm. Vereinigung von Br_2 u. H_2 ohne u. bei Ggw. von P_2O_5 als Trockenmittel. Nach den Experimenten findet bei Abwesenheit von Wasserdampf bis zu ca. 275° keine Rk. statt, bei höheren Temp. findet zwar Rk. statt, aber ihre Geschwindigkeit ist im Vergleich zu der mit feuchten Gasen zu vernachlässigen. Auch die therm. Rk. zwischen J_2 u. H_2 wird verfolgt u. die Dissoziation von HJ untersucht. HJ dissoziiert auch bei Abwesenheit von W., während die Bldg. von HJ bei Abwesenheit von W. nicht vonstatten geht. Die Bldg. von HJ ist keine einfache bimol. Rk. Bei hohen Temp. (450°) ist die Rk. lichtempfindlich. Vf. stellt folgende Hypothese auf: Primär findet eine Rk. zwischen den Halogenatomen u. H_2 statt. Durch sichtbares Licht oder therm. Stöße angeregte Halogenmoleküle dissoziieren nicht in Atome, außer bei Stößen mit H_2O -Moll. Bei der Rk. von Br_2 u. H_2 läßt sich der Anfang des Kettenmechanismus bei hohen Temp. u. hohen H_2 -Drucken nachweisen. Es besteht eine Beziehung zwischen der Lebensdauer der angeregten Brommol. u. dem zur Erzielung eines Maximums der Rk.-Geschwindigkeit erforderlichen Wasserstoffdruck, u. zwar ist dieser Druck von der Größenordnung von 0,1 mm, wenn die Lebensdauer 10^{-7} sec. beträgt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2553—64. 1926. Cambridge, Univ.) JOS.

C. H. Prescott jr., *Das Gleichgewicht zwischen Zirkoniumoxyd und Kohlenstoff und ihre Reaktionsprodukte bei Weißgluttemperaturen*. Das Verf. zur Unters. des genannten Gleichgewichts zeichnet sich vor allem durch die geringe Größe des benutzten Graphitofens (Länge 5,7 cm, Durchmesser an den Enden 0,635 cm, in der Mitte 0,318 cm Wanddicke 0,04 cm) aus. Der ganze App. konnte vollständig in Glas eingeschlossen werden, u. die entwickelte Energie verhinderte das Einhalten einer konstanten Temp. nicht. Die Temp.-Messung erfolgte mit einem opt. Pyrometer bis auf $6-7^\circ$ genau. Der gesamte App. ist im Original schemat. gezeichnet. Die Verss. wurden an zusammengedrübten Kügelchen von ZrO_2 u. Graphit, die ca. 90 mg wogen, ausgeführt. Bei einer Reihe von Temp. zwischen 1880 u. 2015° u. verschiedenen Drucken wurde die Geschwindigkeit der Druckänderung bestimmt. Aus einer Reihe solcher Verss. bei einer einzigen Temp. u. verschiedenen Drucken wurde der Gleichgewichtsdruck bestimmt. Dieser (in at.) folgt der Beziehung $\log p = 8,592 - (16580/T)$. Die Zus. der festen Phase

wurde durch röntgenograph. Pulveraufnahmen ermittelt u. ergab sich als ZrC mit 4 Moll. im Elementarkörper u. NaCl-Struktur. Demnach hat folgende Rk. stattgefunden: ZrO_2 (monoklin) + 3C (Graphit) = ZrC (kub.) + 2CO. Die Berechnung der Änderung der freien Energie ΔF u. des Wärmeinhalts ΔH bei einem CO-Druck von 1 at. liefert $\Delta F = 151800 - 78,68 T$ u. $\Delta H = 151800$ cal. Bei 1930° K. ist die Änderung der freien Energie Null u. der Gleichgewichtsdruck 1 at. Die *Bildungswärme* von ZrC bei Zimmertemp. ergibt sich zu -34880 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2534—50. 1926. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.)

JOSEPHY.

Samuel J. Kiehl und **Waldemar C. Hansen**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Natriumpyrophosphats. Phosphat. II.* (I. vgl. KIEHL, Diss., Columbia Univ. 1921.) Die Rk.



in Ggw. von HCl wird durch p_H -Messungen u. gravimetr. Best. verfolgt. Die Trennung des Na_2HPO_4 von $Na_4P_2O_7$ wird unter Ausnutzung der Löslichkeit des $Mg_2P_2O_7$ in einem Überschuß von *Mg-Salzen* mit Hilfe einer $MgCl_2$ -Lsg. ausgeführt. Die p_H -Werte nehmen bis zur vollständigen Umwandlung in Na_2HPO_4 ständig zu. Aus den Verss. kann gefolgert werden, daß $H_4P_2O_7$ eine stärkere Säure ist als H_3PO_4 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2802—14. 1926. New York, Columbia Univ.) LE.

M. Centnerszwer und **J. Krustinson**, *Beschreibung eines neuen Apparats zur dynamischen Bestimmung der Dissoziationsspannungen und die Dissoziation des Silbercarbonats.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 123. 111; C. 1926. II. 2375.) Vff. bestimmen nach der dynam. Methode unter Verwendung eines Differentialmanometers (vgl. ANDRUSSOW, Ztschr. f. physik. Ch. 116. 81; C. 1925. II. 511) die *Zers.-Spannung* des Ag_2CO_3 für Temp. zwischen 180 u. 250°. Der Einfluß äußerer Druck- u. Temp.-Schwankungen wird durch Einschalten einer parallelen „leeren“ Röhre behoben. Das Versuchsrohr befindet sich in einem Metallbade. Die gefundenen Werte sind durch die Näherungsformel: $\log p = -17510/(4,571 T) + 1,75 \log T + 6,081$ darstellbar. Ein Entstehen stabiler Zwischenprodd. bei der Dissoziation ist außerordentlich unwahrscheinlich. Verschiedene Präparate zeigen untereinander geringe Abweichungen, die durch Abhängigkeit der Dissoziationsspannung von der Korngröße gedeutet werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 124. 225—35. 1926. Riga, Physik.-Chem. Lab. d. Lettl. Univ.) LE.

F. E. C. Scheffer, **T. Dokkum** und **J. Al**, *Die Dissoziation des Methans.* Es wird die Zers. von CH_4 in Ggw. von Ni-Katalysator zwischen 340° u. 680° untersucht. Wird $\log K_c$ ($K_c = C_{CH_4}/c^2_{H_2}$) gegen $10^3/T$ aufgetragen, so erhält man nicht eine einzige gerade Linie, wie nach der für Gasgleichgewichte sonst allgemein gültigen Gleichung $\log K_c = -A/T + B$ (vgl. SCHEFFER, Koninkl. Akad. Wiss. en Natk. Afd. 25. 592 [1916]) zu erwarten wäre, sondern 2 Geraden, die sich bei $t = 420^\circ$ schneiden. Vff. schließen, daß außer dem gewöhnlichen Dissoziationsgleichgewicht des CH_4 noch ein 2. bisher unbekanntes Gleichgewicht vorliegt. Für das Gleichgewicht $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ gilt: $\log K_c = 3742/T - 2,648$, woraus für die Umwandlungswärme bei konstantem Druck +18,8 Cal. folgt. Der CH_4 -Gehalt bei Atmosphärendruck fällt zwischen 480 u. 680° von 60 auf 18%; daß die aus der Gleichung für höhere Temp. berechneten Werte z. T. etwas höher sind, als die von anderen Forschern beobachteten, beruht darauf, daß die als Katalysator angewandte amorphe Kohle bei höheren Temp. mit merklicher Geschwindigkeit in Graphit übergeht, oder daß von vornherein Graphit benutzt wurde, wodurch der CH_4 -Gehalt des Gasgemischs abnehmen muß. — Die 2. Gerade mit der Gleichung:

$$\log K_c = 2174/\tau - 0,373$$

entspricht dem Gleichgewicht $Ni_xC + 2H_2 \rightleftharpoons x Ni + CH_4 + 11,4$ Cal. (bei konstantem Druck); das Gleichgewicht ist zwischen 340 u. 420° stabil, oberhalb 420° metastabil; der CH_4 -Gehalt schwankt zwischen 80 u. 45%. Das gebildete *Ni-Carbid* ist wahrscheinlich kein Mischkristall, sondern eine Verb.; Bildungswärme 7,4 Cal., Zer-

setzungstemp. ca. 420°. Seine Bldg. bei sinkender Temp. zeigt keine, seine Dissoziation bei steigender Temp. erhebliche Verzögerungserscheinungen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 803—16. 1926. Delft, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

R. C. Cantelo, *Das Methanleichgewicht*. I. (Vgl. Journ. Physical Chem. 30. 891; C. 1926. II. 971.) Vf. erklärt zunächst die Unstimmigkeiten, die zwischen den einzelnen Arbeiten früherer Forscher in bezug auf das Methanleichgewicht bei Temp. unter 1000° bestanden, dadurch auf, das er an Stelle der Verbrennungswärme des Graphits die der amorphen Kohle einführt. Hierdurch werden alle früheren Werte in Übereinstimmung gebracht, so daß sie für die nachstehenden Berechnungen verwendet werden konnten. Die Gleichung SAUNDERS :

$$\log K_p = 4,583/T - 1,75 \log T + 0,000\ 630\ T - 0,7$$

hat ihre Berechtigung bis zu Temp. von 1100°. Zu ihrer weiteren Bestätigung werden Bestst. bei den Temp. 565°, 670° u. 770° gemacht, mit oder ohne Ni-Katalysator von der Zers. des Methans bei diesen Temp. Als Ausgangsmaterial diente ein sehr reines Methan von 96—98% Reinheit. Die Unters. erfolgte in der üblichen Weise. (Journ. Physical Chem. 30. 1641—45. 1926. Cincinnati [O.], Univ.) HAASE.

H. A. Holden Pray, *Die Stabilität von Diazobenzolchloridlösungen*. I. Mitt. *Die Reaktion von Diazobenzolchlorid mit Wasser*. Die Zers. einer nach CAIN u. NICOLL (Journ. Chem. Soc. London 81. 1412; C. 1902. II. 1449) hergestellten *Diazobenzolchloridlsg.* durch W. nach $C_6H_5 \cdot N_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot OH + HCl + N_2$ verläuft bei 40° offenbar monomolekular; $K_s = 0,4343\ K \times 10^4 = 107,0$ (Mittel) bei 40°, $K_s = 25,0$ bei 30°. — Zusätze von l. Salzen sind meist ohne merkliche Wrkg. Natriumphosphat, Natriumsuccinat u. Natriumcitrat bewirken Kuppelung von unverändertem Diazobenzolchlorid mit entstandenem Phenol; $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ des Diazostickstoffs wird nicht frei. *Ammoniummolybdat* wirkt stark verzögernd auf die Rk., die Verzögerung wird durch Erhöhung der HCl-Konz. aufgehoben. Die Verzögerung ist auf B. von Diazobenzolmolybdat zurückzuführen, welches beständiger ist als das Chlorid. Tabelle über Geschwindigkeit der Zers. von Diazobenzolchlorid in Ggw. von Ammoniummolybdat u. HCl vgl. im Original. Verss., Lsgg. von reinem Diazobenzolmolybdat herzustellen, waren erfolglos. — Die *Viscosität* der Lsgg. ist nicht von nachweisbarem Einfluß auf die Zers.-Geschwindigkeit. Die Zers. verläuft zwar in hochviscosen Lsgg. von $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ langsamer; doch ist die Verzögerung in gleich viscosen Lsgg. beider Salze durchaus verschieden. Nach Ansicht des Vf. ist die Verzögerung auf die wasserentziehende Wrkg. der Salze zurückzuführen. — Zusätze von *Kolloiden* (Gelatine, Dextrin, Stärke, Agar, Eialbumin) sind ohne Wrkg. (Journ. Physical Chem. 30. 1417—26. 1926. Madison [Wisc.], Univ.) OSTERTAG.

William Rogers jr. und Hugh Stott Taylor, *Die Geschwindigkeit der Oxydation des Leinöls*. Die zahlreiche Widersprüche enthaltende Literatur wird eingehend besprochen. Die von den Vff. verwendete Apparatur ist der von GENTHE (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 2087; C. 1907. I. 594) angegebenen nachgebildet. Bei einer gegebenen Temp. wird die Oxydationsgeschwindigkeit durch ein Trockenmittel von einer bestimmten Konz. an durch weitere Konz.-Erhöhung nicht mehr weiter beeinflusst. Dieser Punkt wird bei 100° mit einer Konz. von 0,0003% *Kobalt* in Form von Kobaltlinoleat erreicht. Bei höheren Temp. tritt die Wrkg. der Trockenmittel weniger in Erscheinung. Die oxydationshemmende Wrkg. von *Hydrochinon*, β -*Naphthol* u. *Diphenylamin* wird untersucht. Hydrochinon ist swl. in Leinöl u. gibt keine verwertbaren Resultate. β -*Naphthol* u. *Diphenylamin* sind bei niedrigeren Temp. wirksamer als bei höheren. Bei gleichzeitiger Ggw. von Trockenmittel u. Oxydationsverzögerer wirken beide wahrscheinlich unabhängig voneinander. — Sichtbares u. ultraviolette *Licht* beschleunigen die Rk., die Beschleunigung ist der Lichtintensität nicht proportional. Nach **H. L. J. Bäckström** liegen Anhaltspunkte dafür vor, daß hier, wie in anderen von ihm untersuchten Fällen, die Zahl der pro Zeiteinheit umgesetzten Moleküle größer

ist als die der zugeführten Energiequanten. (Journ. Physical Chem. **30**. 1334—47. 1926. Princeton, Univ.) OSTERTAG.

James Moir, *Die chemische Ursache oder der Ursprung der Farbe*. Zusammenfassende Darst. der Theorie des Vf. (vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2338; C. **1926**. I. 946 u. frühere Arbeiten) über den Zusammenhang zwischen Farbe u. Molekulargeometrie. (Chem. News **133**. 132—35. 1926.) JOSEPHY.

Hawksworth Collins, *Die fundamentalen Konstanten der Natur*. Vf. bemüht sich, zu zeigen, daß die relativen Voll. der Elemente die fundamentalen Konstanten der Natur sind. (Chem. News **133**. 161—62. 1926.) JOSEPHY.

Hawksworth Collins, *Das Gesetz vom relativen Volumen*. Fortsetzung von Chem. News **132**. 325. (C. **1926**. II. 1609.) Weitere Anführung von Beispielen für das Gesetz. (Chem. News **133**. 17—20. 97—99. 143. 1926.) JOSEPHY.

W. Herz, *Zur Kenntnis gleicher Binnendrucke*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 323; C. **1926**. III. 2655.) Für 39 Stoffe stellt Vf. tabellar. die für die Binnendrucke von 1500 u. 800 at berechneten Temp. T_{1500} u. T_{800} , sowie die DD. d_{1500} u. d_{800} , bei denen die genannten Binnendrucke erreicht werden, zusammen. Weiterhin werden auch die Quotienten u. Differenzen der Temp. u. DD. gebildet. Es zeigt sich, daß bei ähnlich gebauten Verb. die Quotienten mit wachsendem Mol- bzw. At.-Gewicht regelmäßige Gänge liefern. Die Temperaturdifferenzen $T_{800} - T_{1500}$ steigen stets mit wachsendem Gewicht der stofflichen Einheit, während dagegen die Dichtedifferenzen steigende u. sinkende Tendenzen aufweisen. Auch die zu gleichen Binnendrucken gehörigen Temp. u. DD. selbst neigen bei ähnlichen Stoffen zu gleichmäßigem Steigen oder Fallen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **157**. 326—28. 1926.) ULMANN.

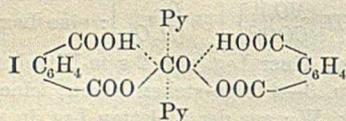
W. Herz, *Über den Troutonschen Quotienten*. (Vgl. vorst. Ref.) Für 30 Stoffe stellt Vf. tabellar. die Werte der molaren Verdampfungswärme $M L$ bei der übereinstimmenden Temp. T u. die Quotienten $M L : T$ bei $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{4}{5}$ u. $\frac{9}{10}$ der absol. gezählten krit. Temp. zusammen. Es zeigt sich, daß es vom Kp. aufwärts keine übereinstimmende Temp. gibt, bei der die TROUTONSche Regel irgend wesentlich besser zutrifft, als bei der Temp. des Kp. Die Abweichungen des Eg. u. des Propylalkohols vom Normalwert des TROUTONSchen Quotienten werden mit steigender übereinstimmender Temp. geringer; auf das Verh. des Methyl- u. Äthylalkohols gegenüber der TROUTONSchen Regel hat die Temp. kaum einen Einfluß. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **157**. 382—84. 1926. Breslau, Univ.) ULMANN.

P. Walden, *Die Molekulardurchmesser beim Siedepunkt*. Veranlaßt durch die Arbeit von MOKRUSCHIN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 273; C. **1926**. II. 689) teilt Vf. eine von ihm früher aufgestellte Formel zur Berechnung des Molekulardurchmessers ρ beim Kp. mit. $\rho = 0,885 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V}$ cm. Ein Vergleich der nach dieser Formel berechneten Werte mit denen von MOKRUSCHIN lehrt, daß letztere doppelt so groß ausfallen wie die nach obiger Formel, während diese in Übereinstimmung sind mit den von KUENEN (Handb. d. allgem. Chemie III. **1919**. 137) angegebenen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **157**. 41—44. 1926. Rostock, Univ.) JOSEPHY.

R. Ripan, *Beitrag zum Studium des Einflusses des Volumens der Anionen auf die Zahl der durch das Kation festgehaltenen Basenmolekeln*. (Vgl. Bulet. Societat da Stiinta din Cluj **2**. 225; C. **1925**. I. 2227.) Durch Einw. von Pyridin auf wss. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. in Ggw. von Benzoesäure, *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzoesäure, *o*-, *m*- u. *p*-Oxybenzoesäure, *o*-, *m*- u. *p*-Brombenzoesäure, Terephthalsäure, Phthalsäure u. Sulfanilsäure werden eine Reihe von Pyridinverb. der *Co*-Salze der Säuren hergestellt. Die isomeren Nitro- u. Brombenzoesäuren liefern Ammine von gleichem Typus — Diaquodiammine —, die sich jedoch durch Löslichkeit u. Farbe unterscheiden, bei *o*-, *m*- u. *p*-Oxybenzoesäure tritt dagegen eine verschiedene Zahl von Pyridinmolekeln ein. Einführung einer neuen Gruppe in die Molekel der organ. Säure bewirkt ebenfalls Änderung der Lös-

lichkeit u. Farbe der Pyridinverb. Die mit den Co-Salzen erhaltenen Ammine sind vom gleichen Typus wie die früher hergestellten Cu-Verb., aber leichter l. — $[C_6H_4(COO)_2]_2[CoPy_2]$: Zu einer Lsg. von 2 g Mg-Benzoat in 10—17 ccm W. u. etwas Pyridin eine sehr konz. wss. Lsg. von 2 g $Co(NO_3)_2$ mit geringem Pyridinüberschuß zusetzen, den dabei entstehenden hellrosa Nd. durch Zusatz von Pyridin in Lsg. bringen, das nach kurzer Zeit abgeschiedene amorphe rötliche Pulver abfiltrieren u. bei gewöhnlicher Temp. krystallisieren lassen; durchsichtige violette Krystalle, an der Luft beständig; l. in h. Pyridin u. in wss. oder alkoh. Pyridin; durch W. u. Säuren zers. — $[C_6H_4(NO_2)^1(COO)^1]_2 [Co \frac{Py_2}{(H_2O)_2}]$: Mischen einer Lsg. von 2 g o-Nitrobenzoesäure in 25 ccm W. + 20 ccm Pyridin mit einer Lsg. von 2 g $Co(NO_3)_2$ in 5 ccm W. + 2 ccm Pyridin bei gewöhnlicher Temp. u. einige Tage stehen lassen; rosa Krystalle, die an der Luft allmählich unter Abgabe von Pyridin trübe werden; in trockner Pyridinatmosphäre beständig; l. in Pyridin, wss. Pyridin u. wss. NH_3 , in k. W. unl., durch h. W. hydrolysiert. $[C_6H_4(NO_2)^1(COO)^1]_2 [CoPy_3]$: durch Erhitzen des vorigen mit Pyridin unter Luftabschluß; rote Krystalle, weniger beständig als das Diammin; unl. in A., Bzl., Chf. u. k. W., ll. in Pyridin; durch h. W. hydrolysiert. — $[C_6H_4(NO_2)^1(COO)^1]_2 [Co \frac{Py_3}{(H_2O)_2}]$: eine Lsg. von 2 g $Co(NO_3)_2$ in 50 ccm W. + 10 ccm Pyridin mit einer Lsg. von 2 g m-Nitrobenzoesäure in 50 ccm W. + 20 ccm Pyridin mischen u. 3—4 Tage stehen lassen; feine rosa Nadeln, an der Luft ziemlich beständig, wl. in k. W.; aus der violetten Lsg. in wenig h. Pyridin entsteht beim Abkühlen ein violettes, krystallines, sehr instabiles Pulver, aus der Lsg. in viel h. Pyridin krystallisiert das Diammin unverändert wieder aus. $[C_6H_4(NO_2)^1(COO)^1]_2 [Co \frac{Py_2}{(H_2O)_2}]$: Herst. analog, nur mit verdünnteren Lsgg. (2 g p-Nitrobenzoesäure in 100 ccm W. + 25 ccm Pyridin unter Erwärmen gel. u. 2 g $Co(NO_3)_2$ in 50 ccm W.); feine rosa Nadeln, trocken an der Luft ziemlich beständig, in k. W. unl., durch längeres Kochen mit W. oder Erhitzen der neutralen oder alkal. Lsg. mit Mineralsäuren oder Essigsäure. unter Abscheidung von p-Nitrobenzoesäure zers. Aus seiner Lsg. in wenig h. Pyridin scheidet sich beim Erkalten $[C_6H_4(NO_2)^1(COO)^1]_2 [CoPy_4]$ ab, rosa Krystalle, dunkler als die des Diammins, sehr unbeständig, wl. in k. W., l. in Pyridin, unl. in A., Ä., durch h. W. zers. — $[C_6H_4(OH)^1(COO)^1]_2 [Co \frac{Py_3}{H_2O}]$: 2,5 g m-Oxybenzoesäure werden in wss. Pyridin in der Hitze gel., nach dem Erkalten eine Lsg. von 2,5 g $Co(NO_3)_2$ in 20 ccm W. mit einigen Tropfen Pyridin zugesetzt u. ein etwa entstehender Nd. durch Zusatz von Pyridin gel.; nach 1—1½ Monaten schöne rote Krystalle; an der Luft sehr unbeständig, in trockner Pyridinatmosphäre beständig; wl. in k. W., sl. in reinem, wss. u. alkoh. Pyridin. — $[C_6H_4(OH)^1(COO)^1]_2 [Co \frac{Py_4}{(H_2O)_2}]$: ebenso, mit großem Pyridinüberschuß; rote Krystalle, etwas heller als die vorangehenden, an der Luft ziemlich beständig; ll. in Pyridin, die Lsg. wird beim Eindunsten viscos, ohne zu krystallisieren; in wss. oder alkoh. Pyridin weniger l., durch W. zers. — Mit o-Oxybenzoesäure ließen sich nur unreine Prodd. — anscheinend Tetraquodiammine — gewinnen. — $[C_6H_4(Br)^1(COO)^1]_2 [Co \frac{Py_2}{(H_2O)_2}]$: durch Eindunsten des klaren Gemisches der Lsgg. von 1,5 g $Co(NO_3)_2$ in 20 ccm W. mit einigen Tropfen Pyridin u. von 2 g o-Brombenzoesäure in 10—15 ccm A.-Pyridin (1:1) u. 150 ccm W.; nach 4 bis 6 Wochen bei gewöhnlicher Temp. rosa Krystalle, in W. wl., leichter l. in Pyridin. — $[C_6H_4(Br)^1(COO)^1]_2 [Co \frac{Py_2}{(H_2O)_2}]$: analog; rote, an der Luft beständige Krystalle, l. in reinem u. wss. Pyridin, unl. in W. u. A. — $[C_6H_4(Br)^1(COO)^1]_2 [Co \frac{Py_3}{(H_2O)_2}]$: 2 g p-Brombenzoesäure

werden in der Hitze in 15 ccm A.-Pyridin (1:1) gel., mit 100 ccm W. verd., zu der klaren sd. Lsg. eine Lsg. von 1,5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 20 ccm W. mit etwas überschüssigem Pyridin zugesetzt; beim Abkühlen violette Tafeln; an der Luft beständig, l. in Pyridin, unl. in k. u. h. W. u. k. A. — $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3]_2 [\text{Co} \text{Py}_2 (\text{H}_2\text{O})_4]$: Beim Vermischen einer Lsg. von 2 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 10 ccm W. mit der erkalteten Lsg. von 4 g Sulfanilsäure in 30 ccm sd. W. unter Zusatz der zur vollständigen Auflösung der Säure erforderlichen Menge Pyridin; rosa Krystalle, an der Luft ziemlich beständig; l. in wss. Pyridin, unl. in Pyridin, A., Aceton. — $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3]_2 [\text{Co} \text{Py}_3 (\text{H}_2\text{O})_3]$: krystallisiert beim Erkalten einer Lsg. des Diammins in einem h. Gemisch gleicher Teile Pyridin u. W.; rote Krystalle etwas dunkler wie die des Diammins, sonst ebenso. — $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3]_2 [\text{CoPy}_4]$: durch 15 Min. langes Kochen von 1,5 g des Diammins mit 30 ccm Pyridin; noch dunkler rosa, krystallines Pulver, verliert leicht Pyridin; zl. in W., in der Hitze hydrolysiert; l. in wss. Pyridin. — $[\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHCOO}]_2 [\text{CoPy}_3]$: Lsgg. von 2,5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 20 ccm W.



Komplexverb. (I). — Mit Phthalsäure ließen sich wegen der großen Löslichkeit des betreffenden Ammins, keine reinen Prodd. herstellen. (Bulet. Societat da Stiinte din Cluj 3. 60—81. 1926. Cluj, Univ.)

KRÜGER.

T. J. Webb, *Die freie Energie der Ionenhydratation und die Elektrostriktion des Lösungsmittels.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2589—2603. 1926. — C. 1926. II. 1924.)

JOSEPHY.

John Chipman, *Der Soret-Effekt.* Vf. untersucht den Soret-Effekt — der Konzentrationsgradient, der auftritt, wenn eine Lsg. auf einem Temp.-Gradienten gehalten wird — an einer großen Anzahl typ. Lsgg. u. zieht auch verdünntere Lsgg. in den Kreis seiner Unters. Die Temp.-Unterschiede an den beiden Enden eines zylindr. Gefäßes betragen jeweils 10°. Die Konz. wurden durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Der Soret-Koeffizient $d \ln m/dT$ kann nur empir. bestimmt werden, es läßt sich auch keine bestimmte Reihenfolge für die einzelnen Ionen angeben, der Effekt ist 0 in 0,1-n. Lsgg. von LiNO_3 u. NH_4Cl , als Maximalwert wurde $-1,2\%$ pro Grad in 0,1-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. gefunden. Die Unters. erstreckt sich auf Lsgg. verschiedener Konz. von CsCl , KCl , NaCl , LiCl , NH_4Cl , KBr , KJ , KNO_3 , LiNO_3 , KClO_3 , MgCl_2 , BaCl_2 , CdCl_2 , AgNO_3 , TiNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, K_2SO_4 , Ti_2SO_4 , MgSO_4 , CdSO_4 , CuSO_4 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, HBr , HJ , HNO_3 , H_2SO_4 , KOH , LiOH , NH_4OH , TlOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Harnstoff, Zucker, HCl . (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2577—89. 1926. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

H. Lee Ward, *Die Löslichkeitsbeziehungen des Naphthalins.* Vf. untersucht die Löslichkeit von Naphthalin in 11 verschiedenen Lösungsm. bei Temp. zwischen 0 u. 80°. Naphthalin bildet mit Chlorbenzol eine nahezu ideale Lsg., d. h. beim Auftragen des Logarithmus des gelösten Mol.-Anteils gegen das Reciproke der absol. Lösungstemp. erhält man eine gerade Linie mit der Steigung = molare Schmelzwärme: 4,58. Die übrigen Lösungsm. geben Kurven der von MORTIMER (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1416. 45. 633; C. 1923. I. 1385. II. 1586) beschriebenen, umgekehrten S-Form. Die Löslichkeiten wurden durch Beobachtung der Temp. ermittelt, bei der eine gewogene Menge Naphthalin in einer gewogenen Menge des Lösungsm.

eben gel. wird; der Fehler der Bestst. beträgt höchstens $0,2^\circ$. — *Essigsäure* polymerisiert sich in schm. Naphthalin zu Doppelmolekülen.

Versuche. *Naphthalin*, Gefrierpunkt $80,05-80,1^\circ$. — *Benzol*, Reinigung nach RICHARDS u. SHIPLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**: 1825; C. **1915**. I. 823), F. $5,5^\circ$. — *Toluol*, Kp. $110,8-110,9^\circ$ (korr.). — *Chlorbenzol*, Kp. $132,0 \pm 0,1^\circ$ (korr.). — *Methanol*, Kp. $64,7^\circ$ (korr.). — *Butylalkohol*, Kp. $117,6-117,8^\circ$ (korr.). — *Tetrachlorkohlenstoff*, Kp. $76,70-76,75^\circ$ (korr.). — *Anilin*, Kp. $184,0-184,1^\circ$. — *Nitrobenzol*, Kp. $210,7^\circ$ (korr.). — *Essigsäure*, F. $16,5^\circ$. — *Aceton*, Kp. $56,1^\circ$ (korr.). — *Hexan* aus Petroleum, Kp. $68,0-68,9^\circ$ (korr.), oder synthet. Prod., Kp. $68,8-68,9^\circ$. — Die umfangreichen Tabellen u. Kurven sind im Original einzusehen; die folgende Zusammenstellung enthält für jedes Lösungsm. niedrigste u. höchste gemessene Temp. u. Löslichkeiten.

	Benzol		Toluol		Chlorbenzol		Methanol	
Temp.	$1,1^\circ$	$70,3^\circ$	$8,2^\circ$	$67,4^\circ$	$4,2^\circ$	$62,6^\circ$	$0,8^\circ$	$74,3^\circ$
Moll. gel. Naphthalin }	0,1510	0,833	0,183	0,737	0,185	0,716	0,0107	0,820
	Butylalkohol		Tetrachlormethan		Anilin		Nitrobenzol	
Temp.	$11,7^\circ$	$76,0^\circ$	$0,4^\circ$	$72,4^\circ$	$0,6^\circ$	$74,4^\circ$	$2,9^\circ$	$71,8^\circ$
Moll. gel. Naphthalin }	0,0405	0,905	0,1195	0,858	0,0695	0,881	0,1612	0,852
	Essigsäure		Hexan		Aceton			
Temp.	$15,6^\circ$	$75,1^\circ$	$8,7^\circ$	$72,5^\circ$	$6,3^\circ$	$69,5^\circ$		
Moll. gel. Naphthalin	0,0437	0,818	0,0620	0,847	0,1266	0,805		

(Journ. Physical Chem. **30**: 1316—33. 1926. Washington, Univ.)

OSTERTAG.

Edward John Howard und **William Hamilton Patterson**, *Der Einfluß gelöster Salze auf die Mischbarkeitstemperatur der Systeme Äthylalkohol- oder Methylalkohol-Paraffine*. (Vgl. CARRINGTON, HICKSON u. PATTERSON, Journ. Chem. Soc. London **127**: 2544; C. **1926**. I. 1922.) Vff. bestimmen die durch Salze bewirkte Erhöhung e der Temp. gegenseitiger Mischbarkeit der Systeme *A*—*Paraffinöl* (Kp. $160-180^\circ$) u. *Methylalkohol-Hexan* (Kp. $68-69^\circ$) mit 50 Gewichtsproz. *A* bzw. Methylalkohol u. Mischbarkeitstemp. von $19,9$ bzw. $35,5^\circ$. Die krit. Gemische enthalten 13% *A*. (krit. Lösungstemp. $33,5$) bzw. 20% Methylalkohol (krit. Lösungstemp. $42,0$). Es wurden folgende Salze untersucht: *LiJ*, *NaJ*, *NH₄J*, *KJ*, *LiBr*, *NaBr*, *NH₄Br*, *LiNO₃*, *LiCl*, *NaCl*, *Na-Acetat*, *FeCl₂*, *FeCl₃*, *CoCl₂*, *NiCl₂*, *CaCl₂*, *MgCl₂*, *ZnCl₂*, *CdCl₂*, *CdBr₂*, *CdJ₂*, *Cd(NO₃)₂*, *CuCl₂*, *HgCl₂*, *HgBr₂*, *HgJ₂*, *Hg(CN)₂*, *Ca-Butyrat*, *Ca-iso-Butyrat*, ferner *W*. Die Wrkg. der Ionen fällt im 1. System in der Reihenfolge $J > Br > NO_3 > Cl > Butyrat > iso-Butyrat$; $Li > Na > NH_4 > K > Ca > Co = Ni > Fe'' > Mg > Zn = Cd > Cu > Hg''$, im 2. System in der Reihenfolge $Cl > J > Br > NO_3$; $Li > Na = K = NH_4 > Mg = Ca > Fe'' = Co = Ni > Cd > Cu > Zn > Hg''$. Im 2. System sind ein- u. zweiwertige Ionen fast gleich wirksam. Der Einfluß der Anionen ist durchweg größer als derjenige der Kationen. Wird $\log e$ gegen $\log C$ (Grammol Salz auf 1000 g Alkohol + Salz) aufgetragen, so erhält man keine vollkommenen Geraden. Infolge Assoziation anormal verhalten sich die Halogenide von Zn, Cd, Hg, $Hg(CN)_2$ u. W. Die schwach negativen Werte für HgJ_2 u. die sehr niedrigen positiven Werte für $HgBr_2$ beruhen, abgesehen von Assoziation, darauf, daß diese Salze in Paraffinöl bzw. Hexan l. sind. Die $\log e - \log C$ -Kurve hat für Na-Acetat einen Wendepunkt bei $C = 0,10$, was auf Alkohololyse hinweist. (Journ. Chem. Soc. London **1926**: 2787 bis 791.)

KRÜGER.

John Edward Howard und **William Hamilton Patterson**, *Prüfung der Mischbarkeit verdünnter Lösungen der Hexahydrate des Chromchlorids*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird der Einfluß des violetten u. grünen Chromchloridhexahydrats auf die krit.

Lösungstemp. folgender Systeme untersucht: *W.* — 26% *Buttersäure* (krit. Lösungstemp. $-1,2$ bis $+1,05^{\circ}$); *W.* — 30% *iso-Buttersäure* (krit. Lösungstemp. $17,50$ — $17,95^{\circ}$); *W.* — 36,1% *Phenol* (krit. Lösungstemp. $66,0^{\circ}$); *A.* — 50% *Paraffinöl* (Kp. 160 — 180°) (Temp. gegenseitiger Mischbarkeit $20,0^{\circ}$). Das violette Salz erhöht die krit. Lösungstemp. im System *W.*-Buttersäure in verdünnteren Lsgg. fast doppelt so stark wie das grüne; die *e*-Werte für $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ liegen zwischen denjenigen der Chloride, näher dem grünen. Das System *W.*-*iso-Buttersäure* gibt die gleichen Resultate wie das System *W.*-Buttersäure. Der Übergang der violetten in die grüne Form ist unterhalb 40° sehr langsam, der Übergang grün-violett schon bei gewöhnlicher Temp. merklich. Gleichgewicht wird prakt. in 2 Stdn. bei 40° , 3 Stdn. bei 35° u. 24—72 Stdn. bei 25° erreicht. Im Gleichgewicht liegt die *e*-C-Kurve in den verdünnteren Lsgg., fast unabhängig von der Temp., etwa in der Mitte zwischen der grünen u. violetten, bei höheren Konz. u. Temp. viel näher der grünen Kurve. Im System *A.*-Paraffinöl liegt bis $e = 20^{\circ}$ die *e*-C-Kurve des violetten Salzes unterhalb derjenigen des grünen, nahe bei der Kurve von $FeCl_3$. Die Ergebnisse bestätigen die WERNERSche Theorie u. widersprechen der Annahme BRITTONS (Journ. Chem. Soc. London 127. 2120; C. 1926. I. 735), daß die grünen Lsgg. kolloide bas. Aggregate enthalten. Der Einfluß von Kolloiden auf die krit. Lösungstemp. ist sehr gering. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2791—96. London, Univ.) KRÜGER.

Samuel Glasstone, Denys W. Dimond und Edward C. Jones, Löslichkeits-einflüsse. II. Die Wirkung verschiedener Salze auf die Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser. (Vgl. GLASSTONE u. POUND, Journ. Chem. Soc. London 127. 2660; C. 1926. I. 1922.) Vff. bestimmen bei 25° die Löslichkeit von Äthylacetat in *W.* bei Ggw. von $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, NH_4NO_3 , NH_4 -Acetat, K_2CrO_4 , $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, KNO_3 , $BaCl_2$, $CuCl_2$, $NiSO_4$, K_2SO_4 , NH_4 -Oxalat, $MgSO_4$, Na_2SO_4 , $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, $KClO_3$ u. *KF* u. berechnen die Hydratationszahlen *n* pro Äquivalent für verschiedene Ionen bei unendlicher Verd., die ein Maß für die aussalzende Wrkg. der Ionen darstellen. *n* fällt in der Reihenfolge $Li > Na > K > Rb > Cs$, steigt im allgemeinen mit der Valenz u. mit abnehmender Ionengröße. Für J' u. NO_3' ist *n* verschwindend klein. Die Hydratationszahlen u. das Aussalzungsvermögen hängen von der Intensität des die Ionen umgebenden elektrostat. Feldes ab; das anormale Verh. der Nitrate, die bisweilen die Löslichkeit neutraler Stoffe in *W.* erhöhen, u. a. zeigt jedoch, daß daneben noch andere Faktoren — vielleicht die Abhanne der DE. des *W.* bei Elektrolytzusatz — eine Rolle spielen. Das Aussalzungsvermögen von Na_2SO_4 in $7,5\%$ ig. Lsg. scheint unterhalb u. oberhalb der Übergangstemp. gleich zu sein. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2935—39.) KRÜGER.

Samuel Glasstone, Denys W. Dimond und Edgar R. Harris, Löslichkeits-einflüsse. III. Die aussalzende Wirkung von Gemischen auf wäßrige Lösungen von Äthylacetat. (Vgl. vorst. Ref.) Der Einfluß folgender Gemische auf die Löslichkeit von Äthylacetat in *W.* wird bei 25° untersucht: *Glucose* + *Saccharose*, *Fructose* + *Saccharose*, *Saccharose* + *NaCl*, $NaCl$ + KCl , $NaCl$ + NH_4Cl , KCl + NH_4Cl , $LiCl$ + $NaCl$, $BaCl_2$ + $NaCl$, KCl + $CuCl_2$, $NaNO_3$ + KNO_3 , $Pb(NO_3)_2$ + $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ + KNO_3 , $Pb(NO_3)_2$ + $Ba(NO_3)_2$. Das Aussalzungsvermögen der Gemische ist im allgemeinen annähernd gleich der Summe der Aussalzungsvermögen der Komponenten, wenn der elektr. Wechselwrkg. der Ionen Rechnung getragen wird. Erhebliche Abweichungen treten bei KNO_3 + $NaNO_3$ auf. Die aussalzende Wrkg. ist zur Erkenkung der Bldg. komplexer Ionen nicht geeignet. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2939 bis 2943. Exeter, Univ.) KRÜGER.

Francis J. Norton und John Johnston, Eine Methode zur Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks gewisser hydratisierter Salze. Aus theoret. Erwägungen folgt, daß bei der Messung des Gleichgewichtsdrucks in dem System S_2 - S_1 -*V*, worin S_2 u. S_1 entsprechende Salzhydrate darstellen u. *V* H_2O ist, dasselbe durch das System S_2 - S_1 -*L'*-*V*

ersetzt werden kann. L' bedeutet die an S_1 u. S_2 gesätt. Lsg., welche einen dritten Stoff enthält, der die Umwandlungstemp. $S_2 \rightleftharpoons S_1$ auf die gewünschte Temp. herabsetzt. Die Ergebnisse sind dann unabhängig von dem zugefügten Stoff, gerade als ob nur die beiden festen Phasen S_1 u. S_2 vorhanden wären. Diese Ableitungen wurden an dem System $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ unter Zugabe von NaCl , NaNO_3 u. H_2SO_4 geprüft. Der Gleichgewichtsdruck dieses Systems in mm berechnet sich bis herab auf 0° nach der Gleichung $\log p = -2710/T + 10,370$. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 12. 467—76. 1926.)

ENSZLIN.

Francis J. Norton und John Johnston, *Die Umwandlungstemperatur und die Löslichkeit des Natriumsulfats in Gegenwart von Natriumchlorid oder Natriumbromid*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Herabsetzung der Umwandlungstemp. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ durch NaCl , NaBr u. andere Salze wird quantitativ verfolgt u. zugleich die Löslichkeit des Na_2SO_4 untersucht. Die Angaben beziehen sich auf Mol. pro 1000 g H_2O . t ist die Umwandlungstemp.

t	NaCl	Na_2SO_4	t	NaBr	Na_2SO_4
32,38	0	3,56	31,97	0,242	3,30
30,00	1,41	2,57	30,77	0,930	2,75
29,02	1,80	2,38	29,86	1,43	2,40
25,90	3,09	1,63	28,80	1,90	2,06
25,00	3,42	1,47	26,70	2,83	1,51
23,48	3,92	1,31	25,56	3,24	1,34
22,56	4,24	1,23	24,02	3,75	1,09
21,68	4,46	1,11	22,26	4,29	0,912
21,00	4,72	1,00	20,78	4,68	0,764
18,41	5,38	0,816	18,10	5,32	0,623
17,98	5,51	0,788	16,39	5,71	0,575

Auch andere Salze bewirken eine starke Herabsetzung der Umwandlungstemp. Am stärksten wirkt H_2SO_4 u. Na-Phthalat . Stärker als das NaBr wirkt noch NaJ u. Glucose . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 12. 477—83. 1926. New Haven [Conn.], Yale Univ.)

ENSZLIN.

Heinrich Remy, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Kontaktsubstanzen*. IV. (III. vgl. REMY u. GÖNNINGER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 283; C. 1926. I. 1500.) Unter Zugrundelegung der BODENSTEINschen Theorie der heterogenen Katalyse u. der von K. A. HOFMANN vertretenen Vorstellungen über die Bedingungen der Aktivierung entwickelt Vf. Anschauungen über den Zusammenhang zwischen katalyt. Wirksamkeit u. der chem. Natur eines Katalysators, welche eine einfache Beziehung zwischen der katalyt. Fähigkeit eines Metalles u. der Affinität desselben zum O_2 u. zum H_2 -Lösungsvermögen desselben ergeben. Einer

Steigendes Lösungsvermögen für H_2								
Ru	Os	Pt	Rh	Co	Fe	Ni	Ir	Pd
Pt	Pd	Ir	Os	Ru	Rh	Ni	Co	Fe
Steigende Affinität zum O_2								

tabellar. Zusammenstellung der Metalle der 8. Gruppe des period. Systems ist zu entnehmen, daß jedesmal, wenn ein Metall in der ersten Reihe an früherer Stelle steht als in der zweiten, es bei H_2 -Vorbeladung wirksamer ist als bei O_2 -Vorbeladung. Steht es in der zweiten Reihe an früherer Stelle als in der ersten, so ist es bei O_2 -Vorbeladung wirksamer als bei H_2 -Vorbeladung. — Alle Metalle mit großen Bildungswärmen der Oxyde weisen eine verhältnismäßig schlechte katalyt. Wirksamkeit auf. — Die Vorausbestimmung der katalyt. Wirksamkeit von Legierungen erscheint nicht aussichtslos, wenn sie auch wegen der unzureichenden Kenntnis der für diese in An-

schlag zu bringenden O_2 - u. H_2 -Affinitäten zum Teil noch unsicher ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 157. 329—38. 1926. Hamburg, Univ.)

ULMANN.

Harry Medforth Dawson und **Norman Cecil Dean**, *Säure- und Salzwirkungen bei katalytischen Reaktionen*. II. Die minimalen Reaktionsgeschwindigkeiten für Säure-Salzgemische. (I. vgl. DAWSON u. CARTER, S. 560.) Für die minimale Geschwindigkeit v_i katalyt. Rkk. bei Ggw. von Essigsäure-Na-Acetat oder ähnlichen Gemischen mit konstanter Säurekonz. C u. variabler Salzkonz. wird der Ausdruck $v_i = 2\sqrt{(k_h - k_m)k_a K C + k_m C(k_h, k_a, k_m)}$ = katalyt. Koeffizienten des H-Ions, des Säureanions, u. der undissoziierten Säuremolekeln K = Dissoziationskonstante) abgeleitet; v_i entspricht $[H^+]_i = \sqrt{k_a K C / (k_h - k_m)}$. Die pH (pH_i) der Mischung minimaler Reaktionsgeschwindigkeit ist das arithmet. Mittel der pH -Werte je zweier Lsgg., für die die Reaktionsgeschwindigkeit gleich ist. Für solche „katalyt. äquivalenten“, Lsgg. ist das Prod. der $[H^+]$ konstant = $[H^+]_i^2$. Bestst. der Anfangsgeschwindigkeit der Rk. zwischen J_2 u. Aceton bei 25° in Ggw. von 0,05-n. Essigsäure u. Na-Acetat bestätigen die entwickelten Gleichungen u. lassen schließen, daß Na-Acetat vollständig dissoziiert ist u. daß die Aktivität eines Katalysators seiner Konz. proportional ist u. mit seiner thermodynam. Aktivität in keinem sichtbaren Zusammenhang steht. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2872—78. Leeds, Univ.)

KRÜGER.

Harushige Inoue, *Über die katalytische Wirkung japanischer saurer Erde*. IV. Wirkung auf Cyclohexanol und seine Derivate. (III. vgl. S. 9.) Cyclohexanol wurde mit Luft oder CO_2 bei 200° u. 330° über japan. saure Erde geleitet. Das Rk.-Prod. bestand aus einer öligen u. wss. Schicht. Erstere wurde nach Trocknen fraktioniert. Bei 200° entsteht hauptsächlich Cyclohexen, bei 330° dagegen Methylcyclopentan. Letzteres bildet sich aus Cyclohexen als Zwischenprod., wie ein besonderer Vers. mit diesem bei 330° zeigte, während Cyclohexan unter gleichen Bedingungen fast unverändert bleibt. — Analog liefert *o*-Methylcyclohexanol bei 250° hauptsächlich Methylcyclohexene. Das bei 350° erhaltene Rk.-Prod. wurde zur Trennung gesätt. u. ungesätt. Substanzen mit konz. H_2SO_4 behandelt. Aus den gesätt. Anteilen wurden Dimethylcyclopentan u. Methylcyclohexan isoliert. Letzteres verdankt seine Bldg. wahrscheinlich der Kontaktwrkg. der konz. H_2SO_4 auf Methylcyclohexen, welche Umwandlung von MAQUENNE tatsächlich festgestellt worden ist. Wurde das bei 350° erhaltene Rk.-Prod. nicht mit H_2SO_4 behandelt, so enthielt es ca. 20% Dimethylcyclopentan u. 40% Methylcyclohexen. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 219—26. 1926. Tokio, Imp. Industr. Lab.)

LINDENBAUM.

Orland M. Reiff, *Ein Beitrag zur negativen Katalyse bei der Oxydation des Benzaldehyds*. Vf. studierte die Oxydation des Benzaldehyds im dunklen Raum beim Licht einer roten Lampe, da die Rk. nicht nur durch Licht kurzer Wellenlänge katalyt. beeinflusst wird. Der im Vakuum frisch dest. Aldehyd wurde unter Stickstoff aufbewahrt. Die Verss. wurden in Quarz-, Pyrex- u. weichem Glas, sowie in paraffinierten Gefäßen vorgenommen, in die der Aldehyd direkt dest. oder mittels einer Pipette eingefüllt wurde. Die Thermostattemp. betrug 25°. Die Rk.-Geschwindigkeit beobachtete Vf. durch Messen des absorbierten Sauerstoffs, der in Gasbüretten bei Atmosphärendruck über Hg stand. Die Verss. wurden sowohl mit ruhendem, als geschütteltem Aldehyd vorgenommen. Es ergab sich, daß der Oxydationsgrad des Benzaldehyds, der unter Sauerstoffatmosphäre steht, vom Diffusionsgrad des Sauerstoffs zur akt. Oberfläche der Gefäßwand abhängig ist. Der wahre Rk.-Grad kann nur durch Schütteln oder Rühren der Lsg. erreicht werden. Die B. einer akt. Oberfläche durch Adsorption einer polaren Wasserhaut auf der Gefäßwand ist der Hauptfaktor bei der Oxydation des Benzaldehyds. Möglichster Ausschluß des Wasserdampfes läßt die Oxydation prakt. auf Null absinken. Die Oxydation des Benzaldehyds scheint eine selbsthemmende Rk. zu sein. Das anormale Absinken der Neigung der Kurve des Oxydations-

grades mag durch eine vergiftende Wrkg. von Kondensations- u. Oxydationsprodd. des Benzaldehyds auf die adsorbierte polare Wasserhaut verursacht sein. So verhindert eine Sättigung des Benzaldehyds mit HCl weitere Oxydation, was wahrscheinlich teilweise durch dessen große Kondensationswrkg. aber hauptsächlich durch seine starke Affinität zu Wasserdampf verursacht ist. Wird Benzaldehyd in Paraffingefäßen oxydiert, so ist der Oxydationsgrad zunächst groß; wird aber der Aldehyd ausgegossen u. der Vers. im gleichen Gefäß mit einer neuen Probe wiederholt, so wird ein Geschwindigkeitsgrad erhalten, der nahezu gleich Null ist. In Glasgefäßen ist dies nicht der Fall. Es scheint somit, daß der negative Katalysator stärker am Paraffin adhäriert. Steht schließlich Benzaldehyd in einer offenen Flasche, so ist der Oxydationsgrad zunächst groß. In ca. 1 Stde. scheiden sich Krystalle von *Benzoessäure* ab. Bei mehrmonatigem weiteren Stehen wird aber keine vollständige Oxydation erreicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2893—99. 1926. Baltimore, Maryland, Univ.) KIND.

Frank Clowes und **J. Bernard Coleman**, *Elementary practical chemistry*. Part. 2, Analytical chemistry, qualitative and quantitative. Rev. ed. London: Churchill 1926. (294 S.) 8°.

G. C. Donington, *A class-book of chemistry*. Parts 2 and 3. London: Macmillan 1926. (150 S.) 12°.

Erick Rideal und **Hugh S. Taylor**, *Catalysis in theory and practice*. 2nd ed., rev. London: Macmillan 1926. 8°.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

F. H. Loring, *Über die Synthese von Elementen*. (Vgl. Chem. News 132. 311; C. 1926. II. 1612.) Vf. nimmt das Röntgenspektrum eines Gemisches von Rb, Te, Ni, Ca, Mo, Kaliumphosphat u. Mangansulfat, die alle einen hohen Reinheitsgrad besitzen haben sollen (mit Zn als einziger möglicher Verunreinigung), auf. Außer den zu erwartenden Linien wurden noch andere gefunden, die scheinbar als die folgenden Linien zu identifizieren waren: 75 L_{α_1} ; Pt $L_{\alpha_1}\lambda$; Ru $K_{\alpha_1 \alpha_2}$; Ru K_{β_1} ; Yb L_{α_1} ; sehr schwach K_{α_1} u. K_{β_1} 2. Ordnung von J. Die Linien vom Te waren ebenfalls nur sehr schwach. Die geringe Intensität der Te- u. J-Linien wird auf die Flüchtigkeit der Te-Verbb. u. des J zurückgeführt. Vf. glaubt, daß Elemente aus anderen Elementen in der Röntgenröhre gebildet werden können. Die Ordnungszahl des gebildeten Elementes muß stets um 4 kleiner sein als die Summe der Ordnungszahlen der Elemente, aus denen es sich gebildet haben soll. Element 75 aus Rb u. Mo, Yb aus verschiedenen Rb Isotopen, Ru entweder aus Ni u. Ca oder aus Mo + 6H, J aus Rb + Ca, Pt aus Te u. Zn. Durch Addition der At.-Geww. der einzelnen Isotopen der Komponenten werden die Isotopengewichte des gebildeten Elementes erhalten. (Chem. News 133. 356—58. 387—88. 1926.)

JOSEPHY.

Hideki Hirata, *Über das System von Bahnebenen im Innern eines Atoms und über die O-Triplets der X-Strahlenspektren, die zur L-Serie gehören*. Theoretisch. (Memoirs Coll. Science. Imp. Univ. Kyoto Serie A. 10. 35—55. 1926.)

STEINER.

Hawksworth Collins, *Die Struktur von Bor*. Aus At.-Geww., D.D., relativen Voll. u. Bildungswärmen berechnet Vf. die atomare Zus. von B zu Li + H + H₃. (Chem. News 133. 321—23. 1926.)

JOSEPHY.

Hawksworth Collins, *Die Struktur von Natrium*. Aus relativen Voll., Bildungswärmen u. magnet. Rotation berechnet Vf. die atomare Zus. von Na zu BC. (Chem. News 133. 401—05. 1926.)

JOSEPHY.

Hawksworth Collins, *Die Struktur von Aluminium*. Aus relativen Voll., D.D. u. Bildungswärmen berechnet Vf. die atomare Zus. von Al zu Na + H + H₃. (Chem. News 133. 257—62. 1926.)

JOSEPHY.

J. J. Weigle, *Über die Gitterenergie und die Ablösarbeit von Elektronen bei Calcium*. Unter der Annahme, daß das Elektronengitter im Ca-Metall dem Ionengitter im CaF₂ analog aufgebaut ist, wird für die Gitterenergie des Ca $U = 404$ Cal/Mol. gefunden,

in annähernder Übereinstimmung mit dem aus der Sublimationswärme u. der Ionisierungsspannung berechneten Wert. Die Austrittsarbeit der Elektronen ergibt sich zu 2,17 V, was mit der aus Messungen an den Thermoionenströmen bekannten Austrittsarbeit ziemlich übereinstimmt. (Ztschr. f. Physik **40**. 539—44. 1926. Pittsburgh, Univ.) KRÜGER.

J. D. Bernal, *Über die Interpretation von Röntgenstrahlen-Einkristall-Rotationsphotogrammen*. Es wird zusammenfassend die Technik der Auswertung von Rotationsaufnahmen nach SCHIEBOLD, RINNE u. POLANYI geschildert. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **113**. 117—60. 1926.) LESZYNSKI.

H. Mark, *Über die röntgenographische Ermittlung der Struktur organischer besonders hochmolekularer Substanzen*. Vortrag, Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte. Der allgemeine Gang der röntgenograph. Strukturanalyse wird eingehend beschrieben mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse, die sich bei der Unters. hochmolekularer Stoffe, z. B. native Cellulose, Seidenfibroin, Kautschuk ergeben. Wenn hier auch nichts Quantitatives ermittelt wird, so ergibt sich doch mit beträchtlicher Sicherheit, daß die Elementarkörper dieser Stoffe verhältnismäßig klein sind; bei Cellulose höchstens 8—12 Hexoseresste, beim Kautschuk höchstens eine ähnliche Zahl C_5H_8 -Gruppen. Andererseits zeigen dieselben Substanzen im gel. Zustand Eigg., die das Vorhandensein kleiner abgeschlossener Atomgruppen nicht zulassen. Es ist daraus zu schließen, daß die Lösungsvorgänge das Krystallgitter nicht in die Mikrobausteine zerlegen, sondern daß der ganze Krystallit sich gewissen Einww. gegenüber wie eine geschlossene Gruppe verhält. — Die Krystallite von Cellulose u. Kautschuk sind von derselben Größenordnung. Bei Annahme würfelförmiger Gestalt ergibt sich eine Kantenlänge von etwa 100 Å, Volumen etwa 10^6 Å³; die Krystallite enthalten etwa 1000 Elementarkörper. Die Mikrobausteine der Krystallite werden durch Kräfte zusammengehalten, die den Charakter chem. Kräfte besitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2982—3000. 1926.) OSTERTAG.

J. A. Prins, *Untersuchung von Fettsäurekrystallen mit Röntgenstrahlen*. (Physica **6**. 305—13. 1926. — C. **1926**. II. 1366.) K. WOLF.

William Augustus Caspari, *Die Krystallstruktur des Hydrochinons*. I. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **1926**. 573; C. **1926**. II. 332.) Goniometr. u. röntgenograph. Unters. ergibt, daß Hydrochinon trigonal-rhomboedr., Raumgruppe C_{13i}^1 kristallisiert. Dimensionen der Elementarzelle mit 18 Moll. Chinon: $a = 22,08$ Å; $c = 5,62$ Å. Die Gittereinheiten bestehen wahrscheinlich nicht aus Einzelmolekeln, sondern aus Gruppen von je 3. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 2944—48. Davy Faraday Lab.) KRÜGER.

M. Bronstein, *Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung*. II. Zugleich Antwort auf die Bemerkung von Kudar. (I. vgl. Ztschr. f. Physik **35**. 863; C. **1926**. I. 2648.) Es wird gezeigt, daß im Gegensatz zur Ansicht von KUDAR (Ztschr. f. Physik **37**. 861 [1926]) die abgeleiteten Bewegungsgleichungen des Elektrons der Kovarianzforderung der Relativitätstheorie nicht widersprechen. (Ztschr. f. Physik **39**. 901—07. 1926. Leningrad.) LESZYNSKI.

F. Ehrenhaft, *Das Ergebnis der Untersuchungen über die Beweglichkeit kleiner Kugeln im Gase und deren elektrische Ladungen*. (Vgl. EHRENHAF u. WASSER, Ztschr. f. Physik **37**. 820; C. **1926**. II. 1613.) Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse der empir. Bestst. der Beweglichkeiten fl. u. fester Probekörper mit Radien bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ cm herab ergibt, daß ausnahmslos das einheitliche, von den Bewegungsvorgängen großer Kugeln im Gase bekannte Widerstandsgesetz gültig ist. Die maßgebenden Konstanten in den für die verschiedenen Substanzen gefundenen Widerstandsgesetzen sind untereinander nahezu gleich. Weiter folgt, daß die Voraussetzung der Kugelgestalt u. der n. D. für die Größenbest. der Probekörper streng

erfüllt ist. Die Ladungen der Probekörper sind vielfach kleiner als das elektr. Elementarquantum u. können bis zur Hälfte dieses Wertes direkt gemessen werden. (Ztschr. f. Physik **39**. 603—06. 1926. Wien, Univ.) KRÜGER.

Heinrich Trebitsch, *Die Beweglichkeit von festen Kugeln der Radiengrößen bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm und deren elektrische Ladungen*. An Hand unveröffentlichter Messungsergebnisse von MATTAUCH aus dem Jahre 1925 an Se-Partikeln wird die Existenz eines allen Partikeln gemeinsamen Widerstandsgesetzes u. die Einheitlichkeit der D. der Probekörper nachgewiesen. Von 31 Se-Teilchen weisen 7 Ladungswerte auf, die das elektr. Elementarquantum um 21—46% unterschreiten. Die Probekörper besitzen n. D. u. kugelförmige Gestalt. Auswertung der unveröffentlichten Daten von EHRENHAFT-KONSTANTINOWSKY aus dem Jahre 1919 führt zu analogen Resultaten. Aus mathemat. Gründen ist es nicht zulässig, nach MATTAUCH (Ztschr. f. Physik **37**. 803; C. 1926. II. 1612) aus dem Charakter der Schar der u - l -Kurven (u = Ladung \times Beweglichkeit, l = mittlere freie Weglänge) auf die Existenz elektr. Quanten zu schließen. (Ztschr. f. Physik **39**. 607—22. 1926. Wien, Univ.) KRÜGER.

Max Reiss, *Die Beweglichkeit von Tröpfchen hoher Dichte der Radiengrößen bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm und deren elektrische Ladungen*. Messungen an Tröpfchen einer gesätt. wss. Lsg. von BaHgJ₄ (D. 3,501) in N₂ von verschiedenem Druck mit Radien bis zu $1,13 \cdot 10^{-5}$ cm herab ergaben das n. Widerstandsgesetz. Die mit diesem Gesetz berechneten Ladungen der Probekörper liegen zwischen 4,7 u. $3,3 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einheiten. Da auch die Probekörper mit Ladungen, die kleiner sind als das elektr. Elementarquantum, das n. Widerstandsgesetz erfüllen, so reicht die Annahme anormaler D. oder angebliche Abweichungen von der Kugelgestalt zur Erklärung der Ladungsunterschreitungen nicht aus. (Ztschr. f. Physik **39**. 623—30. 1926.) KRÜGER.

Max Reiss, *Bemerkungen zu der Arbeit von J. Mattauch: „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen“*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Behauptung von MATTAUCH (Ztschr. f. Physik **37**. 803; C. 1926. II. 1612), daß jeder Probekörper mit anderer Ladung als der des Elektrons sich durch einen Schnitt in der Schar der u - l -Kurven (u = Ladung \times Beweglichkeit, l = mittlere freie Weglänge) ausdrücken muß, ist unrichtig, Schnitte im 1. Quadranten sind bei kleiner Variation der Ladungen unwahrscheinlich u. unmöglich, wenn gewisse analyt. Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Die von MATTAUCH gezogenen Schlüsse sind damit ebenfalls hinfällig. (Ztschr. f. Physik **39**. 631—35. 1926. Wien, Univ.) KRÜGER.

J. Mattauch, *Antwort auf die Bemerkungen Herrn Ehrenhafts zu meiner Arbeit: „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen“*. (Vgl. EHRENHAFT, Ztschr. f. Physik **37**. 816; C. 1926. II. 1613.) Vf. weist die von EHRENHAFT an seiner Arbeit (Ztschr. f. Physik **37**. 803; C. 1926. II. 1612) geübte Kritik zurück. (Ztschr. f. Physik **40**. 551—56. 1926. Pasadena [Cal.], California Inst. of Techn.) KRÜGER.

R. Seeliger, *Über die Temperatur des Gases in Entladungsröhren*. Nach Versuchen mit **H. Strehler**. Es wird experimentell zu entscheiden versucht, wie weit die Temp. des Gases in Entladungsröhren mit eingeführten Thermoelementen meßbar ist. Es wurde die Temp.-Verteilung über den Querschnitt einer in einem zylindr. Rohr erzeugten ungeschichteten Säule mit verschiebbaren Thermoelementen bestimmt. Das ganze Entladungsrohr wurde als Gasthermometer konstanten Volumens benutzt, u. aus der Drucksteigerung wurde die mittlere Gastemp. bestimmt. Zur Druckmessung wurde ein Plattenmanometer benutzt, dessen druckempfindlicher Teil aus einer in einer Metallbüchse eingespannten dünnen Glimmerplatte mit darauf befestigtem kleinem Spiegel bestand. Die Empfindlichkeit des mit einem McLeod geeichten Instruments betrug $\frac{1}{100}$ mm Hg. In Edelgasen stimmen innerhalb $\pm 5\%$ die mit den Thermoelementen u. die manometr. bestimmten Temp. überein, so daß bei Scheitelttemp. von 30—80° eine Temp.-Best. mit einer Genauigkeit von 1° möglich ist. In H₂ sind systemat. Abweichungen vorhanden, die als Folgeerscheinungen einer teil-

weisen Dissoziation erklärt werden können. (Physikal. Ztschr. **27**. 732—33. 1926. Greifswald.)

LESZYNSKI.

V. Pawlow und **A. Leipunsky**, *Kritische Potentiale der Dämpfe von Mercurihalogeniden*. Mit Hilfe der Kombination der Methoden von LENARD u. von FRANCK u. HERTZ u. der von PAWLOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**. 369 [1926]) erhalten Vff. folgende krit. Potentiale für $HgCl_2$ 1,6, 2,7, 3,9 u. 6,6 V, für $HgBr_2$ 1,5, 2,9, 6,6 u. 8,9 V, für HgJ_2 1,4, 2,7, 6,2 u. 7,8 V, für *Jod* 1,2, 2,3, 3,8, 5,1 u. 7,5 V. (Nature **118**. 843. 1926. Leningrad, Physikal. u. Techn. Lab.)

JOSEPHY.

Fritz Kirchner, *Eine neue Methode zur Erzeugung einer Leuchtentladung in Gasen bei sehr niedrigen Drucken*. (Vgl. GILL u. DONALDSON, Philos. Magazine [7] **2**. 129; C. **1926**. II. 1239.) Vff. weist auf seine vorher (Ann. der Physik [4] **77**. 287 [1925]) erschienene Arbeit hin, die denselben Gegenstand behandelt wie die der obigen Vff. u. reklamiert für seine Methode eine größere Genauigkeit. — In einem gleichfalls in Briefform gehaltenen Zusatz der Vff. werden die Genauigkeitsgrenzen der von ihnen angewandten Methode kurz diskutiert. (Philos. Magazine [7] **2**. 741—42. 1926. München.)

KYROPOULOS.

J. J. Thomson, *Beim Elektrizitätsdurchgang durch Gase erzeugte Strahlung*. Vff. beschreibt eine Anzahl von Verss. zu Erzeugung u. Nachweis von Strahlung, die beim Elektrizitätsdurchgang durch Gase entsteht. Die Strahlung entsteht sowohl unter dem Einfluß der Kanalstrahlen, als auch der Kathodenstrahlen. Beide wurden getrennt beobachtet. Zum Nachweis diente eine der Strahlung ausgesetzte Metallplatte, die bei Bestrahlung Photoelektronen emittierte u. gegen die Ionen elektrost. oder mechan. durch ein Celluloidfenster abgeschirmt war. Untersucht wurde in *H*, *O*, *He* u. *Ar* bei verschiedenen Drucken. Die Strahlung ist nicht homogen, ihre Frequenz größtenteils von der Größenordnung der Ionisations- u. Resonanzstrahlung. Eine bequeme Quelle zur Erzeugung der Strahlung bietet auch die elektrodenlose Ringentladung, die sich auch zur Demonstration eignet. (Philos. Magazine [7] **2**. 674—701. 1926.)

KYROPOULOS.

K. F. Bonhoeffer und **G. Kaminsky**, *Über das Nachleuchten von aktivem Stickstoff*. Die Verss. der Vff. zeigen, daß reiner N_2 nicht nachleuchtet u. daß an Stelle von O_2 auch kleine Mengen H_2S u. CH_4 das Nachleuchten hervorrufen können. An dem eigentlichen Anregungsprozeß haben die Verunreinigungen keinen Anteil. Die Photometrierung des Nachleuchtens von strömendem akt. N_2 deutet auf eine bimolekulare Ausstrahlungsreakt., die in dem Nachleuchten die Wrkg. einer Atomrekombination sehen läßt. Es wird experimentell bewiesen, daß die Anregung des N_2 -Mol. nicht im Dreierstoß erfolgt u. man sich bei Annahme von Atomrekombinationen in Widerspruch mit den Forderungen der Dreierstoßhypothese stellt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 536—37. 1926. Berlin-Dahlem.)

EISNER.

Franz Běhounek, *Zur Erwiderung von Kolhörster*. Vff. vertritt die Eindeutigkeit der Messungen von Bleiabsorptionskoeffizienten der durchdringenden Strahlung u. wendet sich gegen einige der von KOLHÖRSTER (Physikal. Ztschr. **27**. 8; C. **1926**. II. 2387) erhobenen Einwände. (Physikal. Ztschr. **27**. 712—13. 1926. Prag, Staatl. Radiolog. Inst.)

LESZYNSKI.

G. Tammann und **W. Rienäcker**, *Die Abscheidung von RaF aus Lösungen auf Silber, Kupfer, Gold; auf Kupfer-Goldlegierungen und auf Silber-Goldlegierungen*. Aus einer RaF-haltigen Lsg. wurde das RaF durch verschiedene Metalle u. Legierungen ausgefällt. Der Nachweis erfolgte durch die Entladungsgeschwindigkeit eines Elektrometers. Die Ausfällung wurde vorgenommen durch *Ag*, *Cu* u. *Au* in NHO_3 - u. essigsaurer Lsg. Ferner wurde es durch *Cu-Au*- u. *Ag-Au*-Legierungen verschiedener Konz. ebenfalls in saurer u. in neutraler Lsg. abgeschieden. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln u. Kurven zusammengestellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **156**. 275 bis 287. Göttingen.)

LÜDER.

A. Becker, *Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 81. 91; C. 1926. II. 2387.) Vf. erweitert seine früheren Betrachtungen durch Berücksichtigung von *Kanalstrahlen*, *Anodenstrahlen* u. den von glühenden Körpern emittierten *positiven Strahlen*. Da die Trägerbildung durch atomist. Strahlen bei Lineargeschwindigkeiten unterhalb der Grenzggeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen sichergestellt ist, empfiehlt es sich, den Vergleich nicht auf gleiche Lineargeschwindigkeiten, sondern auf gleiche Energien zu beziehen. Aus dem zur Verfügung stehenden Material ist zu entnehmen, daß auch für atomist. Strahlen eine Grenzggeschwindigkeit für die Trägerbildung besteht, die im Energiemaß dieselbe Größenordnung hat wie bei den Kathodenstrahlen. Auch der Anstieg der erzeugten Trägerzahl mit wachsender Strahlenintensität ist in beiden Fällen analog. Es werden Ausdrücke für den Temp.-Gang der Elektronenemission abgeleitet, die die Auffassung stützen, daß die therm. Elektronenemission durch den Austritt therm. aus ihrem Atomverband befreiter Elektronen deutbar ist. (Physikal. Ztschr. 27. 745—48. 1926. Heidelberg.)

LESZYNSKI.

W. Kartschagin und **E. Tschetwerikowa**, *Zur Frage nach der magnetischen Drehung der Polarisationssebene primärer Röntgenstrahlen*. Eine meßbare magnet. Drehung der Polarisationssebene der Röntgenstrahlen ist nur beim Durchgang durch einen Stoff, der für die Strahlen eine selektive Absorption aufweist, zu erwarten. Eine genaue Messung bereitet große Schwierigkeiten. (Ztschr. f. Physik 39. 886—900. 1926. Moskau.)

LESZYNSKI.

E. J. Williams, *Der Comptoneffekt und die Reflexion von Röntgenstrahlen durch Krystalle*. Vf. untersucht den Einfluß der Berücksichtigung des Comptoneffekts, d. h. der Wellenlängenänderung eines Teils der von Materie gestreuten Röntgenstrahlung auf die Interferenzen von Krystallen u. deren Intensitäten. Der Betrachtung des Effekts der Reflexion „modifizierter“ Strahlung wird ein Elektronengitter zugrunde gelegt, welches sich mit solcher Geschwindigkeit bewegt, daß sich die von der Quantentheorie der Streuung geforderte Wellenlängenänderung als Dopplereffekt ergibt. Das Ergebnis weicht merklich von den Bragg'schen Gesetzen, wie sie der Vers. bestätigt, ab. Hieraus wird geschlossen, daß entweder keine modifizierte Strahlung von den Elektronen in den betr. Richtungen gestreut wird, oder diese wohl gestreut, aber nicht regelmäßig reflektiert wird. Auf Grund der letzteren Annahme wird der Einfluß des Comptoneffekts auf die reflektierte Intensität betrachtet. Die Berücksichtigung ergibt einen besseren Anschluß an die Beobachtung, wie am Beispiel des Flußspats ausgeführt wird. (Philos. Magazine [7] 2. 657—74. 1926.) KYR.

J. A. Prins, *Diffraction von Röntgenstrahlen durch Quecksilber*. Mit einem X-Strahlenspektrographen, der die Unters. von Flüssigkeitsoberflächen nach der Drehkrystallmethode gestattet, wurde die X-Strahlendiffraktionsbande von Hg photographiert. Es ergaben sich unter Anwendung der ZnK_α-Strahlung drei Maxima, bei 30, 61 u. 91°. Bei kleinen Ablenkungswinkeln (4—15°) entsteht nur geringe Streustrahlung. Vf. folgert hieraus, daß die Diffraction von Röntgenstrahlen bei Fl. durch Zusammenarbeit mehrerer Moll. verursacht wird. (Physica 6. 315—25. 1926. Groningen, Univ.)

K. WOLF.

R. A. Houston, *Über die Theorie der Absorption der Röntgenstrahlen*. Vf. führt in die Vorstellung vom Mechanismus der Absorption die Annahme ein, daß schwach gedämpfte Schwingungen einzelner Elektronen maßgebend daran beteiligt sind, deren Eigenfrequenzen verteilt sind zwischen der krit. Absorptionsfrequenz u. ∞ u. die dauernd Energie absorbieren. Ausführliche Begründung im Original. Am Beispiel des Eisentatoms illustriert ergibt sich folgendes Bild für die K-Absorption: 25 von den 26 Elektronen absorbieren Energie von der Einstrahlung u. verlieren sie als Resonanzstrahlung. Das übrig bleibende Elektron absorbiert Energie aus einem schmalen Frequenzbereich irgendwo zwischen dem Bandenkopf u. ∞ . Ein kleiner

Teil dieser Energie wird gestreut, der Hauptanteil einem anderen System übertragen. Die Eigenenergie des Elektrons übersteigt nicht einen kleinen Bruchteil des entsprechenden Energiequantums. Außerhalb des engen Gebietes streut dieses Elektron wie die übrigen. (Philos. Magazine [7] 2. 512—20. 1926. Glasgow.) KYROPOULOS.

C. G. Barkla und **S. R. Khastgir**, *Gestreute Röntgenstrahlen. Das J-Phänomen.* IV. Mitt. (III. vgl. Philos. Magazine [7] 1. 542; C. 1926. I. 3005.) Die Vf. führen weitere Verss. an zur Deutung des Comptoneffekts durch das J-Phänomen. Diese teilen sich in zwei Gruppen: Absorptionsverss. u. Streuverss. in verschiedenen Winkeln. Das Ergebnis der Absorptionsverss. ist: Bei Streuung heterogener Röntgenstrahlen haben primäre u. Streustrahlung entweder gleiche oder verschiedene Absorbierbarkeit in irgendeinem Absorbens. Ist diese verschieden, so kann der Fall eintreten, daß diese verschiedene Absorption nur für einige Substanzen gilt, für andere hingegen nicht. Läßt man Strahlen durch *verschieden* absorbierende Medien hindurchtreten u. hierauf nochmals ein Absorbens passieren, so gibt es solche Absorbentien, die den primären u. sekundären Strahl (nach der ersten Absorption) in gleichem Maße absorbieren. Beobachtet man die Streustrahlung in verschiedenen Winkeln zum Primärstrahl (30°, 60°, 90°), u. wird diese in einem Absorbens verschieden stark als die Primärstrahlung absorbiert, so ist die Absorption im allgemeinen in allen Winkeln die gleiche. Differiert sie mit dem Winkel, so tritt die Differenz sprungweise auf. — Vf. betont, daß die auftretenden Unterschiede auch durch andere Vorgänge als den Streuvorgang verwirklicht werden können u. sieht ihre Ursache in den Eigenschaften des kohärenten Strahles. Nähere Diskussion im Original. (Philos. Magazine [7] 2. 642—56. 1926. Edinburgh, Univ.) KYROPOULOS.

C. G. Barkla und **Gladys I. Mackenzie**, *Mitteilung über gestreute Röntgenstrahlen. Das J-Phänomen.* V. Mitt. (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wird festgestellt, daß das J-Phänomen durch die Art der Auslösung der Röntgenstrahlen bedingt ist. (Philos. Magazine [7] 2. 1116—21. 1926.) LESZYNSKI.

C. G. Barkla und **W. H. Watson**, *Die Kontrolle des J-Phänomens.* VI. Mitt. (V. vgl. vorst. Ref.) Es werden unter Verwendung einer Coolidgeöhre 7 J-Diskontinuitäten festgestellt. Das krit. Absorptionsvermögen hängt von dem durch die Röhre fließenden Strom ab. Zwischen der Absorption der Primärstrahlung u. der der gestreuten Strahlung tritt außerhalb der Stellen der J-Diskontinuitäten kein Unterschied auf. (Philos. Magazine [7] 2. 1122—27. 1926. Univ. of Edinburgh.) LE.

R. J. Lang, *Serienerziehungen in der ersten langen Periode.* Vf. vergleicht die Intensitäten der ersten P-Dubletten des K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, u. findet dabei, daß mit steigender Atomnummer, die Intensität der Dubletten stark abnimmt. Im Vergleich mit den beiden ersten Elementen erscheint die Intensität der Sc-Linien sehr groß, doch weist Vf. darauf hin, daß die Intensität der Ca-Linien wesentlich größer ist, was aber in der Tabelle nicht zum Ausdruck kommt. Einen weiteren Grund für die Abnahme der Intensität sieht Vf. in dem Atombau dieser Elemente begründet. Die Häufigkeit des Wechsels zwischen Elektronen des M- u. N-Niveaus wird mit zunehmender Atomzahl geringer u. somit auch die Intensität der hierdurch entstehenden Linien. Die Intensitäten der ersten Einzellinien nehmen ebenfalls mit steigender Atomzahl erheblich ab. Am auffälligsten ist aber dieser Effekt bei den Sextetts. (Science 64. 528—29. 1926. Alberta, Univ.) HAASE.

W. C. van Geel, *Intensitäten der Zeemankomponenten im partiellen Paschen-Back-Effekt.* Die im partiellen Paschen-Back-Effekt gemessenen Intensitäten der Zeemankomponenten beim *Magnesiumtriplett* $p_i d$ ($\lambda = 3838,29; 3832,30; 3829,36$) werden in guter Übereinstimmung mit den aus der HEISENBERG-BORNSchen Quantenmechanik vorhergesagten Intensitätsverhältnissen gefunden. (Ztschr. f. Physik 39. 877—78. 1926. Utrecht.) JOSEPHY.

L. A. Sommer, *Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Kupfer*. Im Bogenspektrum des Cu wird mit Hilfe von Zeemaneffektmessungen am großen Konkavgitter neben dem bereits bekannten alkalähnlichen Dubletterm-system ein zweites Termsystem nachgewiesen. Dieses neue Termsystem ist Atom-zuständen zuzuordnen, in denen sich das Leuchtelektron um einen Rumpf mit neun 3_s -Elektronen u. einem 4_1 -Elektron bewegt. Seriengrenzbetrachtungen zeigen, daß zur Abtrennung eines 3_s -Elektrons aus dem alkalähnlichen Cu-Atom 10,9 V erforderlich sind, während das 4_1 -Elektron mit 7,6 V Energie im Cu-Atom gebunden ist. Im Cu-Bogen hat Vf. etwa 660 Linien gemessen, davon sind etwa 30 Linien als Kombinationen des ersten Termsystems serienmäßig geordnet, u. weitere 340 Linien werden als Über-gänge zwischen 90 Niveaus des ersten u. zweiten Termsystems quantentheoret. ge-deutet. Im Original Termtabelle, graph. Termdarst., Vergleich des empir. u. theoret. Termschemas, Tabelle der klassifizierten Linien, Kritik früherer Arbeiten. Die Aus-wahlregel für k bei Sprüngen von einem oder mehreren Elektronen wird vom Vf. folgendermaßen allgemeiner formuliert: Es kombinieren solche Terme, für welche die Summe der Änderung ihrer k -Werte eine ungerade Zahl ist, $\sum \Delta k = \text{ungerade}$ Zahl. (Ztschr. f. Physik 39. 711—50. 1926. Göttingen, Univ.) JOSEPHY.

T. L. de Bruin, *Bemerkungen über einige Gesetzmäßigkeiten in den Bogenspektren von Fluor und Chlor*. (Ztschr. f. Physik 39. 869—76. 1926. — C. 1926. II. 2388.) Jos.

A. S. Ganesan, *Die „H“- und „K“-Banden des Kohlenstoffs*. Vf. hat die „H“- u. „K“-Banden des Kohlenstoffs (bei λ 2883,86 u. 2897,11) bei Aufnahmen des Spek-trums von Neon unter niedrigem Druck erhalten. Das Gas war mit Kohlenstoff u. Sauerstoff verunreinigt. Die Banden, u. zwar nur diese traten nur bei der unkonden-sierten Entladung auf. Jede Bande besteht aus 3 Linien, von denen ist die mittlere scharf, die beiden äußeren sind diffus. Neu wurden folgende Wellenlängen der 6 Linien gemessen: 2897,23, 2896,25, 2895,35; 2883,74, 2882,84, 2881,97. (Nature 118. 842. 1926. Rangoon, Univ.) JOSEPHY.

Rayleigh, *Das kontinuierliche Spektrum von Quecksilber*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 456; C. 1926. II. 1371.) Vf. hat den Einfluß der Hitze auf einen Quecksilberdampfstrahl untersucht, der durch elektr. Entladung erzeugt war u. das kontinuierliche Hg-Spektrum gezeigt hatte. Unter dem Einfluß der Hitze verschwand das sichtbare Leuchten. Vf. erklärt das durch Dissoziation der Hg-Moll., welche die Urheber des kontinuierlichen Spektrums sind. Die Resonanzlinie u. der starke Teil des kontinuierlichen Spektrums bei λ 3300 wurden nicht aus-gelöscht. (Nature 118. 767. 1926. Chelmsford.) JOSEPHY.

Gisaburo Nakamura, *Über die Quecksilberbanden bei λ 2536 und λ 2540*. Vf. untersucht die dem Hg-Molekül (Hg_2) zugeschriebenen Banden bei λ 2536 u. λ 2540 Å in Absorption u. Emission unter verschiedenen physikal. Bedingungen. Während ge-wöhnlicher, nicht leuchtender Hg-Dampf bei λ 2536 Å eine starke, nach rot abgeschattete Bande u. bei λ 2540 Å eine zweite viel schwächere nach violett abgeschattete Bande in Absorption zeigt, nimmt in leuchtendem Hg-Dampf die Absorption der Bande bei λ 2540 Å gegenüber den von 2536 Å in dem Maße zu, wie die Anregung verstärkt wird, gleichzeitig erscheint die Bande λ 2536 Å in Emission. Die Verss. sind an der Kathode des Hg-Bogens durchgeführt; der leuchtende Dampf ist positiv geladen, wie Vf. durch Ablenkung im Magnetfeld zeigt. Die Bande bei λ 2540 Å ohne eine Spur der Bande 2536 Å erhält Vf. durch Anregung von Hg-Dampf in einem Vakuumrohr mittels eines Induktoriums. Vf. schließt aus seinen Verss., daß die Bande bei λ 2536 Å dem neutralen Molekül (Hg_2) zuzuschreiben ist, die Bande bei λ 2540 dagegen dem ionisierten Molekül (Hg_2^+). (Memoirs Coll. Science Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 10. 1—8. 1926.) STEINER.

Bunsaku Arakatsu und Masaru Shoda, *Selbstumkehr von Linien im Explosions-spektrum von Zinn*. Vf. untersucht die Bedingungen für das Eintreten der Selbst-

umkehr der Linien des Sn-Spektrums eines explodierenden Sn-Drahtes. Findet die Explosion des Drahtes im Vakuum statt, so sind alle Linien scharf, mit zunehmendem Druck der umgebenden Luft werden die Linien breiter u. schließlich selbstumgekehrt. Endlich erscheinen alle Linien $\lambda < 3200 \text{ \AA}$ in Selbstumkehr. Die untersuchten Linien sind in Tabellen zusammengestellt. (Memoirs Coll. Science Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 10. 31—34. 1926.)

STEINER.

Michika Miyanishi, *Anregung von verstärkten Zinnlinien in Bogen und Zeeman-effekt einiger verstärkter Zinnlinien*. Es wurden die Anregungsbedingungen für das Auftreten verstärkter Zinnlinien im Gebiet zwischen $\lambda 5800$ u. $\lambda 4586 \text{ \AA}$ untersucht. Die Linien $\lambda 5800, 5590, 5563$ u. 5333 , die ohne Magnetfeld einfach sind, werden in einem Feld von 15900 Gauss zu einem Triplett aufgespalten; die Aufspaltungen betragen ungefähr ein Drittel des n. Triplets. Bei den Verss. über den Zeemaneffekt dient als Lichtquelle ein Entladungsröhr mit SnCl_3 u. als Spektralapp. ein Prisma u. ein Stufengitter von 20 Platten. (Memoirs Coll. Science Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 10. 9—13. 1926.)

STEINER.

Harry Julius Emel us, *Die Spektren der Phosphoreszenzflamme von Schwefelkohlenstoff und Ather*. Das Spektrum der Phosphoreszenzflamme ($180\text{--}250^\circ$) von CS_2 ist ein Bandenspektrum, das zwischen 4530 u. 3400 \AA mit dem Spektrum der n. CS_2 -Flamme ident. ist. Zwischen den Bandengruppen von $4530\text{--}3400$ bzw. 3100 bis 2480 \AA ist es anscheinend kontinuierlich. Die Banden unterhalb 3100 \AA (von 3100 bis 2480 \AA) sind in der h. Flamme viel schwächer als in der k., eine Gruppe dichter Banden zwischen 3400 u. 2900 \AA im Spektrum der n. Flamme fehlt bei der Phosphoreszenzflamme. — Die Phosphoreszenzflamme von *A.* gibt ein Bandenspektrum mit n. Struktur, daß von dem Spektrum der gewöhnlichen Flamme durchaus verschieden ist. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2948—51. London, Imperial Coll. of Science and Technol.)

KRÜGER.

E. L. Nichols und **H. L. Howes**, *Mitteilung über die seltenen Erden als Lumineszenzaktivatoren*. (Vgl. Journ. Opt. Soc. America 12. 449; C. 1926. II. 1374.) Vff. untersuchen die Photo- u. Kathodolumineszenzspektren fester Lsgg. von *Sm, Eu, Tu, Dy, Tb, Nd, Pr, Y* u. *Er* in CaO , CaF_2 , Al_2O_3 , NaPO_3 , NaF u. Boraxglas. Die Lumineszenz ist in CaO am stärksten. In einzelnen Fällen ist die Tendenz von Aktivatoren zu beobachten, die von anderen Elementen herruhrenden Spektren zu unterdrücken. Die Spektren der festen Lsgg. von *Tu, Eu, Tb* u. *Sm* können aufgel. u. in Gruppen mit konstanter Frequenzdifferenz eingeordnet werden. Es wird eine Beziehung zwischen den Spektren ein u. desselben Aktivators in verschiedenen Lösungsmm. aufgezeigt. (Journ. Opt. Soc. America 13. 573—87. 1926. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

LESZYNSKI.

C. S. Fazel und **S. Karrer**, *Die Zersetzung von Stickstoffpentoxyd durch Licht*. An Hand der Verss. von DANIELS u. JOHNSTON (Journ. Chem. Soc. London 43. 72; C. 1921. III. 90) wird die photochem. Zers. des N_2O_5 in Ggw. von NO_2 diskutiert. Obwohl die Energie der Strahlung von $\lambda = 1,16 \mu$ zur Zers. ausreichen m u te, kann N_2O_5 durch Bestrahlung mit Licht des Bereiches $1,16\text{--}0,400 \mu$ nicht zersetzt werden. Bei Ggw. von NO_2 findet die Zers. bei Bestrahlung mit $\lambda = 0,460 \mu$ statt. Diese Strahlung wird von N_2O absorbiert u. nach Annahme der Vff. durch Stöße 2. Art an die N_2O_5 -Moll.  bertragen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2837—39. 1926. Washington [D. C.]

LESZYNSKI.

Delbert E. Wobbe und **W. Albert Noyes, jr.**, *Photochemische Studien. IV. Die thermische Zersetzung von wasserfreier Oxalsäure und ihre Beziehung zur photochemischen Zersetzung*. (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1003; C. 1925. II. 139. Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1882; C. 1926. II. 1385.) Es wird im Temp.-Bereich von $130\text{--}170^\circ$ der therm. Zerfall wasserfreier Oxalsäure in CO_2 u. HCOOH unter-

sucht. Die Rk. geht wahrscheinlich an der Krystalloberfläche vor sich u. ist nahezu nullter Ordnung. Die Konstante k_0 läßt sich durch die Gleichung: $\log k_0 = 22,548 - 11227/T$ darstellen. Es werden die Ergebnisse der photochem. Unt. von NOYES u. KOUPELMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1398; C. 1923. III. 481) bestätigt. Nach der Gleichung $d \ln k/dT = Nh\nu/RT^2$ der Strahlungshypothese müßte eine Strahlung zwischen 500 u. 600 $m\mu$ photochem. Zers. bewirken, während die Verss. erst für Wellenlängen $\leq 250 m\mu$ Zers. ergeben. Es wird angenommen, daß die Anregung bei der therm. u. bei der photochem. Rk. nicht von der gleichen Art ist. Bei der photochem. Anregung wird außer der Steigerung der Vibrationsenergie eine Änderung der Elektronenanordnung angenommen. In diesem Falle ist die Rk. auch nicht als reiner Oberflächenvorgang anzusehen; es wird eine Diffusion der photochem. Zers.-Prodd. durch das Krystallgitter angenommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2856—68. 1926. Chicago [III].) LESZYNSKI.

Arthur John Allmand und Lewis Reeve, *Die photochemische Zersetzung wässriger Oxalsäurelösungen*. Die gasförmigen Prodd., die bei der photochem. Zers. von Oxalsäurelsgg. im Vakuum durch Quarzquecksilberlicht auftreten, werden mit Hilfe einer Mikroapparatur (vgl. REEVE, Journ. Chem. Soc. London 125. 1946; C. 1925. I. 128) untersucht. Es entstehen nur Ameisensäure, CO_2 u. kleine Mengen Formaldehyd, weder H_2 noch CO . Zwischen 254 u. 365 $\mu\mu$ ist die primäre Rk.: $H_2C_2O_4 \rightarrow H \cdot COOH + CO_2$; die B. von Formaldehyd, die mit der Frequenz der Strahlung zunimmt, beruht wahrscheinlich auf Wechselwrkg. zwischen nascierenden CO_2 -Molekeln u. W. Entgegen der Behauptung von BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1791; C. 1914. II. 395) sind Oxalsäurelsgg. auch gegen Licht der Wellenlänge 365 $\mu\mu$ empfindlich (Diamantfuchsin-Filter). Eine 5 mm dicke Schicht einer 0,075%ig. Lsg. von Diamantfuchsin (CASSELLA), läßt, abgesehen vom Rot, nur 30% der einfallenden 365 $\mu\mu$ Strahlung u. 1,2% der 313 u. 405 $\mu\mu$ Linien hindurch. Vff. bestimmen den Extinktionskoeffizienten von Oxalsäurelsgg. zwischen 365 u. 248 $\mu\mu$; in dem untersuchten Konzentrationsbereich gilt annähernd das BEERSche Gesetz. Für 0,6—0,7-molare Lsgg. sind bei 265 $\mu\mu$ 100, bei 300 $\mu\mu$ 245 u. bei 365 $\mu\mu$ 1060 Quanten zur Zers. einer $H_2C_2O_4$ -Molekel erforderlich. In sehr verd. Lsgg. (0,01- u. besonders 0,001-molar) ist die Quantenausbeute wahrscheinlich größer. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2834—51. London, Univ.) KRÜGER.

Arthur John Allmand und Lewis Reeve, *Die photochemische Zersetzung wässriger Ameisensäurelösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Licht der Wellenlänge 250—300 $\mu\mu$ zers. wss. Lsgg. von Ameisensäure nach 2 primären Rkk. $H \cdot COOH \rightarrow CO_2 + H_2$ u. $H \cdot COOH \rightarrow CO + H_2O$; die 1. Rk. überwiegt die 2. etwa um das 6-fache. In konzentrierteren Lsgg. reagieren die nascierenden H_2 - u. CO -Molekeln sekundär mit der Ameisensäure unter Bldg. von Formaldehyd u. weiteren Reduktionsprodd. Es entsteht in geringer Menge ein durch fl. Luft kondensierbares Gas, etwa der Zus. $H_{10}(CO)_4$ u. äther. riechende Substanzen (vielleicht Methylformiat oder Methylalkohol). Im Widerspruch mit den Messungsergebnissen von MALI u. GHOSH (Quarterly Indian Journ. Chem.-Soc. 1. 37; C. 1925. I. 940) wird ein Teil des Formaldehyddampfes durch fl. Luft nicht kondensiert. Bei 365 $\mu\mu$ (Diamantfuchsinfilter) trat keine Zers. der Ameisensäure ein, hinter einem Auramin O-Filter (Gruppen von Linien zwischen 280—313 $\mu\mu$) war die CO_2 -Entw. dieselbe wie mit der Gesamtstrahlung der Quarzquecksilberlampe. Der Extinktionskoeffizient 2,25-molarer Ameisensäurelsgg. zwischen 365 u. 248 $\mu\mu$ wird bestimmt. In 0,11—2,4-molaren Lsgg. ist die Quantenausbeute bei 260 $\mu\mu$ 2,68, bei 300 $\mu\mu$ 1,06, d. h. ca. 260-mal größer als für die Oxalsäurelsgg. Die Ergebnisse der Vff. widersprechen den Angaben von BERTHELOT u. GAUDECHON (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 478; C. 1910. II. 1285) u. VOLMAR (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1172; C. 1925. II. 8). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2852—63. London, Univ.) KRÜGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Robert Saxon, *Die Umkehrung chemischer Reaktionen durch Elektrolyse*. Vff. untersucht den Einfluß der Elektrolyse auf Rkk. von NH_4Cl mit CaF_2 , CaSO_4 , Dolomit, isländ. Spat, SrSO_4 , Calamin, Zinkblende u. Pyrit. In allen Fällen bildeten sich Metallchloride im Gegensatz zu den rein chem. Rkk. (Chem. News 133. 342. 1926.) JOS.

Henry J. S. Sand und **William V. Lloyd**, *Anordnung für Wechselstromelektrolyse*. Anordnung, um einem Gleichstrom Wechselstrom zu überlagern u. Elektrodenpotentiale während jedes Stromstoßes zu messen. Beschreibung u. Abbildung im Original. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2971—73. SIR JOHN CASS Techn. Inst.) KRÜGER.

Richard Lorenz und **Josef Westenberger**, *Beiträge zur Theorie der elektrolitischen Ionen*. Nr. 34. *Untersuchungen zur Extrapolationsmethode von Lorenz und Landé*. (33. vgl. S. 25.) Unter Benutzung von früher bestimmten Werten von Ionenbeweglichkeiten (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 144; C. 1926. II. 1247) berechnen Vff. eine Reihe von Beweglichkeitskoeffizienten, d. h. das Verhältnis einer Ionenbeweglichkeit zu ihrem Grenzwert. Für x_{Na^+} ; x_{K^+} ; x_{Li^+} ; y_{Cl^-} ; y_{Br^-} u. y_{J^-} erweist sich das Verhältnis $(1-x)/(1-y)$ als konstant. — Soll der Grenzwert des molaren Leitvermögens irgendeines Elektrolyten bestimmt werden, so zieht man nach der Theorie von LORENZ-LANDÉ das K- oder Na-Salz heran, falls eine Säure gegeben ist. Umgekehrt nimmt man das Chlorid, falls eine Base vorliegt. Vff. bestimmen hiernach den Grenzwert des *Eg.-Iones*: $v_0 = 36,177$, woraus sich nach dem Additivitätsgesetz für *K-Acetat* der Grenzwert $\mu_0 = 101,530$ ergibt. Für das $\text{NH}_4\text{-Ion}$ wird $v_0 = 96,57$ gefunden, woraus als Grenzwert für NH_4Cl $\mu_0 = 161,244$ folgt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 157. 313—18. 1926. Frankfurt a. M., Univ.) ULMANN.

George Shannon Forbes und **Philip Albert Leighton**, *Elektrolyse von Chromsäure unter Belichtung mit einer Quecksilberlampe von hoher Intensität*. Vff. wollten den Einfluß akt. Lichtes auf die Zers. von Chromaten untersuchen. Sie benutzten eine Z-förmig gebogene Quarzquecksilberlampe, die sie unter einem Druck von 1—2 Atm. mit 1000 V u. 0,4—0,6 Amp. betrieben. Die Wärmestrahlung wurde durch ein mit W. gefülltes Quarzgefäß ferngehalten. Die Schichtdicke der zu belichtenden Chromatschicht betrug 0,4—0,7 mm. Als Chromatlsgg. dienten 0,006—0,05-n. Chromatlsgg. in 1—3-n. Schwefelsäure. Als Elektrodenmaterial wurde in allen Fällen Pt-Elektroden benutzt bei verschiedenen großen Stromdichten. Verglichen wurde stets der Lichtvers. mit dem Dunkelvers. unter genau denselben äußeren Bedingungen, wie Rühren, Konz., Polarisation, Stromdichte u. Temp. Die Ergebnisse zeigten bei verschiedenen Stromdichten verschiedentlich Maxima u. Minima, die von den Vff. auf die zeitweise B. von H_2O_2 u. H_2 zurückgeführt wurde. Aus dem Durchschnitt von etwa 50 Vers. ergab sich im Mittel ein Mehr an Ausbeute bei den belichteten Vers. von etwa $\frac{1}{2}\%$. Vff. glauben an einen reellen Effekt, da sie keinerlei örtliche Erhitzung der Kathode beobachten konnten. Das geringe Mehr der Ausbeute wird auf die größere Wirksamkeit des aktivierten Chromats durch die Belichtung zurückgeführt. (Journ. Physical Chem. 30. 1628—33. 1926. Cambridge [Mass.].) HAASE.

A. A. Groening und **H. P. Cady**, *Zersetzungspotentiale und Überspannungen in flüssigem Ammoniak und in Wasser*. Zur Best. der Zers.-Potentiale u. der Überspannungen in Ammoniak u. in W. benutzte Vff. die direkte Bestimmungsmethode, aber an Stelle der sonst allgemein üblichen feststehenden Indicatorelektrode eine rotierende. Die Bezugselektrode bestand aus dem Metall der jeweils untersuchten Lsg. Bei den Unterss. mit fl. NH_3 wurde in einem Dewargefäß gearbeitet, bei W. in einem Gefäß mit Eiskühlung, um stets eine Temp. von 0° zu besitzen. Zu den einzelnen Unterss. dienten je 50 ccm NH_3 u. soviel des über P_2O_5 getrockneten Salzes, daß eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. entstand. — Es wurde untersucht AgNO_3 , AgNO_2 sowohl in fl. NH_3 als auch in W.; AgJ

nur in fl. NH_3 ; ferner $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdJ_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnJ_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, sowohl in NH_3 als auch in W.; HgJ_2 , HgCl_2 , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J u. NH_4NO_3 dagegen nur in fl. NH_3 . Bei jedem Salz u. jeder Lsg. sind die Eigg. dieser Fl. angegeben u. ihr Verh. dem elektr. Strom gegenüber. Aus einer Tabelle geht hervor, daß die dynam. Zers. -Spannungen der Nitrate u. Chloride in NH_3 geringer sind als in W.; die Jodide u. die Nitrite machen hierin aber eine Ausnahme. Die Überspannungen sind aber allgemein in fl. NH_3 höher als in W.; Spuren von W. bei den Verss. mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in fl. NH_3 u. umgekehrt Spuren von NH_3 in dem W. rufen erhebliche Änderungen in den Zersetzungsspannungen u. den Überspannungen hervor. — Bei dem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, das in W.-freiem NH_3 eine tiefrote Lsg. darstellt, rufen zwar Spuren von W. eine Farbänderung in Blau hervor, aber keine Änderung der elektr. Faktoren. Die verschiedenen NH_4 -Salze ergaben die gleichen Zersetzungsspannungen, wengleich auch einige Knicke beobachtet werden konnten, die aber auf die Bldg. verschiedener Zersetzungsprodd. zurückgeführt wurden. Die Temp. spielte bei den Unterss. in fl. NH_3 nur eine untergeordnete Rolle. (Journ. Physical Chem. **30**. 1597 bis 1615. 1926. Kansas, Univ. Chem. Lab. Kansas.) HAASE.

V. H. L. Searle, *Oszillographische Studie der anodischen Polarisation*. Gegenstand der Unters. ist die zeitliche Formierung der Anode mittelst Gleichstrom u. der Verlauf der Erholung der Zelle nach Stromunterbrechung. Als Elektrolyt diente eine gesätt. Lsg. von Ammoniumphosphat, die Kathode war ein Ni-Blech, die Anode ein Al-Blech, welches in der Größe zwecks Variation der Stromdichte verändert wurde. Die Formierungsgeschwindigkeit ergab sich aus Zeit-Stromstärke-Beobachtungen, die Erholungsgeschwindigkeit wurde mittelst des Oszillographen gemessen. Mit wachsender angelegter Spannung u. Stromdichte wächst die Zeit bis zur Erreichung des stationären Zustandes stark an. Dieser Zustand wird erreicht, bevor die Stromstärke auf Null fällt, woraus sich Unvollständigkeit der Ventilwrkg. ergibt. Die Dichte des Stromes im stationären Zustand wächst mit wachsender Anodenoberfläche. Die Erholung der Anode erfolgt rasch, ihr Widerstand wird einer Gashaut zugeschrieben. (Philos. Magazine [7] **2**. 733—40. 1926.) KYROPOULOS.

W. A. Plotnikow, *Die elektrochemische Resonanz*. Vf. entwickelt zur Deutung der Erscheinungen der elektrolyt. Dissoziation eine Hypothese der „elektrochem. Resonanz“. Stoffe, die in einem gegebenen Lösungsm. als Elektrolyte auftreten, sind dadurch gekennzeichnet, daß die Frequenzen ihrer Schwingungen den Eigenschwingungen des Lösungsm. gleich oder einfache Vielfache derselben sind. Im Lösungsm. oszillieren die ganzen Molekeln oder Molekelteile in Resonanz mit den Elektrolytionen, die Schwingungen der Molekelteile können aber keine merkliche Dissoziation des Lösungsm. hervorrufen. Es werden drei Möglichkeiten zur Erklärung der Resonanzerscheinungen diskutiert: — 1. Mechan. Resonanz. Übertragung der Energie des Ionisators auf den Elektrolyten durch Zusammenstöße. — 2. Elektrodynam. Resonanz. Absorption der Eigenschwingungen des Ionisators durch den Elektrolyten. — 3. Quantenkorrespondenz. Die günstigsten Bedingungen für elektrolyt. Dissoziation sind gegeben, wenn die Ionisierungsarbeit gleich $n\nu h$ ist ($n = 1, 2, 3 \dots \nu =$ Frequenz der Ionisatorstrahlung). Autoionisation kann durch verschiedene Assoziationszustände erklärt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **124**. 236—44. 1926. Kiew.) LESZYNSKI.

E. Briner, R. Heberlein und A. Rothen. *Über die Leitfähigkeit des stabilisierten Königswassers*. Wenn man die Bldg. des Königswassers aus HCl u. HNO_3 in geschlossenem Gefäß, d. h. unter Druck, sich vollziehen läßt, so entsteht ein im Gleichgewicht befindliches System, u. wenn die Säuren in genügend konzentrierter Form zusammengebracht werden, teilt sich dieses System in drei Phasen; in der Hauptsache besteht die untere Fl.-Schicht aus fl. NOCl u. Chlor, die obere aus einer wss. Lsg. der Säuren, die gasförmige Phase aus sämtlichen Bestandteilen des Systems in Mengen, die durch ihren Dampfdruck geregelt werden. Die Eigenschaften des Systems hängen

nur von der Temp. ab, es ist monovariant, wie durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit festgestellt wird, die für die wss. Schicht — solange sie neben verflüssigtem Gase besteht — die konstanten Werte $0,326-0,324 \Omega^{-1}$ (bei der Temp. 0°) u. $0,465 \Omega^{-1}$ (bei 20°) ergibt. — Das stabilisierte Königswasser ist ein Puffersystem für jedes Ion, das es enthält. (Helv. chim. Acta 9. 951—56. 1926. Genf, Univ.) W. WOLFF.

P. Fischer, *Über die elektrische Leitfähigkeit von festen Oxydgemischen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 32. 136; C. 1926. I. 3010.) Vf. untersucht die elektr. Leitfähigkeit der Gemische: $MnO_2 + CuO$; $MnO_2 + PbO_2$; $MnO_2 + KBr$ u. $3MnO_2 \cdot 2H_2O + KBr$. Für reines MnO_2 u. für 2 Gemische wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temp. geprüft. — Auf Grund der Verss. werden drei Gruppen von festen Gemischen angenommen: 1. Salzgemische, 2. Oxyd-Salzgemische, 3. Oxydgemische. Während Vf. bei den ersten keine gesetzmäßige Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der prozentuellen Zus. feststellt, wird bei den zweiten nur ein Maximum u. bei den dritten eine vollständige gesetzmäßige Abhängigkeit von der prozentuellen Zus. des Gemisches gefunden. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 538—43. 1926. Kiew [Ukraine], Elektrochem. Lab. d. Polytechn.) EISNER.

W. P. Jorissen, *Reaktionsgebiete. Allgemeine Bemerkungen. II.* (Chem. News 133. 290—95. 1926. — C. 1926. II. 2044.) JOSEPHY.

Schwarz, *Berechnung von Flammentemperaturen mit Berücksichtigung der Dissoziation.* Vf. zerlegt die Verbrennung in 4 Stufen: 1. vollständige Verbrennung zu CO_2 u. H_2O bei einer durch Entziehung von Q_1 konstant gehaltenen Temp. T_1 ; 2. Dissoziation der Verbrennungsprodd. bei T_1 bis zu dem Gleichgewicht, das der Temp. der Flamme T_0 entspricht, unter Aufnahme von Q_2 ; 3. Erhitzung des Gasgemischs auf T_0 unter Aufnahme von Q_3 ; 4. bei nicht adiab. Prozessen Abgabe einer Wärmemenge Q_r nach außen. $Q_1 - Q_r = Q_2 + Q_3$ (alle Wärmemengen entweder bei konstantem Druck oder bei konstantem Vol. genommen). Q_1 setzt sich zusammen aus der Reaktionswärme u. der Differenz der Wärmeinhalte vor u. nach Rk. Q_r kann man proportional Q_1 setzen, der Proportionalitätsfaktor wird für adiab. Umwandlung = 0. Q_2 ist aus der Dissoziationswärme u. den Gleichgewichtskonstanten zu berechnen. Q_3 aus den spezif. Wärmen der Ausgangs- u. Endstoffe. Ausführliche Tabellen liefern die (auf 1 cbm unter n. Bedingungen berechneten) Zahlenwerte für die wahren spezif. Wärmen, Energieinhalte, Verbrennungswärmen, Gleichgewichtskonstanten der in Betracht kommenden Reaktionskomponenten, alle Werte in Abhängigkeit von der Temp. Auch der Fall ungenügender O_2 -Zufuhr wird behandelt. Ein durchgerechnetes Beispiel zeigt die Anwendung der Formeln u. Tabellen. (Chaleur et Ind. 7. 613—22. 1926.) R. K. MÜLLER.

Yoshio Tanaka und Yuzaburo Nagai, *Spontane Entzündungstemperatur entzündlicher Flüssigkeiten und der Einfluß des Wassers darauf.* Bei Nachprüfung der Moorschen Methode zur Best. der spontanen Entzündungstemp. von Brennstoffen (Journ. Chem. Soc. London 36. 109 [1879]. 39. 36 R [1882]) wurde Abhängigkeit der letzteren von der Substanzmenge u. O_2 -Geschwindigkeit festgestellt. Erstere wurde durch besondere Vorr. (nicht beschrieben!) auf 0,006 cm, letztere auf 0,6 cm/sec. reguliert. Die Zuführung geschah mit geringem Überdruck. Als spontane Entzündungstemp. wurden gefunden für *Methylalkohol* $> 513^\circ$, A. (99,2%/₁₀): 340° , *n-Propylalkohol* 328° , *n-Butylalkohol* 334° , *Isobutylalkohol* 364° , *Amylalkohol* 332° , entwässertes *Fuselöl* 322° , *n-Hexan* 285° , *n-Heptan* (vermutlich durch Naphthene verunreinigt) 298° , *Isheptan* (vermutlich ebenso verunreinigt) 290° , *Methylcyclopentan* 329° , *Cyclohexan* (rein) 318° , *Methylcyclohexan* (rein) 312° , *Aerogasolin* (D.¹⁵₄ 0,6962) 310° , *Kerosen* (D.¹⁵₄ 0,8203) 267° , *Bzl.* $> 513^\circ$, A. 200° u. *Aceton* $> 504^\circ$. In Ggw. von W. stieg die Entzündungstemp., wahrscheinlich durch eine katalyt. bewirkte Verzögerung der Oberflächenverbrennung sehr beträchtlich. Ein W.-Gehalt von 1,08% hatte auf die

Entzündungstemp. von Ä. keinen Einfluß. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 219—20. 1926.) HARMS.

Yoshio Tanaka und **Yuzeburo Nagai**, *Der Einfluß von Antiklopfmitteln auf die spontane Entzündungstemperatur einiger entzündlicher Flüssigkeiten*. Es wurde der Einfluß von Diäthylselenid u. Tetraäthylblei in verschiedenen Konz. auf die spontane Entzündungstemp. von Methylcyclohexan, Ä. u. A. (99,2), mit ersterer Verb. auch auf Aerogasolin, (D.¹⁵₄ 0,6962, Kp. 35—118°, Hauptfraktion 40—100°), Lampenöl (D.¹⁵₄ 0,8203, Kp. 104—294°, Hauptfraktion 140—280°), *n*-Propyl-, *n*-Butyl- u. Amylalkohol untersucht, ferner derselbe Einfluß von Anilin, *m*-u. *p*-Toluidin u. Pyridin auf Methylcyclohexan, Ä. u. A., letzterer auch mit *m*-4-Xylidin (Tabellen!). Schon ganz geringe Mengen der Antiklopfmittel erhöhten die Entflammungstemp. der Alkohole sehr beträchtlich (0,001% Diäthylselenid für A. um 17°, 0,122% um 152°), während die KW-stoffe u. Ä. nur wenig oder gar nicht darauf reagierten. Dieses Verh. ist dem gegenüber W. (s. vorst. Ref.) parallel. Tetraäthylblei zeigte, durch die auf dem Pt-Tiegel niedergeschlagene Pb-Verb. bedingt, manchmal Nachwirkungen durch Erhöhung der Entflammungstemp. von Äthylalkohol. Die Nachwirkungen fehlten bei den anderen Mitteln. Die Wrkg. der Antiklopfmittel auf die Explosionen in Verbrennungsmaschinen kann nicht durch die Erhöhung der spontanen Entflammungstemp. erklärt werden. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 221—23. 1926. Tokyo, Univ.) HARMS.

Edith Hilda Ingold, *Die spezifischen Wärmen von Cyanwasserstoffsäure. Eine Erwiderung*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 26; C. 1926. I. 2301.) Die Art der Berechnung von PARTINGTON u. CARROLL (Philos. Magazine 49. 665; C. 1925. I. 2617) ist recht unsicher. Über den Zustand des HCN-Dampfes bei Zimmertemp., auf die sie die Annahme der Assoziation zuletzt beschränken, liegen keine experimentellen Daten vor. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2816—17. Leeds, Univ.) KRÜ.

P. Mondain-Monval, *Calorimetrische Untersuchungen am Schwefel und Selen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 58. 1465; C. 1926. I. 1774. 1926. II. 1840.) Von aus CS₂ umkrystallisiertem Schwefel werden Abkühlungs- u. Erwärmungskurven aufgenommen: Nur bei frischen Präparaten erhält Vf. bei ca. 163° einen deutlichen Haltepunkt beim Erwärmen, beim Abkühlen einen Knick mit Temp.-Anstieg; bei älteren Präparaten findet er beim Abkühlen hingegen verschärften Abfall wie HOFFMANN u. ROTHE (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 113; C. 1906. I. 1219). Die Best. des Wärmeinhalts von S zwischen 50—275° u. 15°, wobei die Bldg. von unl. S_μ umgangen u. zum Schluß stets rhomb. S erhalten wurde, ergab deutlich drei Umwandlungen (einschließlich Schmelzen); es wird mit S gearbeitet, der aus CS₂ umkrystallisiert ist, u. mit geschmolzenem u. bei verschiedenen Temp. mit NH₃ behandeltem S, wo man sicherer ist, daß wirklich Gleichgewichte vorliegen. — Beim Selen liegen die Verhältnisse noch komplizierter; die bisher angegebenen Werte für die Umwandlungswärme fl. —> metall. differieren stark; die Best. der spez. Wärmen ist einfacher, das Diagramm, da bei Zimmertemp. zwei metastabile Modifikationen existieren, komplizierter. Die Wärmeinhalte von fl. Selen zwischen 297—222 u. 17° u. die des glasigen zwischen 85—63 u. 17° liegen scharf auf einer Geraden. — Die Umwandlungswärmen werden durch direkte Calorimetrierung bei 130 u. 150° bestimmt (kleiner Weinholdbecher mit Paraffinöl u. elektr. Heizspule in einem elektr. Ofen; zur Eichung wird statt der Glashülle mit Se ein Zinkzylinder eingeführt). Umwandlungswärme glasig —> metall.: 13,3 cal/g [1,08 kcal/Atom], die von rotem krystallin. —> metall. bei ca. 150° 2,22 cal/g [0,18 kcal/Atom]. Erstere Wärmetönung wird beim F. zur Schmelzwärme 16,4 cal/g. Spez. Wärmen: metall. 75—15° 0,078; 217—15° 0,084; kryst., rot 75—15° 0,082; glasig 15—100° 0,106; fl. 300—217° 0,118. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1349—68. 1926. Paris, Sorbonne.) W. A. ROTH.

W. Swietoslawski und **H. Starczewska**, *Bemerkungen über die Korrektion von thermochemischen Angaben*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 22. 395; C. 1926.

I. 600.) Angeregt durch eine Privatmitteilung von ROTH führen die Vff. in der I. c. angegebenen Berechnungsmethode einen Korrektionsfaktor ein für den Fall, daß die Angaben ursprünglich mit abgerundeten At.-Geww. bzw. Mol.-Geww. berechnet sind. Die von VALEUR (Ann. Chim. et Phys. [7] 21. 470 [1900]) bestimmten Verbrennungswärmen (vgl. C. 1926. I. 600) werden neu ausgewertet. (Journ. de Chim. physique 23. 821—22. 1926.) OSTERTAG.

G. H. Brodie, W. H. Jennings und Anson Hayes, *Die Bildungswärme von Zementit, gemessen an einem durch Elektrolyse aus einer reinen Eisenkohlenstofflegierung eutektischer Struktur und Zusammensetzung gewonnenen Präparat*. Best. in der MAHLERSchen Bombe ergeben für die molekulare Bildungswärme des Zementits bei 30° den Wert —13 580 cal., in guter Übereinstimmung mit dem von H. L. MAXWELL bei 650° ermittelten Wert u. mit den Angaben von O. RUFF. — Die Zahlen von CAMPBELL u. von SCHENCK sind unrichtig. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 10. 615—29. 1926.) KANGRO.

Charles G. Maier, George S. Parks und C. Travis Anderson, *Die freie Bildungsenergie von Zinkoxyd*. (Vgl. MAIER u. RALSTON, Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 364; C. 1926. I. 2781.) Vff. bestimmen die Bildungswärme u. die freie Bildungsenergie von ZnO durch Messung der EK. von Ketten vom Typus $H_2 | \text{verd. Ba(OH)}_2 | \text{ZnO} + \text{Zn}$ nach der Methode von SMITH u. WOODS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2632; C. 1924. I. 2771) zu —82600 cal. bzw. —75 930 cal. bei 298° K. u. erhalten daraus einen Entropiewert von 11,46 cal. pro Grad. Ferner wird die spezif. Wärme des ZnO bei tiefen Temp. (zwischen 88 u. 114° K.) bestimmt u. nach dem dritten Wärmesatz die freie Energie zu —76 037 cal. berechnet. Die Entropie ergibt sich nach dieser Methode zu $S_{298} = 10,4$ cal. pro Grad. Diese Werte werden denen von anderen Forschern aus Löslichkeitsbestimmungen abgeleitetem gegenübergestellt. Die genauesten thermodynam. Werte werden durch das Reduktionsgleichgewicht bei hohen Temp. (vgl. I. c.) erhalten, die elektrometr. Messungen geben die Bildungswärme nicht genau genug. Die thermodynam. Best. ist für prakt. Zwecke wohl am geeignetsten, doch müßten die Messungen bis in das Gebiet des fl. Wasserstoffs hinunter ausgedehnt werden, um daran den 3. Wärmesatz prüfen zu können. Am wenigsten befriedigen die aus Löslichkeitsdaten erhaltenen therm. Größen. — Andeutungen für eine allotrope Umwandlung von Zn oder ZnO mit höherer Energie als 300 cal. wurden ebenso wenig gefunden wie Lsgg. von Zn in ZnO oder umgekehrt. — Die EKK.-Messungen liefern für die freie Energie von Zn(OH)_2 einen vorläufigen Wert von $\Delta F_{298} = -132220$ cal. Bei 25° ist Zn(OH)_2 metastabil. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2564—76. 1926. Berkeley [Cal.], Bureau of Mines u. Stanford Univ.) JOSEPHY.

Fritz Schuster, *Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven*. Für Fl. aller Kategorien werden die f -Werte berechnet (f = Dampfdruckkonstante der van der Waalsschen Gleichung, vom Vf. als Dampfdruckfaktor bezeichnet) u. in Abhängigkeit von der reduzierten Temp. ϑ dargestellt. Sämtliche Kurven zeigen ein Abnehmen der f -Werte mit steigender Temp. bis zu einem Minimum u. dann ein Ansteigen bis zu einem endlichen, der krit. Temp. entsprechenden Wert. Die Lage des Minimums hängt vom Mol.-Gew. ab, u. zwar entspricht im allgemeinen einem kleineren Mol.-Gew. eine niedrigere reduzierte Minimumtemp. Bei isomeren organ. Verbb. entspricht einer n. unverzweigten Kette immer ein höherer f -Wert. Assoziierte Stoffe zeigen einen flacheren Verlauf der f -Kurve als n. Die algebraische Darst. der Temp.-Abhängigkeit der f -Werte führt zu Formeln, die in der allgemeinen Form lauten:

$\log p = A - B/T - CT + DT^2$ bzw. $\log p = A - B/T - CT^2 - DT^2 + ET^3$. Es wird gezeigt, daß diese Formeln sich aus theoret. erhaltenen Formeln (z. B. der von NERNST) ableiten lassen, wenn der Logarithmus von ϑ nach Potenzen von $(\vartheta - 1)$ entwickelt wird. (Monatshefte f. Chemie 47. 341—52. 1926. Wien.) LESZYNSKI.

Ernest F. Fiock und Worth H. Rodebush, *Die Dampfdrucke und thermischen Eigenschaften von Kalium und einigen Alkalihalogeniden*. Vff. bestimmen nach der Methode von RODEBUSH u. DIXON (Physical Review [2] **26**. 851; C. 1926. I. 2545) die Dampfdrucke von metall. *K* zwischen 406 u. 760°, von *NaCl* zwischen 976,5 u. 1155°, von *KCl* zwischen 906 u. 1105°, von *KBr* zwischen 906 u. 1062,6°, von *KJ* zwischen 843 u. 1028°, von *CsCl* zwischen 824,7 u. 1020°. Es ergaben sich folgende empir. Dampfdruckgleichungen:

$$K: \log p = -4433/T + 7,1830, \Delta H = 20260 \text{ cal/g Atom.}$$

$$NaCl: \log p = -9419/T + 8,3297, \Delta H = 43050 \text{ cal/g Mol.};$$

$$KCl: \log p = -9115/T + 8,3526, \Delta H = 41660 \text{ cal/g Mol.};$$

$$KBr: \log p = -8780/T + 8,2470, \Delta H = 40130 \text{ cal/g Mol.};$$

$$KJ: \log p = -8229/T + 8,0957, \Delta H = 37610 \text{ cal/g Mol.};$$

$$CsCl: \log p = -8282/T + 8,1772, \Delta H = 37854 \text{ cal/g Mol.}$$

Ferner werden die Entropien bei 298° K. aus den Daten der spezif. Wärmen berechnet, außer für *KJ* u. *CsCl*, für diese wurden die Werte experimentell bestimmt. Für *KBr*, *KJ* u. *CsCl* wurden auch die Schmelzwärmen bestimmt u. für sämtliche genannten Substanzen wurden die Verdampfungswärmen aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung u. für die Halogenide auch die Sublimationswärmen berechnet. Diese werden den von BORN berechneten Gitterenergien u. den nach der Formel von BORN (Ztschr. f. Physik **1**. 45 [1920] berechneten Lösungswärmen der Gasionen gegenüber gestellt. Auffallend sind dabei die außerordentlich kleinen Werte der Lösungswärmen der festen Alkalihalogenide trotz der hohen Werte der Verdampfungswärmen u. Gitterenergien, die Gitterenergie ist fast gleich der Lösungswärme des gasförmigen Ions, d. h. die elektr. Kräfte des Ions sind in Lsg. u. im Krystallgitter in gleichem Maße neutralisiert. Im Vergleich zur Gitterenergie ist auch die Sublimationswärme klein, das bedeutet, daß beim Verdampfen eines Mol. aus dem Gitter die beiden Ionen sich einander mehr nähern, u. das Mol. wird weniger polar. Die Ionisationswärme des Salzdampfes erhält man durch Subtraktion der Sublimationswärme von der Gitterenergie. Auf diese Weise ergibt sich für die Dissoziationswärme von *NaCl*-Dampf in *Na*- u. *Cl*-Ionen ca. 128 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2522—28. 1926. Urbana [Ill.], Univ.)

JOSEPHY.

J. C. W. Frazer, B. F. Lovelace und R. K. Taylor, *Die Dampfdrucke von Kaliumnitratlösungen bei 20°*. Vff. untersuchten mit großer Sorgfalt u. unter Vermeidung möglichst aller Fehler die Dampfdruckkurve von verschieden starken Kaliumnitratlsgg. bei einer Temp. von 19,94°. Die verwendeten Konz. schwankten zwischen 0,1-n. u. 2,9-n. Zum Schluß werden die Kurven des Kp., des F. u. des Dampfdruckes zusammengestellt, aus denen hervorgeht, daß das BABOSCHE Gesetz nur für geringe Konz. gültig ist. Die Dampfdruckkurve liegt in der Mitte, wie voraus zu sehen ist. (Journ. Physical Chem. **30**. 1669—77. 1926. Baltimore [Md.])

HAASE.

W. A. Felsing und S. A. Durban, *Die Dampfdrucke, Dichten und einige abgeleitete Größen für Aceton*. Es werden die Dampfdrucke von reinem, wasserfreiem Aceton zwischen -69,50 u. +65,80° u. die D.D. u. spezif. Volumina zwischen -90,00 u. +51,65° bestimmt. Das Aceton wird in das Pyknometer bzw. Piezometer aus einem mit *NaJ*·3(*CH*₃)₂*CO*-Krystallen gefüllten Gefäß hinüberdestilliert. Die gemessenen Dampfdrucke lassen sich befriedigend durch die Formel:

$$\log_{10} p = -2986,21241/T + 20,7597806 - 40,8472641 \cdot 10^{-3} T + 42,6623920 \cdot 10^{-6} T^2$$

darstellen, die gemessenen D.D. durch die Formel:

$$d \text{ (g/ccm)} = 1,091301 - 92,722 \cdot 10^{-5} T - 32,331 \cdot 10^{-8} T^2.$$

Zwischen -73,14° u. +20° wird die Löslichkeit von *CO*₂ in Aceton durch die Formel:

$$\log_{10} S = 2615,017/T - 18,085436 + 66,55546 \cdot 10^{-3} T - 79,07114 \cdot 10^{-6} T^2$$

wiedergegeben. Nach CLAUDIUS-CLAPEYRON wird die latente Verdampfungswärme des Acetons berechnet. Sie ergibt sich bei -60,00° zu 155,46 cal/g, bei 0,00° zu 138,05

u. bei +60,00° zu 120,48. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2885—93. 1926. Austin, Texas.) LESZYNSKI.

Leonor Michaelis, Hydrogen ion concentration. Vol. I, Principles of the theory. Trans. from 2nd German ed. London: Bailliere 1926. 8°.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. Limburg, *Über Emulsionen*. Im Anschluß an die Theorien von FREUNDLICH von SMOLUCHOWSKI, GOUY wird der Einfluß der elektr. Ladung der Teilchen u. der Oberflächenadsorption auf die krit. Geschwindigkeit der Teilchen u. die Koagulationsgeschwindigkeit von Emulsionen behandelt. Es wird gezeigt, daß die koagulationshemmende Wrkg. einer bestimmten elektr. Ladung der Teilchen mit wachsender Leitfähigkeit des Mediums kleiner wird. Gegen die Annahme eines krit. Potentials durch POWIS (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 186; C. **1915**. I. 1295. Journ. Chem. Soc. London **109**. 734; C. **1916**. II. 1109) sprechen einige seiner eigenen Versuchsergebnisse u. wichtige theoret. Gründe. Für die Stabilisation durch Schutzkolloide, Emulgatoren u. elektr. Ladungen gilt allgemein, daß jeder Unterschied in der Struktur der Grenzfläche disperse Phase — dispergierende Phase der Koagulation entgegenwirkt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 772—82. 1926.) KRÜGER.

S. L. Jindal und **N. R. Dhar**, *Peptisierung und Koagulation einiger Hydroxydsole*. Vff. untersuchen das Verh. von $Al(OH)_3$ -, $Cr(OH)_3$ -, $Zn(OH)_2$ - u. $Be(OH)_2$ -Solen gegenüber den Elektrolyten KOH, KNO_3 , $BaCl_2$ u. $Ba(NO_3)_2$. Wenn ein Überschuß von KOH zu einer Lsg. eines Al-Salzes gegeben wird, wird $Al(OH)_3$ zuerst ausgefällt u. geht dann wieder in Lsg. Beim Zusatz von KNO_3 , $BaCl_2$ u. $Ba(NO_3)_2$ tritt keine Ausflockung ein, die durch KOH u. Al-Salze gebildeten $Al(OH)_3$ -Sole sind also beständig. Das durch KOH aus Cr-Salzen ausgefallte u. im Überschuß von KOH wieder in Lsg. gegangene $Cr(OH)_3$ bildet eine kolloidale Lsg. Andeutungen für Komplexsalzbildungen werden nicht gefunden. Wenn Zn-Salzlsgg. mit KOH behandelt werden, geht ein großer Teil des Zn in den komplexen Zustand unter B. von Kaliumzinkat, während nur eine kleine Menge Zn eine kolloidale $Zn(OH)_2$ -Lsg. bildet. Beim Be liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt wie beim Zn, der größte Teil des Be bildet kolloidale $Be(OH)_2$ -Lsg. u. der kleinere Teil Komplexverb. (Chem. News **133**. 177—83. 1926. Allahabad [Indien], Univ.) JOSEPHY.

A. Gutbier, *Thermische Kolloidsynthesen*. III. *Kolloides Quecksilber*. (Experimentelle Mitarbeit von **A. Köhler** und **W. Schieber**.) (II. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 199; C. **1926**. II. 1835.) Vf. bearbeitete die Darst. von *kolloidem Hg* nach der Methode von NORDLUND (Kolloid-Ztschr. **26**. 128; C. **1920**. I. 875) unter Befolgung der bei der Darst. von kolloidem S geschilderten Arbeitsweise (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 163; C. **1926**. I. 3520). Die Angaben von NORDLUND werden bestätigt u. teilweise ergänzt. Die Systeme des kolloiden Hg werden etwas homogener, wenn man den Hg-Dampf in Eiswasser dest. Sie wandern im COEHNSCHEN App. zur Anode, sind sehr instabil u. enthalten maximal 2,5% Hg. Legt man bei der Herst. der Sole wss. Extrakte von Schutzkolloiden, z. B. *Gummi arabicum* in 1%ig. Lsg. vor, so läßt sich die Haltbarkeit der Sole etwas steigern. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **158**. 99—132. 1926. Jena, Univ.) WURSTER.

A. Highfield, *Die kolloiden Eigenschaften von Nitrocellulosesolen in Lösungsmittelgemischen*. (Ztschr. f. physik. Ch. **124**. 245—69. 1926. — C. **1926**. II. 1515.) LE.

K. C. Sen, *Antagonistische Wirkung von Ionen bei der Koagulation von Kolloiden*. Zusammenfassung früherer Arbeiten des Vfs. (vgl. Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. **3**. 81; C. **1926**. II. 2147. Nature **118**. 481; C. **1926**. II. 2965). (Chem. News **133**. 131 bis 132. 1926. Allahabad, Univ.) JOSEPHY.

Yngve Björnsthål, *Die elektrische Doppelbrechung in Kolloiden*. Vf. untersuchte die elektr. Doppelbrechung einer Anzahl kolloider Lsgg. in Abhängigkeit von der Feldstärke, sowie die ihrer Dispersionsmittel. Es wurden untersucht: *Hg-*, *Au-*, *S-u. p-Azoxyphenetolsole*. Das Verh. ist auch dem Sinne nach uneinheitlich. Für *Au-Sol* wurde auch die Abhängigkeit von Teilchengröße u. Wellenlänge bestimmt. Für gewisse *Au-Sole* wurde auch ein Zeichenwechsel mit der Zeit gefunden. An Dispersionsmitteln wurden *W. u. NaCl-Lsgg.* untersucht. Theoret. Vorstellungen lassen sich noch nicht geben, Schlüsse auf die Struktur nicht ziehen. (*Philos. Magazine* [7] **2**. 701—32. 1926. Upsala.)

KYROPOULOS.

Phani Bhusan Ganguly, *Einfluß der Hydrolyse der Gelatine auf die Goldzahl und auf die Peptisation anderer Substanzen*. Die Goldzahl von Handelsgelatine ist sehr schwankend u. viel höher als diejenige gereinigter *Gelatine*. Wenn gereinigte Gelatine einige Tage im feuchten Zustande gelagert wird, nimmt die Goldzahl ab, beim Kochen der Lsgg. tritt erst Abnahme, dann Zunahme über den ursprünglichen Wert hinaus ein; die ersten Hydrolysenprodd. der Gelatine erhöhen also deren peptisierende Wrkg. Verd. der Gelatinelsgg. bei 70° ist ohne Einfluß auf die Goldzahl. Teilweise hydrolysierte Gelatine ist auch ein besseres Peptisationsmittel für *Ag₂CrO₄* u. *PbCrO₄*. (*Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc.* **3**. 177—86. 1926. London, Univ.)

KRÜGER.

H. Schulz, *Optische Bestimmung der Dicke einer Oberflächenschicht*. Zum Vers. von SISSINGH u. GROOSMULLER (*Physikal. Ztschr.* **27**. 518; C. 1926. II. 1517), die Differenz zwischen dem Polarisations- u. Haupteinfallswinkel zu erklären, bemerkt Vf., daß er bereits in Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 1916. 384 die Annahme einer anisotropen Oberflächenschicht gemacht hat, die die Erscheinung erklären läßt. Die Dicke der natürlichen Oberflächenschicht ergibt sich für verschiedene Wellenlängen verschieden. (*Physikal. Ztschr.* **27**. 711—12. 1926.)

BIKERMAN.

C. W. Zahn, *Die Bewegung organischer Substanzen auf Wasser- und anderen Flüssigkeitsoberflächen*. Es wird zunächst die Bewegungsfähigkeit einiger fester organ. Substanzen an der Grenzfläche W.-Luft untersucht, wobei sich ergibt, daß die Verb. *Campher*, *Borneol*, *Bernsteinsäure*, *Zimtsäure*, *Salicylsäure*, *Benzoesäure*, *Phenol*, *Acetanilid*, *Vanillin* u. *Trimethyllessigsäure* sich bewegen; ferner wird das Verhältnis der Oberflächenspannung des W. zu der der gesätt. Lsg. der Verb., sowie die D. der gesätt. Lsg. bestimmt u. werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Alle sich bewegenden Substanzen verringern die Oberflächenspannung. 2. Alle sich nicht bewegenden Substanzen verändern die Oberflächenspannung nicht oder geben eine geringe Erhöhung oder Erniedrigung. 3. Die Bewegung beruht auf Lsg. der Substanz; stärkere Lösungsgeschwindigkeit (z. B. bei höherer Temp.) vermehrt die Bewegungsgeschwindigkeit; keine Verb. bewegt sich auf ihrer gesätt. Lsg. 4. Die Krystallform hat keinen Einfluß. — Besondere Verss. ergeben, daß der Dampfdruck nicht als die Ursache der Bewegung betrachtet werden kann. — An die Grenzfläche W.-Luft gebracht zeigen Flüssigkeiten mit „positivem Ausbreitungskoeffizienten“ eine Bewegung, die proportional der Löslichkeit u. der Asymmetrie des Mols in Hinblick auf die polaren Gruppen zunimmt. — Die Bewegung wird aufgehoben, wenn die B. einer Grenzschicht verhindert wird; dies ist der Fall, wenn die Fl. schon mit der betreffenden Substanz gesätt. ist, oder wenn durch einen anderen Stoff schon eine Grenzschicht von stark orientierten Moll. gebildet ist; deshalb bewegt sich auch ein Campherstück auf der Grenzfläche W.-Benzaldehyd nicht, wohl aber zwischen W.-Äthylenbromid, -Octan, -CS₂, Bzl. u. -Toluol. — Da die oben erwähnten positiv adsorbierten Substanzen alle zu dem sogenannten asymmetr. Typ, die negativ adsorbierten, dagegen zu dem symmetr. Typ gehören, kann man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit voraussagen, welche Substanzen sich bewegen. Folgende Verb. zeigen das Phänomen: *Eg.*, *Monochloressigsäure*, *Trichloressigsäure*, *Dodekansäure*, *Malonsäure*, *Adipinsäure*, *Suberinsäure*, *Citronen-*

säure, Phenylessigsäure, Hydrozimsäure, Mandelsäure, Phthalsäure, Chloralhydrat, Pinakon, Acetoxim, Propionamid, Succinimid, as-Dimethylharnstoff, Urethan, Methylsemicarbazid, Hexamethylentetramin, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, o-Nitrophenol, Guajacol, o-Kresol, m-Phenylendiamin, p-Toluolsulfamid, Phenylhydrazin, Cumarin, Heliotropin, Aspirin, Antipyrin, Menthol, Li-Oleat, Na-Butyrat, Na-Valerianat. Ausnahmen von der Regel bilden das symmetr. Hexamethylentetramin u. einige asymmetr. Substanzen, z. B. Glykokoll, die sich nicht bewegen; letztere gehören jedoch zu den ionisierten Verbb. u. werden aus diesem Grunde negativ adsorbiert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 783—91. 1926. Gorinchem, Lab. der „R. H. B. S.“) W. WOLFF.

A. Magnus, *Über Adsorption*. 11. *Kinetische Theorie der Gasadsorption*. (10. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 220; C. 1926. II. 1839.) Vf. führt bei der Ableitung der kinet. Theorie der Gasadsorption den Begriff der krit. Adsorptionstemperatur C' ein. Bei dieser Temp. wird die Adsorptionswärme U gleich Null u. bei höheren Temp. als $\frac{2}{3} C$ ist keine Adsorption mehr möglich. Der Zusammenhang mit der Konstanten C von LORENZ u. LANDÉ (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 47; C. 1923. I. 1102) wird abgeleitet. Die Dipoltheorie wird auf die Adsorption von CO_2 hoher Konz. angewandt; unter der Voraussetzung einer zwischen den adsorbierten Molekülen wirkenden Abstoßung leitet Vf. eine der VAN DER WAALSschen ähnliche Zustandsgleichung $\pi (\Omega - \beta) = RT$ ab, in der π den Gasdruck parallel zur adsorbierenden Fläche auf 1 cm, Ω die molare Oberfläche des Adsorbens u. β das doppelte der von einem Mol des Gases bei dichtester Lagerung der Moleküle bedeckten Fläche bedeuten. In Ergänzung zu der Anschauung der CO_2 -Molekel durch EUCKEN (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 100. 159; C. 1922. III. 348) hält es Vf. für zweckmäßig, die Dipole der CO_2 nicht für starr anzusehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 158. 67—83. 1926. Frankfurt a. M., Inst. f. physikal. Chem.) WURSTER.

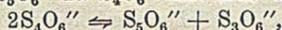
J. Huebner und **K. Venkataraman**, *Das Verhalten verschiedener Stärken gegen Farbstoffe und Jod*. Teil II. (I. vgl. Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 110; C. 1926. II. 1740.) In Fortsetzung ihrer Arbeit untersuchen Vff. das Verh. der verschiedenen Stärkearten gegen J u. Br in Dampfform u. J in wss. KJ-Lsg. u. anderen Lösungsm., ferner das Verh. von gelatinierter Stärke gegen J-Dampf u. J in KJ-Lsg. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Der Aschegehalt scheint ebenso wie die Größe der Stärkekörner die Menge des adsorbierten J zu beeinflussen. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 327—32. 1926. Madras.) BRAUNS.

B. Anorganische Chemie.

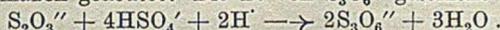
L. Löwenstein, *Feuergefährlichkeit hochprozentiger Wasserstoffsperoxydlösungen*. Die Verss. von AGDE u. ALBERTI (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1033; C. 1926. II. 2214) beziehen sich nur auf 60%_{ig}. H_2O_2 . 30-gewichtsprozentiges ist vollkommen ungefährlich. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1534. 1926. Berlin.) JUNG.

F. Foerster und **K. Centner**, *Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze*. IV. *Über die Einwirkung der schwefligsauren Salze auf Polythionate*. (III. vgl. FOERSTER u. VOGEL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 161; C. 1926. II. 1519.) Vff. untersuchen den Einfluß sowohl von Sulfit, als auch von Bisulfit auf die Polythionate bei 0°. Die bimol. Rk. $S_4O_6'' + SO_3'' \rightarrow S_3O_6'' + S_2O_3''$, die nur bei einem Überschuß an SO_3'' vollständig verläuft, hat bei 0° die Geschwindigkeitskonstante 0,0103 (Zeit in Min., Konz. in Millimol/l). Auch die Wechselwrkg. zwischen Pentathionat u. Sulfit erweist sich als bimolekular, ihre Geschwindigkeitskonstante, ebenfalls auf Min. u. Millimol/l bezogen, ergibt sich bei 0° zu 0,233, also 22-mal so groß, wie die mit Tetrathionat. Hierbei spielt wegen des großen Geschwindigkeitsunterschiedes u. des SO_3'' -Überschusses der Abbau des bei der Rk. des Pentathionats ge-

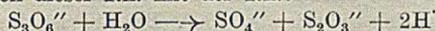
bildeten Tetrathionats noch keine Rolle, dieser schließt sich vielmehr erst als Folgevorgang an den Abbau des S_5O_6'' zu S_4O_6'' an. Das Gleichgewicht:



dessen Einstellung durch Thiosulfat beschleunigt wird, wird durch den angewandten kleinen Sulfitüberschuß so weit nach rechts verschoben, daß es für die Sulfitrk. prakt. keine Rolle spielt. — Bisulfit reagiert mit Tetrathionat nur äußerst träge, die Geschwindigkeitsfaktoren der Sulfit- u. Bisulfitrk. verhalten sich wie $1:1,8 \cdot 10^{-3}$. Es wird sogar vermutet, daß es überhaupt nur die in einer verd. Bisulfitlsg. vorhandenen SO_3'' sind, durch welche das Bisulfit auf Tetrathionat einzuwirken vermag. Zwischen S_4O_6'' u. HSO_3' stellt sich das Gleichgewicht $S_4O_6'' + HSO_3' \rightleftharpoons S_3O_6'' + S_2O_3'' + H'$ so träge ein, daß es von der Zers. des entstehenden Trithionats überlagert wird. Viel schneller reagiert Bisulfit mit Pentathionat. Das Geschwindigkeitsverhältnis der Rkk. mit Penta- u. Tetrathionat ist dasselbe wie bei den entsprechenden Sulfitrk. Es wird gezeigt, daß die Rk. $S_5O_6'' + HSO_3' \rightleftharpoons S_4O_6'' + S_2O_3'' + H'$ in beiden Richtungen verlaufen kann. Eine beobachtete Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit zwischen S_4O_6'' u. SO_3'' bei gleichzeitiger Anwesenheit von HSO_3' wird dadurch erklärt, daß die mit HSO_3' im Gleichgewicht stehende kleine H' -Konz. in geringem Grade die B. von S_5O_6'' veranlaßt, dessen größere Abbaugeschwindigkeit durch SO_3'' den rascheren SO_3'' -Verbrauch verursacht. — Die bei der Einw. von Bisulfit auf Tetrathionat u. auf Pentathionat auftretenden Folgevorgänge (B. von S_3O_6'' , SO_4'' u. S) werden von den Vf. folgendermaßen gedeutet: Die B. von S_3O_6'' geschieht durch die Rk.:



Durch Zusammenwirken dieser Rk. mit der Rk.:



u. der Rk. $S_2O_3'' + H' \rightarrow HSO_3' + S$ werden im späteren Verlauf der Einw. von HSO_3' auf S_5O_6'' bzw. S_4O_6'' die Ionen S_2O_3'' , HSO_3' u. H' gemeinsam zur Erzeugung von SO_4'' u. S verbraucht. Wenn diese drei Vorgänge sich in der Weise gleichzeitig abspielen, daß die von einem von ihnen erzeugten Stoffe im nächsten Augenblick durch einen der anderen Vorgänge zum Verschwinden gebracht werden, können sie derart zusammenwirken, daß das Endergebnis der Gleichung:



entspricht; dabei spielt S_3O_6'' die Rolle des Katalysators. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 157. 45—82. 1926. Dresden, Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

Adolf Müller, *Über die Anwendung von Spülelektroden zur elektrolytischen Reindarstellung von Wasserstoff.* (Unter Mitwirkung von A. Sauerwald.) Vf. untersucht den in einer Apparatur nach NIESE (Physikal. Ztschr. 24. 12; C. 1923. I. 808) entwickelten H_2 mit alkal. Pyrogallollsg. u. stellt fest, daß er nur dann sauerstofffrei ist, wenn er noch über glühendes Cu geleitet wurde; ohne vorgeschaltetes Cu tritt nach 8 Stdn. (Gesamtstromstärke 7,2 Amp.) deutliche Rotfärbung der Pyrogallollsg. ein. Die U-Rohranordnung nach GAEDE (Ann. der Physik 41. 302; C. 1913. II. 333) bietet vielleicht etwas bessere Garantie gegen Gasvermischung. (Physikal. Ztschr. 27. 778—79. 1926. Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) R. K. MÜLLER.

W. Ipatjew, *Verdrängung der Metalle, Metalloide und ihrer Oxyde aus wässrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter Druck bei erhöhter Temperatur. Synthese von Mineralien.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 664—704. 1926. — C. 1926. II. 1624.) BIKERMAN.

Ernst Murmann, *Versuche zur Auffindung des sechsten Alkalis.* (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. 28. 42; C. 1925. I. 2584.) Vf. berichtet über seine Vers., das nach dem period. System der Elemente zu erwartende *Ekacäsium* zu suchen. Die Linie 3861,5 wurde im Funkenspektrum, untersucht von EXNER u. HASCHEK, gefunden in Halleiner Mutterlaugensalz, Zigarrenasche, Nordseewasser, $MgCl_2$, Rb-Alaun, Heu- u. Pilzasche; nicht gefunden wurde sie in Cs-Alaun, aus 30000 kg $MgCl_2$ mit $Al_3(SO_4)_2$ gefällt, in

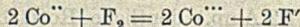
Mutterlauge von der Oxalsäuregewinnung, in Pottasche aus Rübenmelasse u. in der Mutterlauge von der Li-Salzgewinnung. Verss., CsClO_3 durch Umkrystallisieren zu zerlegen in schwerer u. leichter Lösliches, verliefen negativ. (Österr. Chem.-Ztg. **29**. 226—27. 1926. Freudenthal, Schles.) JUNG.

John Hume und **Bryan Topley**, *Die Dichte von Calciumcarbonathexahydrat*. Vf. bestimmen die D^0 von $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (aus einer Lsg. von CaO in Rohruckerlsg. durch Fällung mit CO_2 bei 0° gewonnen) nach 2 Methoden u. erhalten unter Berücksichtigung der vorhandenen Einschlüsse von Zucker oder Kalk-Zuckerverb. D^0 1,834 u. 1,817, d. h. beträchtlich höhere Werte als in der Literatur angegeben werden. Für die D . des bei der Zers. des Hexahydrats gebildeten Calcits wird 2,72 gefunden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 2932—34. Leeds, Univ.) KRÜGER.

F. H. Loring, *Suche nach den fehlenden Elementen. Eine Entgegnung auf die Kritik von W. Prandtl, von Walter und Ida Noddack und von anderen*. (Vgl. PRANDTL, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1049; C. **1926**. II. 1938. NODDACK u. NODDACK, Metallbörse **16**. 2129; C. **1926**. II. 1938.) Vf. weist die gegen seine Arbeiten (vgl. LORING u. DRUCE, Chem. News **131**. 289. 305. 321. 337; C. **1926**. I. 857. 858. LORING, Chem. News **131**. 371; C. **1926**. II. 859) erhobenen Einwände zurück. Wenn auch die Röntgenbefunde Ungenauigkeiten einschließen, so wird doch der chem. Befund davon nicht betroffen. (Chem. News **133**. 276—78. 1926.) JOSEPHY.

S. Husain und **J. R. Partington**, *Ferri- und Mangandichromate*. Vf. haben festes *Ferridichromat*, $\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, durch Einw. eines Überschusses von frisch gefälltem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf eine wss. Lsg. von reinem CrO_3 dargestellt. Es ist eine braune hygroskop. M., ll. in W. Die Lsg. hydrolysiert bei starker Verdünnung u. wird beim Kochen trübe. Die feste Substanz zers. sich teilweise bei 100° . Bei 140° ist das Chromatradikal weitgehend zers., u. ein schwarzer Rückstand bleibt, der wl. in W. u. h. konz. HCl ist, beim Kochen mit konz. HCl bildet sich eine grüne Lsg. *Mangandichromat*, MnCr_2O_7 , wurde durch Einw. von frisch gefälltem MnCO_3 auf reine Chromsäurelsg. in Lsg. erhalten. Verss., es im festen Zustand oder als Doppelsalz mit K_2CrO_4 zu isolieren, scheiterten. Die Lsg. ist dunkelrot. (Chem. News **133**. 386—87. 1926. London, Univ.) JOS.

Fr. Fichter und **Herbert Wolfmann**, *Oxydationen mit Fluor*. VI. *Darstellung von Kobaltisulfat*. (V. vgl. Helv. chim. Acta **9**. 692; C. **1926**. II. 1123.) *Kobaltisulfat*, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, dargestellt durch Einleiten von F in eine gekühlte Lsg. von 24 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 125—150 ccm 8-n. H_2SO_4 , Abscheidung durch Eis-Kochsalz-Kühlung in blaugrünen, dünnen, glänzenden Blättchen, Absaugen durch einen Filtertiegel aus gesintertem Al_2O_3 . Gibt im allgemeinen die von MARSHALL (Journ. Chem. Soc. London **59**. 760 [1891]) angegebenen Rkk. — *Kobaltifluorid* ist nur in geringer Ausbeute durch Behandeln einer Lsg. von CoCO_3 in 30%ig. HF mit F zu erhalten, da anscheinend die B. von H_2O_2 schädlich wirkt. — Die Formulierung:



berücksichtigt nicht die Möglichkeit einer sekundären Oxydation in schwefelsaurer Lsg., indem zuerst aus H_2SO_4 u. F ein O-reicheres Oxydationsmittel gebildet wird, das dann die Umwandlung von CoSO_4 in $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ bewirken könnte. (Helv. chim. Acta **9**. 1093—96. 1926. Basel, Anst. f. anorg. Ch.) W. WOLFF.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Das basische Kupfersulfat. Eine Erwiderung*. (Vgl. FOWLES, Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1845; C. **1926**. II. 1744.) Die Individualität der von FOWLES beschriebenen bas. Sulfate ist nicht erwiesen. Vf. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2796; C. **1926**. I. 2425) erhielt im Gegensatz zu FOWLES das Salz $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ immer in leicht auswaschbarer, nicht gelatinöser Form; die Analysen der festen u. fl. Phasen entsprechen zweifellos wahren, von der Art des angewandten CuO oder $\text{Cu}(\text{OH})_2$ unabhängigen Gleichgewichten. Die Unterss. des Vf.s bei 25° u. von BELL u. MURPHY (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1500; C. **1926**. II. 1004) bei 100° zeigen, daß bei diesen Temp. nur die Verb. $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ existiert.

(Journ. Chem. Soc. London 1926. 2868—72. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

Helene Baader, *Zur Untersuchung von Schwefelkiesen*. Vf. berichtet über die mikrophograph. Unters. verschiedener Pyrite. Die Ergebnisse der chem. Analyse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Chem.-Ztg. 50. 973. 1926. Cöthen.) JUNG.

G. Spacu, *Beitrag zum Studium der Konstitution der Doppelsalze. Die Ammine der Doppelsalze*. XI. (X. vgl. SPACU u. CATON Bulet. Societat da Stiinte din Cluj 2. 332; C. 1925. I. 2435.) Durch Einw. von Äthylendiamin, Urotropin, Piperazin, Pyridin, Anilin u. Benzylamin auf das Doppelsalz $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ wird eine Reihe homogener u. heterogener Ammine erhalten, in denen die W.-Molekeln des ursprünglichen Salzes ganz oder teilweise durch Molekeln der Basen ersetzt sind. Für die Formulierung des Doppelsalzes als Komplex $[CdCl_4][Cu(H_2O)_4]$ spricht 1. die Struktur der gebildeten Ammine, 2. die Tatsache, daß es im Gegensatz zu $CdCl_2$ in A. bei gewöhnlicher Temp. ll. ist. — $[CdCl_4][Cu(C_6H_{12}N_4)_2]$: Brauner, gelatinöser, nach kurzer Zeit krystalliner Nd.

beim Vermischen einer Lsg. von 1,5 g Urotropin in 75 ccm k. A. u. einer frischen Lsg. von 2 g feingepulvertem $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ in 30 ccm A. unter Schütteln; in W. mit hellblauer Farbe l., dabei allmählich hydrolysiert; an der Luft beständig, nicht lichtempfindlich; in den gewöhnlichen Lösungsmm. unl., in A. wl., krystallisiert daraus in goldenen Nadeln. — $[CdCl_4][Cu(C_6H_{14}N_4)_2]$: bei 1-std. Behandeln von 2 g des

vorigen Ammins mit 25 ccm Pyridin unter beträchtlicher Wärmeentw. u. vorübergehender Bldg. eines grünen Körpers; blaue Nadeln; wl. in Pyridin, sonst unl.; durch W. zers. — $[CdCl_4Cu en_2]$: Eine Lsg. von 0,6 g Äthylendiamin in 25 ccm A. wird unter Schütteln langsam zu einer frischen Lsg. von 1,5 g $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ in 50 ccm A. zugegeben; es entsteht ein hellbrauner Nd., der blaugrau u. schließlich violett wird; kleine, an der Luft sehr beständige Krystalle, wl. in A., ll. in alkoh. Äthylendiaminlsg., in W. mit violetter Farbe l. — $[CdCl_4][Cu en_2]$: 1 g des vorigen Ammins langsam in

20 g Pyridin eintragen u. 1 Min. durch Einstellen in h. W. erhitzen; violettes krystallines Pulver, etwas heller als das vorige; durch Kochen mit W. hydrolysiert. — $[CdCl_4][Cu en_4]$: 1 g $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ werden zu einer Lsg. von 5 ccm Anilin u. 5 ccm A. in 60 ccm Bzn. (Kp. 60—80°) zugesetzt, 15 Min. geschüttelt, noch 1 g $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ zugefügt, weitere 2 Stdn. geschüttelt u. nach mehrstd. Stehen filtriert; graue Blättchen, in den gewöhnlichen Lösungsmm. unl., durch h. W. zers. — $[CdCl_4][Cu(Pip)_2]$: bei langsamem Vermischen einer frischen Lsg. von 2 g $CdCl_2 \cdot$

$CuCl_2 \cdot 4H_2O$ in 30 ccm A. mit einer Lsg. von 3 g Piperidin in 30 ccm A. entsteht ein dunkelgrüner gelatinöser Nd., der nach 1/2-std. Schütteln hellgrün u. krystallin wird; unl. in gewöhnlichen Lösungsmm., durch k. W. hydrolysiert. — $[CdCl_4][Cu(Pip)_2]$: 1 g des vorigen Ammins wird mit 20 ccm Pyridin schnell erhitzt u. 5 Min. im Sieden

erhalten; blaugrünes Pulver, sonst ebenso. — $[CdCl_4][Cu(C_6H_5 \cdot CH_2NH_2)_4]$: Zu einer Lsg. von 3 g $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ in 30 ccm k. A. wird langsam unter Rühren eine Lsg. von 4 g Benzylamin in 10 ccm A. zugegeben, wobei ein voluminöser, krystalliner, hellblauer Nd. ausfällt u. nach 30-std. Stehen in verschlossenem Gefäß unter zeitweisem Schütteln 50 ccm A. zugesetzt; wl. in A., durch W. hydrolysiert; wird an der Luft grün. — $[CdCl_4][Cu(C_6H_5 \cdot CH_2NH_2)_6]$: Zu einer Lsg. von 3 g Benzylamin in

5 ccm A. u. 50 ccm Bzn. 1 g feingepulvertes $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ in kleinen Portionen zusetzen, einige Zeit schütteln, 4 Stdn. stehen lassen; blaue Nadeln, etwas dunkler als das vorige Ammin; in den gewöhnlichen Lösungsmm. unl., sonst wie das vorige. — $[CdCl_4][Cu(C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 \cdot HCl)_4]$: durch Eintragen von feingepulvertem $[CdCl_4]$

— $[CdCl_4][Cu(C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 \cdot HCl)_4]$: durch Eintragen von feingepulvertem $[CdCl_4]$

[Cu(C₆H₅·CH₂NH₂)₄(H₂O)₂] in alkoh. HCl bei gewöhnlicher Temp.; citronengelbe Blättchen, in W. sl.; l. in alkoh. HCl; an der Luft sehr beständig. (Bulet. Societat da Stiinte din Cluj 3. 1—15. 1926. Cluj, Univ.) KRÜGER.

G. Spacu und L. Caton, *Über die Ammine der Doppelsalze*. XII. (XI. vgl. vorst. Ref.) NiCl₂·2CdCl₂·12H₂O gibt mit Anilin ein Aquoheptammin, CoCl₂·2CdCl₂·12H₂O,

mit Pyridin ein Oktammin der Konstitution CdCl₆ $\left[\begin{array}{c} \text{Ni} \text{ An}_5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. [CdCl₆] $\left[\begin{array}{c} \text{CoPy}_6 \\ \text{CdPy}_2 \end{array} \right]$;

die Konst. der Doppelsalze ist daher wahrscheinlich [CdCl₆] $\left[\begin{array}{c} \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6 \\ \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6 \end{array} \right]$ bzw. [CdCl₆] $\left[\begin{array}{c} \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \\ \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6 \end{array} \right]$. Die Koordinationszahl des Co kann offenbar unter dem Einfluß eines

Anions mit großem Vol. — [CdCl₆] — steigen. Die Doppelchloride eines Schwermetalles u. eines Erdalkalimetalls oder zweier Schwermetalle haben wahrscheinlich im festen Zustand eine komplexe Struktur von verschiedener Stabilität. Sie zerfallen nach ihrer Stabilität in 2 Klassen: 1. Doppelchloride vom Typus [Me''Cl₄][Me'(H₂O)₄] (Me'' = Cd, Hg; Me' = Ba, Cu, Mn, Co, Ni). 2. Doppelchloride, in denen das Ver-

hältnis der Zentralatome 1:2 ist, vom Typus [Me''Cl₆] $\left[\begin{array}{c} \text{Me}'(\text{H}_2\text{O})_6 \\ \text{Me}''(\text{H}_2\text{O})_6 \end{array} \right]$ (Me'' = Cd, Me' = Mn, Co, Ni) u. vom Typus [Me''Cl₆][Me'(H₂O)_n]₂ (Me'' = Cd, Ba; Me' = Ni,

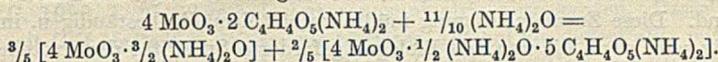
Cd. n = 2 oder 6.) — CdCl₆ $\left[\begin{array}{c} \text{Ni} \text{ An}_5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Zu einer Lsg. von 5 ccm Anilin in 5 ccm

A. u. 100 ccm Bzn. werden 2 g NiCl₂·2CdCl₂·12H₂O zugesetzt, geschüttelt u. 24 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln stehen lassen. Nilgrünes, krystallines Pulver, l. in k. W., wl. in A., unl. in Bzl. u. Chlf., lichtempfindlich, gibt bei schwachem Erhitzen nur W. ab. — [CdCl₆] $\left[\begin{array}{c} \text{CoPy}_6 \\ \text{CdPy}_2 \end{array} \right]$: 6-std. Schütteln von 1 g CoCl₂·2CdCl₂·12H₂O mit einer Lsg. von 10 ccm Pyridin in 5 ccm A. u. 40 ccm Bzn.; hellrosa Pulver, l. in W., wl. in A. u. unl. in andern gewöhnlichen Lösungsmm.; durch verd. Mineralsäure zers. (Bulet. Societat da Stiinte din Cluj 3. 105—11. 1926. Cluj, Univ.) KRÜGER.

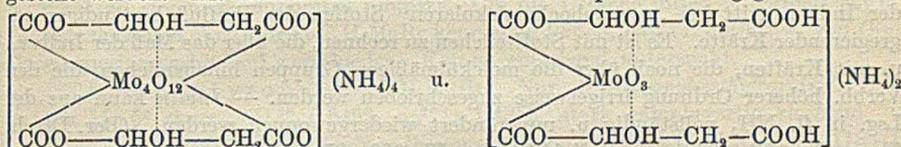
J. G. F. Druce und E. J. Weeks, *Die festen Hydride von Wismut und Zinn. Eine Erwiderung an Strecker und Daniels*. (Vgl. WEEKS u. DRUCE, Journ. Chem. Soc. London 127. 1069. 1799; C. 1925. II. 904. 2253. WEEKS, Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 201; C. 1926. I. 2316.) Vf. glauben, daß STRECKER u. DANIELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1691; C. 1926. II. 2549) gar nicht die von den Vf. (l. c.) untersuchten Substanzen (Bi₂H₂, BiH₃, Sn₂H₂) gehabt haben. Die festen Dihydride glühten u. leuchteten bei langsamem Erhitzen. (Chem. News 133. 243—44. 1926. Battersea Grammar School.) JOSEPHY.

E. Darmois, *Eigenschaften der Molybdän-Äpfelsäurekomplexe*. II. *Einwirkung der Basen*. (I. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 723; C. 1926. II. 2040.) Die Einw. von NH₄OH auf das Ammoniumdimolybdatomalat wird polarimetr. untersucht. Dabei zeigt sich, daß beim Zufügen von mehr als 2 Moll. NH₃ zu 2 MoO₃·C₄H₆O₅ die Drehung rasch sinkt; das NH₄-Salz zersetzt sich mit einem Überschuß der Base. Es wurde nun die Molarrefraktion in verschiedenen konz. Lsgg. festgestellt u. gefunden, daß in konz. Lsgg. die Kurve bei 3 Moll. NH₃ einen scharfen Knick zeigt. Fügt man zu dem NH₄-Salz NaOH, so beobachtet man eine ähnliche Veränderung von [α], ohne daß NH₃ entweicht. Die Kurven sind sehr ähnlich denen des NH₃. Ba(OH)₂ gibt diese analoge, aber raschere Zers. u. zwar entspricht die Kurve für eine Konz. von 40 g in 100 ccm des NH₄-Salzes einer Kurve mit 3,33 g in 100 ccm des Ba-Salzes. Vf. erklärt diese Eigenschaften so, daß sich zunächst ein Teil des Ba(OH)₂ mit MoO₃ zu inaktivem BaMoO₄ vereinigt, man erhält so den linksdrehenden Komplex MoO₃·2C₄H₄O₅(NH₄)₂. In verd. Lsg. ist dieser sehr stark hydrolysiert u. gibt einfach links-

drehendes NH_4 -Malat. Dadurch erklärt sich der Unterschied in verd. u. konz. Lsgg. Löst man das NH_4 -Salz in konz. NH_3 , so erhitzt sich die Lsg. ohne NH_3 -Entw. Die Krystallisation ergibt zuerst NH_4 -Molybdat u. zwar einen Komplex, welcher der Zus. $(\text{MoO}_4)_4\text{H}_5(\text{NH}_4)_3$ entspricht. Mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhält man $4 \text{MoO}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{BaO} \cdot \frac{7}{2} \text{H}_2\text{O}$. Dann erhält man einen aktiven Körper mit $[\alpha] = -15^\circ$ der Zus. $4 \text{MoO}_3 \cdot 5 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot 11 \text{NH}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. In konz. Lsgg. besteht also zeitweise ein Gemisch von Komplexen vom Typ $4 \text{MoO}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ (rechtsdrehend) u. $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ (linksdrehend). Die Zers. geht also nach der Gleichung:



Der intermediäre Komplex ist instabil in verd. Lsgg. Der spätere Anstieg der Drehung besonders in konz. Lsgg. konnte durch Isolierung der Salze bis jetzt noch nicht festgestellt werden. Als Konstitutionsformel für den Komplex wird angegeben:



Es werden noch unter diesen Gesichtspunkten die Unterss. von GERNEZ besprochen u. festgestellt, daß die Zers. des linksdrehenden $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{K}_2$ neutrales Malat ohne jegliche Zwischenprodd. ergibt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 1515—27. 1926.)

ENZSLIN.

Paul H. M. P. Brinton und **Anne Nelson Lohmann**, *Über die Ursache der grünen Farbe, die Wolframtrioxyd beim Glühen annimmt*. Die Verss. der Vff. zeigen, daß der Einfluß von NaCl auf die Grünfärbung von WO_3 beim Erhitzen (vgl. SMITH u. LUKENS, Chem. News **132**. 33; C. **1926**. I. 1958) nur von geringer Bedeutung ist im Vergleich zu dem geringster Spuren reduzierender Substanzen unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen. (Chem. News **133**. 275—76. 1926. Minneapolis [Minn.], Univ.)

JOSEPHY.

D. Organische Chemie.

Max Bergmann, *Allgemeine Strukturchemie der komplexen Kohlenhydrate und der Proteine*. Vortrag, Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte. — Die sog. klass. Strukturlehre, am Gaszustand entwickelt, ist eine Strukturlehre der selbständigen u. einfachen Moleküle, sie versagt, wenn es gilt, Stoffe im gel. oder festen Zustand zu betrachten u. die übermolekularen Kräfte zu untersuchen, die durch die molekulmäßige Formulierung unterdrückt werden. Die von WERNER geschaffene Lehre von den Verbb. höherer Ordnung wurde im Anschluß an die besonderen Eigg. des festen Aggregatzustands entwickelt. Die aus Analysen von Krystallen erschlossenen Formeln der Verbb. höherer Ordnung sind Formeln fester Stoffe, die beim Übergang in andere Zustände durch Dissoziation u. Solvatbildg. Änderungen erfahren. Der Zusammenhang der Koordinationslehre mit dem festen Zustand wird dadurch verdunkelt, daß die Verbb. höherer Ordnung molekulmäßig aufgefaßt werden, z. B. Chinhydron = $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, Kaliumplatinchlorid = K_2PtCl_6 , während diese Formeln in Wirklichkeit die Formeln der kleinsten Generalnennner aller Chinhydron- bzw. Kaliumplatinchloridkrystalle darstellen u. von derartigen molekulmäßigen Abgrenzungen nichts bekannt ist. — Vf. bezeichnet jede Anzahl von direkt verbundenen Atomen, deren Zusammenhalt den reversiblen Übergang von einem Aggregatzustand in den anderen überdauert, als *Individualgruppe* [= Indiv.]; diese können ein- oder mehratomig sein. Der K_2PtCl_6 -Krystall enthält K' u. $(\text{PtCl}_6)'$ als Individualgruppen. Die Indivv. flüchtiger Stoffe sind als Moleküle existenzfähig. Bei nicht flüchtigen

Stoffen haben die Indivv. mit Molekülen nichts zu tun; dies gilt für dissoziierende Säuren, Basen, Salze u. organ. Radikale. Hier fällt der Begriff der Indiv. nicht mit dem Molekülbegriff zusammen. — Das Strukturproblem der höheren Kohlehydrate u. Proteine ist die Frage nach dem Zusammenhang zwischen dem hochmolekularen Verh. u. dem Umfang der Indivv. Es handelt sich um die Zerlegung in möglichst kleine Atomgruppen durch echte, reversible Lösungsvorgänge. — Es ergibt sich die Frage, ob die *Proteine* nicht Molekülverb. sehr hoher Ordnung sind, ob ihr Verh. nicht dadurch zustande kommt, daß sie aus verschiedenartigen Indivv. zusammengefügt sind. Diese Zusammenfügung müßte verhältnismäßig beständig u. im Raume regelmäßig sein, wenn die von den Biologen geforderte Spezifität der Proteine erklärt werden soll. — Wenn Inulin nur das Indiv.-Gewicht 324 hat, so liegt die Ursache der Nichtflüchtigkeit u. des kolloidalen Verh. weniger im Umfang der Indivv. als in der Festigkeit der Kräfte, die die Indivv. verknüpfen. Zum Einfluß von Bau u. Zus. der Indivv. tritt bei „pseudohochmolekularen“ Stoffen der Einfluß beständiger aggregierender Kräfte. Es ist mit Stoffteilchen zu rechnen, die über das Maß der Indivv., u. mit Kräften, die noch über die molekülmäßigen Gruppen hinausreichen, die den Verb. höherer Ordnung irrigerweise zugeschrieben werden. — *Inulin* kann aus der Lsg. in fl. NH_3 vollständig u. unverändert wiedergewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2973—81; Kolloid-Ztschr. 40. 289—95. 1926.) OSTERTAG.

Ernst Waldschmidt-Leitz, *Zur Struktur der Proteine*. Vortrag, Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte. Vf. erläutert die Konsequenzen, die sich aus seinen Unters. über die Spezifität von Trypsin u. Erepsin (vgl. WALDSCHMIDT-LEITZ, SCHÄFFNER u. GRASSMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 31. 156. 68; C. 1926. II. 2440) gegen Peptide, Pepton, Protamin, Histon u. Clupein bzgl. der Struktur der Proteine ergeben. — Die mit **G. Künstner** ausgeführte fraktionierte Hydrolyse des *Histons* aus Thymus mit *Trypsinkinase* u. *Erepsin* scheint einen prinzipiellen Unterschied in der Konst. der *Protamine* u. des *Histons* anzuzeigen. Die Guanidingruppe des Arginins oder die entsprechenden Gruppen der anderen Diaminosäuren, die in den Protaminen freiliegen, scheinen in den Histonen an den Peptidbindungen beteiligt zu sein; es ist bemerkenswert, daß bei der Hydrolyse des *Histons* gerade das auf einfache Peptide eingestellte Erepsin die Aufspaltung dieser Bindungen bewirkt. — Die hydrolyt. Aufspaltung des *Clupeins* besteht in der Lsg. von Peptidbindungen. Die Annahme von TROENSEGAARD (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 623; C. 1925. II. 1446), es finde bei der Proteolyse eine sekundäre Bldg. von α -Aminosäuren aus labilen Oxy-pyrrolen statt, die Peptidbindungen seien also nicht im Molekül vorgebildet, ist für den Fall der Protamine auszuschließen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 3000—07; Kolloid-Ztschr. 40. 295—300. 1926.) OSTERTAG.

W. F. Short, *Modifikation von Baeyers Spannungstheorie*. I. Vf. prüft die Modifizierungen der BAEYERSchen Spannungstheorie von INGOLD (Journ. Chem. Soc. London 119. 305. 127. 378. C. 1921. III. 302. 1925. I. 1997) u. von RUZICKA (vgl. RUZICKA, BRUGGER, PFEIFFER, SCHINZ u. STOLL, Helv. chim. Acta 9. 499; C. 1926. II. 186) u. kommt dabei zu folgenden Schlußfolgerungen: Wahrscheinlich sind C-Ringe mit mehr als 5 Gliedern multiplanar u. daher im BAEYERSchen Sinn frei von Spannung. Die „relative Bildungsleichtigkeit“ von C-Ringen ist nicht direkt proportional ihrer relativen Stabilität, so ist z. B. der Cyclobutanring stabiler als der Cyclopropanring, obgleich dieser leichter gebildet wird. Die Hauptfaktoren, welche die relative Bildungsleichtigkeit von C-Ringen beherrschen, sind 1. die Aktivität (Polarität) der bei der Ringbildung ausgestoßenen Atome u. 2. die räumliche Nähe dieser Atome. In manchen Fällen spielt der 1. Faktor die herrschende Rolle, in anderen der 2., aber in keinem Fall kann der 1. Faktor ganz außer acht gelassen werden. Die Beständigkeit von Ringsystemen wird näherungsweise durch den Spannungswinkel bestimmt mit Ausnahme von den Fällen, wo sehr stark polare Gruppen anwesend sind; auf die Spaltungs-

leichtigkeit üben diese keinen so großen Einfluß aus. (Chem. News **133**. 145—50. 1926. Auckland [Neu-Seeland], Univ.)

JOSEPHY.

J. Stas, *Über die reduzierende Wirkung der Organomagnesiumverbindungen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique **34**. 188; C. **1925**. II. 1268.) Es hatte sich l. c. gezeigt, daß Isobutyron mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ nicht das erwartete Triisopropylcarbinol liefert, sondern zum sekundären Alkohol reduziert wird. Die Rk. verläuft auch dann nicht anders, wenn unter starker Kühlung gearbeitet wird. Um den tertiären Alkohol zu erhalten, ist Vf. sodann nach GEURDEN (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11**. 701; C. **1926**. I. 3146) vom Isobutyroncyanhydrin ausgegangen. Dasselbe setzt sich auch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ in n. Weise zum tertiären Alkohol um, liefert aber mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ nur Isobutyron u. Diisopropylcarbinol. Auch nach dem Verf. von BRUYLANTS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **10**. 126; C. **1924**. II. 336) konnte das Ziel nicht erreicht werden, da sich das Isobutyroncyanhydrin mit $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ oder Piperidin nicht zu einem α -Aminonitril umsetzt. Um die Ursache dieser Mißerfolge sowie der reduzierenden Wrkg. des $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ kennen zu lernen, hat Vf. die Einw. von Organomagnesiumverb. auf verschiedene Ketone eingehend untersucht.

I. Isobutyron. Mit CH_3MgBr : Nur *Diisopropylmethylcarbinol*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, Kp. $156,5^\circ$ (korr.), D_4^{20} 0,8492, $n_D^{20} = 1,4353$, stark campherartig riechend. Ausbeute 78%. — Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$: Nur *Diisopropylphenylcarbinol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$, Kp.₁₁ 118—119°, D_4^{20} 0,9755, $n_D^{20} = 1,5239$, ziemlich viscos, nach Kresol riechend, ll. in A., Ä. — Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$: ca. 23% *Diisopropylcarbinol* (Phenylurethan, F. 92°) u. ca. 54% *Diisopropyläthylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$, Kp.₇₅₅ 176—177°, D_4^{20} 0,8610, $n_D^{20} = 1,4434$, campherartig riechend, unl. in W., ll. in A., Ä. — Mit $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ unter Entw. von Propylen: ca. 30% *Diisopropylcarbinol* u. ca. 30% *Diisopropyl-n-propylcarbinol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, Kp. ca. 184° unter teilweiser Dehydratisierung, Kp.₁₄ 73—74°, D_4^{20} 0,8537, $n_D^{20} = 1,4427$. — Mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: Nur *Diisopropylcarbinol* (l. c.). — **II. Butyron**. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$: Nur *Di-n-propyläthylcarbinol*, D_4^{20} 0,8337, $n_D^{20} = 1,4332$. Ausbeute 76%. — Mit $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: ca. 20% *Di-* u. ca. 60% *Tri-n-propylcarbinol* (l. c.). — Mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: Nur *Di-n-propylisopropylcarbinol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, Kp. 188—190° unter schwacher Zers., Kp.₁₄ 79—81°, D_4^{20} 0,8436, $n_D^{20} = 1,4390$, ziemlich viscos, von fadem Geruch. — **III. Äthylisopropylketon**. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$: Nur *Diäthylisopropylcarbinol* mit sehr guter Ausbeute. — Mit $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: Nur *Äthyl-n-propylisopropylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$, Kp.₇₅₅ 176,5—177,5°, D_4^{20} 0,8506, $n_D^{20} = 1,4398$, ziemlich viscos, campherartig riechend. Ausbeute fast quantitativ. — Mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: ca. 30% *Äthylisopropylcarbinol* (Urethan, F. 50°) u. ca. 50% *Diisopropyläthylcarbinol* (vgl. oben). — **IV. Methylisopropylketon**. Mit $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: Nur *Methyl-n-propylisopropylcarbinol*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, Kp.₁₈ 61—62°, D_4^{20} 0,8371, $n_D^{20} = 1,43087$, ziemlich viscos, stark campherartig riechend. Ausbeute fast quantitativ. — **V. Diäthylketon**. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$: Nur *Triäthylcarbinol*. Ausbeute 91%. — Mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: Nur *Diäthylisopropylcarbinol*. — **VI. Aceton**. Mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$: Nur *Dimethylisopropylcarbinol*. — Aus den Verss. folgt, daß $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ eine ausgesprochene reduzierende Wrkg. auf Ketone besitzt, welche mit fortschreitender Substitution letzterer zunimmt, in Übereinstimmung mit LEROIDE (Ann. de Chimie [9] **16**. 367; C. **1922**. I. 1334). Viel schwächer ist die reduzierende Wrkg. des $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ u. noch geringer die des $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Das Endergebnis hängt demnach sowohl von der Natur des Ketons wie von der der Organomagnesiumverb. ab. Sehr bemerkenswert ist, daß Butyron weder von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ noch selbst von $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, dagegen merklich von $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ reduziert wird. Die Resultate sind im Original tabellar. zusammengefaßt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 379 bis 386. 1926. Löwen, Univ.)

LINDENBAUM.

Hans v. Euler und **Edvard Brunius**, *Über Reaktionen zwischen Zuckerarten und Aminen*. III. (II. vgl. EULER u. BRUNIUUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1581; C. **1926**. II. 1131.) Beim Mischen wss. Lsgg. von Alanin u. Fructose tritt nach NEU-

BERG u. KOBEL (Biochem. Ztschr. 174. 464; C. 1926. I. 621) im Gegensatz zur Glucose eine augenblickliche Drehungsänderung ein, doch zeigt Fructose nicht oder nur in ganz untergeordnetem Grade die langsam verlaufende Rk., die Vff. an der Glucose gemessen haben. Zur Best., in welchem Umfang die momentane Rk. zwischen dl-Alanin u. Fructose statthat, genügen nicht die von NEUBERG u. KOBEL beobachteten Drehungsänderungen, solange $[\alpha]$ der entstehenden Alanin-Fructoseverb. unbekannt ist; deshalb wird an diesem System durch Messungen der Gefrierpunktserniedrigung die beim Mischen von Alanin- u. Fructoselsgg. eintretende Abnahme der gesamten Mol.-Zahl ermittelt, u. zwar in einer Lsg., die hinsichtlich Alanin u. Fructose 0,6-molar war u. die $p_H = 6,2$ hatte. Die Gefrierpunktserniedrigung der Mischung, die größer als die der Komponenten ist, während doch eine kleinere erwartet wird, ist durch die Abweichung vom HENRY-DALTONSchen Gesetz veranlaßt, für die eine Korrektion eingeführt wird. Dann berechnet sich für die entstehende Verb. unter der Annahme, daß 1 Mol. Fructose sich mit 1 Mol. Alanin verbindet, die Affinitätskonstante K zu 0,133, ein Wert, der wahrscheinlich nicht mit der Temp. zunimmt; rundet man ihn auf 0,2 ab, so beträgt in einer bzgl. Fructose u. Alanin ca. 0,1-n. Fl. der durch die momentane Rk. erzielte Umsatz ca. 2% der angewandten Fructosemenge.

Versuche. 15 ccm 1 molar-Fructose + 15 ccm 2 molar-Glykokoll + 3,75 ccm 2-n. NaOH + W. auf 50 ccm = 0,3-molar in bezug auf Fructose; $\alpha = -10,35^\circ$. Die Drehung bei der Alkalität $p_H = 9,1$ bei 17° schwankt während 11 Stdn. ungefähr zwischen $-10,50$ u. $-10,58$. — Für die Korrektion der Abweichung von HENRY-DALTONSchem Gesetz wird ein Vers. mit 0,6-molarem Glycerin u. Alanin unter der Annahme, daß die Abweichung bei der Fructose um 2,5% größer ist als beim Glycerin, durchgeführt; unter denselben Bedingungen wird ein Vers. mit Fructose-Alanin angestellt; es ergibt sich ein Umsatz von 6,9% der Fructose oder von 0,0414 g Mol./Liter, daraus $K = 0,133$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 161. 265—69. 1926. Stockholm, Univ.)

W. WOLFF.

Elisabeth Peiser, Über die Zusammensetzung der Stärke. Es wird zu beweisen versucht, daß bei der Aufspaltung des Stärkemoleküls nur chem. Bindungen in Betracht kommen. Dazu wird Weizenstärke längere Zeit mit W. erwärmt u. der Kleister mit A. gefällt; dieses Präparat (mit 0,07% Aschengehalt) läßt sich leicht mit Acetanhydrid in Ggw. eines Katalysators acetylieren, wobei sich zeigt, daß die Stärke bis auf eine geringe Verunreinigung von 1% ein einheitliches Prod. ist, ein Unterschied zwischen Amylose u. Amylopektin also nicht besteht. — Jodstärke gibt beim Behandeln mit Chlf. das J vollkommen ab; die Hüllsubstanz des Stärkekorns wird durch Jodlsg. nicht gefärbt, sie besteht aus $Ca_3(PO_4)_2$, SiO_2 u. wahrscheinlich einem Eiweißkörper. — Die in der Kälte acetylierte Stärke enthält auf 26 Acetylgruppen 8 Monosaccharidreste: $C_{48}H_{56}O_{42}(CH_3CO)_{26}$, von denen die beiden endständigen je 4, die mittelständigen je 3 Acetylgruppen aufgenommen haben; wird die Acetylierung bei 55° durchgeführt, so resultiert ein acetyliertes Tetrasaccharid $C_{24}H_{28}O_{22}(CH_3CO)_{14}$, dessen Verseifungsprod. noch in sehr verd. Lsg. durch Jodlsg. blau gefärbt wird. Ein anderes Acetylderiv. dieses Tetrasaccharids $C_{24}H_{28}O_{22}(CH_3CO)_{13}$ wird beim Erwärmen der Verb. $C_{48}H_{56}O_{42}(CH_3CO)_{26}$ mit PCl_5 erhalten u. geht bei nochmaligem Acetylieren in der Kälte in obige Verb. $C_{24}H_{28}O_{22}(CH_3CO)_{14}$ über.

Versuche. Trennung der Amylose vom Amylopektin. I. Mehrmaliges Erwärmen der wie oben vorbehandelten Stärke mit 1%ig. NaOH: 1,38% Rückstand, der zum größten Teil aus $Ca_3(PO_4)_2$ besteht. II. Wiederholtes Acetylieren der Stärke mit Acetanhydrid (+ wenig konz. H_2SO_4) durch 8-std. Schütteln in der Kälte: 1,25% Rückstand, dessen Asche aus $CaSO_4$ u. Spuren Phosphorsäure besteht. — Acetylderiv., $C_{48}H_{56}O_{42}(CH_3CO)_{26}$, durch Eingießen der Acetylierlsg. in Eiswasser; aus Chlf. durch Fällen mit A.; $[\alpha] = +276,3^\circ$ (0,73%ig. Lsg. in Chlf.). Liefert bei der Verseifung mit alkoh. NaOH Amylose, $[\alpha] = +192,2^\circ$ (0,984%ig. wss. Lsg.), Verbrennungswärme

3727,2 cal. — *Acetylderiv.* $C_{24}H_{28}O_{22}(CH_3CO)_{14}$, analoge Acetylierung bei 55°; $[\alpha] = +238,2^\circ$ (in 0,898%_{ig} Lsg. in Chlf.) bzw. $= +240,2^\circ$ (in 0,712%_{ig} Lsg. in Chlf.). — *Acetylderiv.* $C_{24}H_{29}O_{22}(CH_3CO)_{13}$; 2-std. Erhitzen einer Lsg. der Verb. $C_{48}H_{56}O_{42}(CH_3CO)_{26}$ in Chlf. mit PCl_5 , Eintropfen in Eiswasser; aus Chlf. durch Fällen mit A. (Ztschr. f. physiol. Ch. 161. 210—17. 1926. Berlin, Univ.) W. WOLFF.

Marie Dojarenko, *Isomere Umwandlungen cyclischer Verbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren. I. Isomerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe mit Al_2O_3 als Katalysator.* Deckt sich zum Teil mit der Veröffentlichung in Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 1; C. 1926. II, 2290. Nachzutragen ist: Das *Methylencyclobutan* ergab ein Gemisch der KW-stoffe, welches Dibromide $C_6H_{10}Br$ vom Kp._{13–14,5} 55—67°, ein Tribromid $C_6H_8Br_3$ vom Kp._{12,5} 104—109°, ein Tetrabromid vom Kp._{12–13,5} 153—160°, das sich als Isoprentetrabromid (MOKIEWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 896 [1898]) erwies, u. ein Pentabromid vom Kp._{9,5–10} 182—185°, wahrscheinlich $CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$, lieferte. Zum Vergleich wurde *1-Methylcyclobuten-(I)* mit Brom umgesetzt. Das entstandene *Dibromid*, $C_5H_8Br_2$, hatte campherartigen Geruch, Kp._{13,5} 72—75°, D.^{17,5}₄ 1,771, $n_D^{17,5} = 1,5254$; in geringerer Menge bildete sich ein Tribromid vom Kp._{13,5} 108—112°. Die aus dem isomerisierten Methylencyclobutan gewonnenen Dibromide konnten also nur wenig 1-Methylcyclobutendibromid enthalten, sie bestanden hauptsächlich aus den Dibromiden des *Trimethyläthylens u. α -Methyl- β -äthyläthylens*; diese KW-stoffe werden auch aus den Dibromiden durch Zn zurückgebildet. — Der aus *Methylcyclopropan* neben Pseudo- u. Isobutylen entstandene KW-stoff von Kp. 90—108° wurde als ein Dimeres erkannt, C_8H_{16} , Kp. 100 bis 108°, D.₀ 0,7335, D.¹⁵₀ 0,7197, $n_D^{12} = 1,4185$; es ähnelt dem Diisobutylen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2933—48. 1926. Moskau, Landwirtschaftl. Akad.) BIKERMAN.

Frederick S. Beattie und Carl Toepfer, *Eine Untersuchung über einige Derivate des Orthokresotinsäureanilids.* Vff. stellen einige Farbstoffe aus *o*-Kresotinsäureanilid her, um diese mit den entsprechenden Naphthol AS-Farben zu vergleichen. Das *Anilid der o*-Kresotinsäure erhalten sie, indem sie äquimolekulare Mengen Anilin u. *o*-Kresotinsäure in 5 Teilen Toluol h. lösen, zur abgekühlten Lsg. $\frac{1}{3}$ Mol. PCl_3 zutropfen lassen u. 5 Stdn. am Rückfluß erhitzen. Nach Ausschütteln mit Na_2CO_3 -Lsg. u. Abblasen des Anilins u. Toluols mit Wasserdampf wird der Rückstand aus 50%_{ig} Essigsäure umkrystallisiert. $C_{14}H_{13}O_2N$, F. 128°. Dieses gibt beim Kuppeln in bekannter Weise mit *Anilin* eine gelbbraune Verb. von der Zus. $C_{20}H_{17}O_2N_3$, F. 95—96°; mit *o*-Toluidin eine olivbraune Verb. $C_{21}H_{19}O_2N_3$, F. 92—94°; mit *m*-Toluidin eine helle goldorangene Verb. $C_{21}H_{19}O_2N_3$, F. über 250°; mit *p*-Toluidin eine olivbraune Verb. $C_{21}H_{19}O_2N_3$, F. 128—129°; mit *m*- u. *p*-Xylidin konnte kein Prod. isoliert werden; mit Mesidin eine dunkelbraune Verb. $C_{23}H_{23}O_2N_3$, F. gegen 100°; mit *Pseudocumidin* eine ockergelbe Verb. $C_{23}H_{23}O_2N_3$, F. 172—173°; mit α -Naphthylamin eine granatrote Verb. $C_{24}H_{19}O_2N_3$, F. 96—97°; mit β -Naphthylamin eine dunkelrotbraune Verb. $C_{24}H_{19}O_2N_3$, F. 134—136°; mit *o*-Chloranilin eine stumpf ockergelbe Verb. $C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$, F. 148°; mit *m*-Chloranilin eine hellockerfarbene Verb. $C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$, F. 148—149°; mit *p*-Chloranilin eine ockerfarbene Verb. $C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$, F. 139°; mit *o*-Bromanilin eine ockergelbe Verb. $C_{20}H_{16}O_2N_3Br$, F. 146—147°; mit *m*-Bromanilin eine olivbraune Verb. $C_{20}H_{16}O_2N_3Br$, F. 139—140°; mit *p*-Bromanilin eine olivbraune Verb. $C_{20}H_{16}O_2N_3Br$, F. 151 bis 152°; mit *o*-Anisidin eine ockerbraune Verb. $C_{21}H_{19}O_3N_3$, F. 168—169°; mit *p*-Anisidin eine ockerbraune Verb. $C_{21}H_{19}O_3N_3$, F. über 250°; mit *p*-Phenetidin eine dunkelbraune Verb. $C_{23}H_{21}O_3N_3$, F. 155—156°; mit *o*-Nitrilanilin eine rotbraune Verb. $C_{20}H_{16}O_4N_4$, F. 151—152°; mit *m*-Nitrilanilin eine dunkelrotgelbe Verb. $C_{20}H_{16}O_4N_4$, F. 174 bis 176°; mit *p*-Nitrilanilin eine dunkelrotbraune Verb. $C_{20}H_{16}O_4N_4$, F. über 250°; mit *2*-Amino-4-nitrotoluol eine ockergelbe Verb. $C_{21}H_{18}O_4N_4$, F. 152°; mit *2*-Amino-5-nitrotoluol eine dunkelrotbraune Verb. $C_{21}H_{18}O_4N_4$, F. sintert unter 100°; mit *2*-Amino-6-nitrotoluol eine rotbraune Verb. $C_{21}H_{18}O_4N_4$ sintert unter Zers. über 200°; mit *4*-Amino-

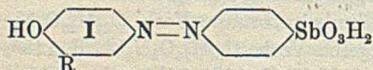
2-nitrotoluol eine braune Verb. $C_{21}H_{18}O_4N_4$, F. 141—142°; mit *4-Amino-3-nitrotoluol* eine braune Verb. $C_{21}H_{18}O_4N_4$, F. 166—167°; mit *4-Aminonitro-1,3-xylol* eine rotbraune Verb. $C_{22}H_{20}O_4N_4$, F. sintert bei 100°; mit *o-Aminoacetanilid* eine ockerbraune Verb. $C_{22}H_{20}O_3N_4$, F. 185—186°; mit *4-Amino-3-nitrophenetol* eine orangebraune Verb. $C_{22}H_{20}O_5N_4$, F. 199—200°; mit *2,4-Dichloranilin* eine ockergelbe Verb. $C_{20}H_{15}O_2N_3Cl_2$, F. 119—120°; u. mit *2,5-Dichloranilin* eine ockergelbe Verb. $C_{20}H_{15}O_2N_3Cl_2$, F. 193 bis 196°. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 745—49. 1926.)

BRAUNS.

Richard T. C. Loh und **William M. Dehn**, *Einige Reaktionen des Thiocarbanilids*. Vff. studierten die Oxydation u. Nitrierung des Thiocarbanilids, sowie seine Fähigkeit, Additionsprodd. zu liefern. Die Lsgg. von Thiocarbanilid in Natronlauge wurden mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt. Die erste Stufe der Rk. ist der Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff unter B. von *Diphenylharnstoff* (I). Bei saurer Oxydation entstehen daneben *Anilin*, *Phenylsenföhl* u. *Triphenylguanidin*. Die alkal. Oxydation vermeidet diese Nebenprodd. Wurden 2 Teile Thiocarbanilid in NaOH mit 3 Teilen Na-Superoxyd oxydiert, so entstand I nahezu quantitativ. In alkal. Lsg. wurden folgende Ergebnisse erhalten: $KMnO_4$ lieferte bei Zimmertemp. I in guter Ausbeute, Na_2SO_4 u. S. K_2CrO_4 gab bei 100° 70—80% I, Na_2SO_4 u. S. $K_2S_2O_8$ oxydierte bei Zimmertemp. zu 75% I u. S. $CaCl(CIO)$ lieferte wenig I u. $CaSO_4$; $KOBr$ u. KOJ hingegen I in guter Ausbeute u. H_2SO_4 . Verss. mit anderen, die C=S-Bindung enthaltenden Stoffen, wie Phenylthioharnstoff u. Senföhlen, ergaben, daß der Ersatz des Schwefelatoms durch Sauerstoff eine allgemeine Rk. alkal. Oxydationsmittel ist. — *Tetranitrodiphenylharnstoff*; aus Thiocarbanilid in H_2SO_4 u. rauchender HNO_3 bei 75—85°. Citronengelbe Nadeln, F. 204°. — *Hexanitrodiphenylharnstoff*, durch Erhitzen der vorst. Verb. mit Salpeter-Schwefelsäure (Wasserbad). Nadeln vom F. 209°. — *Di-p-Nitrothiocarbanilid* aus Thiocarbanilid mit Mercuronitrat. Gelbe Krystalle aus A., F. 161°. — *Di-m-nitrodiphenylharnstoff* aus m-Nitroanilin im sd. W. mit Harnstoff in Ggw. von etwas HCl. Schmutziggelbe Krystalle, F. 233°. — *Thiocarbanilid-HgCl₂*, aus Thiocarbanilid u. $HgCl_2$ Nadeln, F. 85°. — Die folgenden Salze wurden durch Lösen äquimol. Mengen der Komponenten in Methyläthylketon u. Zufügen von Toluol erhalten. *T* = Thiocarbanilid. — T_2CuBr_2 , weiß, F. 187°; T_2CdBr_2 , gelb, F. 140°; T_2HgJ_2 , weiß, F. 183°; T_2ZnCl_2 , weiß, F. 172°; T_2AuCl_3 , weiß, F. 194°; T_2SnCl_4 , weiß, F. 260°; $TAsBr_3$, weiß, F. 250°; $TAsJ_3$, gelb, F. 250°; $THgJ_2$, gelb, F. 139°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2956—59. 1926. Seattle, Washington, Univ.)

KINDSCHER.

Fitzgerald Dunning und **E. Emmet Reid**, *Einige Antimon enthaltende Azofarbstoffe*. Vff. stellten durch Kuppeln diazotierter Stibanilsäure mit Phenolen Verb. vom Typus I her. — *p-Aminophenylstibinsäure* (*Stibanilsäure*) durch Diazotieren von *p-Aminoacetanilid* u. Sb_2O_3 in 15%ig. HCl



mit 15%ig. $NaNO_2$ -Lsg. Die entstandene, flockige, gelblichweiße *p-Acetylaminophenylstibinsäure* wurde nach SCHMIDT (LIEBIGS

Ann. 429. 145; C. 1923. III. 37) von der Acetylgruppe befreit. Ausbeute an Stibanilsäure 35—60%. Die noch feuchte Säure wurde mit $NaNO_2$ -Lsg. k. diazotiert, langsam in gekühlte NaOH-Lsgg. der Phenole gegeben. Die Lsgg. wurden nach einigen Std. mit konz. HCl versetzt u. die Farbstoffe abzentrifugiert. Diese wurden mit konz. HCl gewaschen, in wenig NaOH gel., mit HCl ausgefällt, mit Ä. verrieben u. nach Entfernen vorhandener Phenole getrocknet. So wurden harte, schwarze Schuppen erhalten, die beim Pulvern braune Prodd. verschiedener Schattierung ergaben. Alle Farbstoffe sind unl. in W., A., Aceton, Chlf., Bzl.; wl. in Phenol; ll. in Na- u. NH_4OH . Sie besitzen keinen F. u. zers. sich nicht bis 250°. Von allen Verb. wurden die braunen Na_2 -Salze u. die dunkelroten Ag_2 -Salze hergestellt. Die wss. Lsgg. der Na-Salze haben tief orangebraune bis gelbbraune Farbe, sie sind lange Zeit gegen Licht u. Wärme be-

ständig u. färben Wolle leicht orangegelb an. — *4-Oxyazobenzol-4'-stibinsäure*, $C_{12}H_{11}O_4N_2Sb$. Durch Kuppelung diazotiert. Stibanilsäure mit Phenol. Grünbraun. — *4-Oxy-3-chlorazobenzol-4'-stibinsäure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2ClSb$. Aus Stibanilsäure u. o-Chlorphenol. Rotbraun. — *4-Oxy-3-nitroazobenzol-4'-stibinsäure*, $C_{12}H_{10}O_6NSb$. Aus Stibanilsäure u. o-Nitrophenol. Hellbraunes Pulver. — *4-Oxy-3-aminoazobenzol-4'-stibinsäure*, $C_{12}H_{12}O_4N_3Sb$. Aus Stibanilsäure u. o-Aminophenol. — *4-Oxy-3-methylazobenzol-4'-stibinsäure*, $C_{13}H_{13}O_4N_2Sb$. Aus Stibanilsäure u. o-Kresol. Braun. — *4-Oxy-3-carboxyazobenzol-4'-stibinsäure*, $C_{13}H_{13}O_4N_2Sb$. Aus Stibanilsäure u. Salicylsäure. Tief rotbraun. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2959—63. 1926. Baltimore [Md.], Univ.)

KINDSCHER.

Moritz Kohn und **Georg Dömötör**, *Das Verhalten der Pentahalogenphenole zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol*. XX. Mitt. über Bromphenole. (XIX. vgl. KOHN u. SEGEL, Monatshefte f. Chemie 46. 661; C. 1926. II. 566.) Das von BODROUX (Comptes rendus 126. 1283 [1908]) angegebene Bromierungsverf. für Phenole läßt sich durch Ersatz des Al durch Eisenpulver sehr vereinfachen; auf diese Weise wird eine Reihe von Pentahalogenphenolen dargestellt, die sämtlich in die Methyläther u. Benzoylderivv. u. durch Oxydation mit rauchender HNO_3 in die entsprechenden Chinone umgewandelt werden. Bei Einw. von Bzl. u. $AlCl_3$ konnte beobachtet werden, daß o- u. p-ständige Br-Atome glatt, Cl- u. m-ständige Br-Atome nicht gegen H ausgetauscht werden; die entstandenen Cl-haltigen Tri- u. Tetrahalogenphenole wurden 1. in die Methyläther übergeführt, diese nitriert u. die Nitrokörper zu Nitrohalogenphenolen entmethyliert, 2. jodiert u. zu den entsprechenden Chinonen afoxydiert. — Bei der Bromierung des Trijodphenol nach der Bodrouxschen Methode entsteht Pentabromphenol.

Versuche. *2,4,6-Trichlor-3,5-dibromphenol*, $C_6HOCl_3Br_2$; gelindes Erwärmen von Trichlorphenol mit wenig Fe unter Zugabe von überschüssigem Br u. Abhaltung jeder Feuchtigkeit, 24-std. Stehenlassen, entfernen des $FeBr_3$ u. Br-Überschusses; aus Eg., F. 204° (korr., wie auch alle weiteren FF.). Daraus mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KOH: *2,4,6-Trichlor-3,5-dibromanisol*, $C_7H_3OCl_3Br_2$, aus A., Nadeln, F. 127°, Kp.₇₄₇ 336—340° ohne Zers.; mit Benzoylchlorid: *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_5O_2Cl_3Br_2$, aus Bzl., F. 196°; mit rauchender HNO_3 : *Dichlordibromchinon*, $C_6O_2Cl_2Br_2$, aus Bzl. oder Eg., gelbe Blättchen, F. über 280°. — *2,4-Dichlor-3,5,6-tribromphenol*, $C_6HOCl_2Br_3$; 2,4-Dichlorphenol wird durch Br in 2,4-Dichlor-6-bromphenol übergeführt, dann weiter wie oben; aus Eg., F. 209°. *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3$, aus Bzl., F. 202°. — *2,4-Dichlor-3,5,6-tribromanisol*, $C_7H_3OCl_2Br_3$, aus A., Nadeln, F. 143—144°, Kp.₇₅₂ 350—355°. — *Chlortribromchinon*, $C_6O_2ClBr_3$, aus Bzl., goldgelbe Blättchen, F. über 275°. Reduziert nach KOHN u. GRÜN (Monatshefte f. Chemie 45. 667; C. 1925. II. 2267) u. methyliert zum *Chlortribromhydrochinondimethyläther*, $C_8H_6O_2ClBr_3$, aus Eg., F. 185—186°. — *2,4-Dichlor-3,5-dibromphenol*, $C_6H_2OCl_2Br_2$; 3-std. Kochen von 2,4-Dichlor-3,5,6-tribromphenol, Bzl. u. $AlCl_3$; aus CCl_4 , F. 122°. — *2,4-Dichlor-3,5-dibromanisol*, $C_7H_4OCl_2Br_2$, aus A., Prismen, F. 114°, Kp.₇₅₇ 329—331°. — *2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-nitroanisol*, $C_7H_3O_3NCl_2Br_2$, aus A., F. 86°. Seine Lsg. in Eg. gibt beim Auskochen mit HBr: *2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-nitrophenol*, $C_6HO_3NCl_2Br_2$, aus Lg., hellgelbe Nadeln, F. 141°. — *2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-jodphenol*, $C_6HOCl_2Br_2J$; versetzen einer ätzalkal. Lsg. von 2,4-Dichlor-3,5-dibromphenol mit Jodjodkaliumlsg., lösen des Nd. unter Erwärmen u. Zusatz von KOH, eingießen in überschüssige H_2SO_3 ; aus Eg., Nadeln, F. 187°. — *2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-jodanisol*, $C_7H_3OCl_2Br_2J$, aus A., Nadeln, F. 148°. — *2-Chlor-3,5-dibrom-6-jod-1,4-benzochinon*, $C_6O_2ClBr_2J$, aus A., orangerote Blättchen, F. über 280°. — *2,6-Dichlor-3,4,5-tribromphenol*, $C_6HOCl_2Br_3$; Chlorierung von p-Bromphenol zu 2,6-Dichlor-4-bromphenol, Bromieren desselben; aus Eg., F. 223,5°. *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3$, aus Eg., F. 175°. — *2,6-Dichlor-3,4,5-tribromanisol*, $C_7H_3OCl_2Br_3$, aus h. A., Nadeln, F. 145°. — *2,6-Dichlor-3,4-dibrom-1,4-benzochinon*, $C_6H_2Cl_2Br_2$, aus Bzl., hell-

gelbe Blätter, F. über 292°. — *2,6-Dichlor-3,5-dibromphenol*, $C_6H_2OCl_2Br_2$, aus Lg., F. 128°. — *2,6-Dichlor-3,5-dibromanisol*, $C_7H_4OCl_2Br_2$, aus A., Nadeln, F. 109,5°, Kp.₇₄₀ 309—311°. — *2,6-Dichlor-3,5-dibrom-4-nitroanisol*, $C_7H_3O_3NCl_2Br_2$, aus A., Prismen, F. 131°. — *2,6-Dichlor-3,5-dibrom-4-nitrophenol*, $C_6HO_3NCl_2Br_2$, aus Lsg., Prismen, F. 179,5°. — *2,6-Dichlor-3,4-dibrom-4-jodphenol*, $C_6HOCl_2Br_2J$, aus Eg., Prismen, F. 210—212°. — *2,6-Dichlor-3,4-dibrom-4-jodanisol*, $C_7H_3OCl_2Br_2J$, aus A., Nadeln, F. 167°. — *2,6-Dichlor-3,5-dibrom-1,4-benzochinon*, $C_6O_2Cl_2Br_2$, aus Bzl. — *p-Chlortetabromphenol*, $C_6HOClBr_4$; Bromierung von p-Chlorphenol; aus Eg., F. 215°. *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_5O_2ClBr_4$, aus CCl_4 , F. 203°. — *p-Chlortetabromanisol*, $C_7H_3OClBr_4$, aus A., Nadeln, F. 161°. — *Tetabromchinon*, $C_6O_2Br_4$, aus Bzl., goldgelbe Blättchen. — *Tetabromhydrochinondimethyläther*, $C_8H_6O_2Br_4$, aus Eg., F. 194°. — *p-Chlor-m,m-Dibromphenol*, $C_6H_3OClBr_2$, aus Lg. oder W., F. 121°, Kp.₇₄₃ 320—321°. — *4-Chlor-3,5-dibromanisol*, $C_7H_5OClBr_2$, aus A., Prismen, F. 82,5°, Kp.₇₄₅ 300°. — *4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dinitroanisol*, $C_7H_3O_5N_2ClBr_2$, aus Lg., Nadeln, F. 128—129°. — *4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dinitrophenol*, $C_6HO_5N_2ClBr_2$, aus Lg., Prismen, F. 149°. — *p-Chlor-m,m-dibrom-o,o-dijodphenol*, $C_6HOClBr_2J_2$, aus Lg., Nadeln, Zers. bei 203°. — *p-Chlor-m,m-dibrom-o,o-dijodanisol*, $C_7H_3OClBr_2J_2$, aus A., Nadeln, F. 173°. — *3,5-Dibrom-2,6-dijodchinon*, $C_6O_2Br_2J_2$, aus Eg., orangerote Blättchen. — *o-Chlortetabromphenol*, $C_6HOClBr_4$; Bromierung von o-Chlorphenol; aus Eg., Nadeln, F. 224°. *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_5O_2ClBr_4$, aus Eg., sechseckige Tafeln, F. 178°. — *o-Chlortetabromanisol*, $C_7H_3OClBr_4$, aus A., Nadeln, F. 158,5°, Kp.₇₆₅ 346—450°. — *Chlortribromchinon*, $C_6O_2ClBr_3$, aus Bzl., citronengelbe Blättchen. — *Chlortribromhydrochinondimethyläther*, $C_8H_6O_2ClBr_3$, aus Eg., F. 186°. — *o-Chlor-m,m-dibromphenol*, $C_6H_3OClBr_2$, aus Lg., F. 68°, Kp.₇₅₄ 285—287°. — *o-Chlor-m,m-dibromanisol*, $C_7H_5OClBr_2$, aus A., Prismen, F. 102,5°, Kp.₇₅₄ 291—293°. — *2-Chlor-3,5-dibrom-4,6-dinitroanisol*, $C_7H_3O_5N_2ClBr_2$, aus Lg., F. 125°. — *2-Chlor-3,5-dibrom-4,6-dinitrophenol*, $C_6HON_2ClBr_2$, aus Lg., Nadeln, F. 155 bis 157°. — *2-Chlor-3,5-dibrom-4,6-dijodphenol*, $C_6HOClBr_2J_2$, aus Lg., Prismen, Zers. bei 177°. — *2-Chlor-3,5-dibrom-4,6-dijodanisol*, $C_7H_3OClBr_2J_2$, aus A., Nadeln, F. 172°. — *2-Chlor-3,5-dibrom-6-jod-1,4-benzochinon*, $C_6O_2ClBr_2J$, aus Eg., orangerote Blättchen. (Monatshefte f. Chemie 47, 207—40. 1926. Wien, Handelsakademie.) W. W.

Moritz Kohn und Aron Zandman, *Darstellung neuer Halogenphenole aus dem m-Chlorphenol*. XXI. Mitt. über Bromphenole. (XX. vgl. vorst. Ref.) *2,4,6-Tribrom-3-chlorphenol*, *1-Oxy-2,4,6-tribrom-3-chlorbenzol*, $C_6H_2OClBr_3$; Bromierung von m-Chlorbenzol mit wss. Br-KBr-Lsg.; aus verd. A. feine Nadeln, F. 105—106° (korr., wie alle folgenden FF.). Daraus durch Dimethylsulfat: *2,4,6-Tribrom-3-chloranisol*, *1-Methoxy-2,4,6-tribrom-3-chlorbenzol*, $C_7H_4OClBr_3$, aus A., Nadeln, F. 96°, Kp.₇₆₆ 323—325°, das durch rauchende HNO_3 in *2,4,6-Tribrom-3-chlor-5-nitroanisol*, *1-Methoxy-2,4,6-tribrom-3-chlor-5-nitroanisol*, $C_7H_3O_3NClBr_3$, aus A. mkr. Nadeln, F. 116°, übergeführt wird; letzteres liefert beim Erhitzen mit HBr-Eg. *2,4,6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol*, *1-Oxy-2,4,6-tribrom-3-chlor-5-nitrobenzol*, $C_6HO_3NClBr_3$, aus verd. Eg. Nadeln, F. 146,5°. — *2,6-Dibrom-3-chlorchinon*, $C_6HO_2ClBr_3$; Oxydation von 2,4,6-Tribrom-3-chlorphenol mit rauchender HNO_3 ; aus A. gelbe Blättchen, F. 164—165°. Wird durch H_2SO_3 reduziert zum *2,6-Dibrom-3-chlorhydrochinon*, $C_6H_3O_2ClBr_2$, aus Lg., Nadeln, F. 144°; *Dimethyläther*, $C_8H_7O_2ClBr_2$, aus A. Nadeln, F. 90°, Kp.₇₆₆ 317—319° (unkorr.); *Dibenzol*, $C_{20}H_{11}O_4ClBr_2$, aus A. Tafeln, F. 165°. — *2,4,6-Trijod-3-chlorphenol*, *1-Oxy-2,4,6-trijod-3-chlorbenzol*, $C_6H_2OClI_3$; Jodierung einer alk. Lsg. von m-Chlorphenol mit wss. J-KJ-Lsg.; aus sd. Eg. Nadeln, F. 132—140°. — *2,6-Dijod-3-chlorchinon*, $C_6HO_2ClJ_2$, aus A. orangerote Blätter, F. 179—175°. — *2,4,6-Trijod-3-chloranisol*, *1-Methoxy-2,4,6-trijod-3-chlorbenzol*, $C_7H_4OClI_3$, aus A. Nadeln, F. 115,5°. — *Tetabrom-m-chlorphenol*, *1-Oxy-2,4,5,6-tetabrom-3-chlorbenzol*; Bromierung des m-Chlorphenol durch Br u. Fe; aus Eg. Nadeln, F. 209—210°. Daraus *m-Chlor-m-bromphenol*, *1-Oxy-3-chlor-5-brombenzol*, C_6H_4OClBr , durch Einw. von Bzl. u. $AlCl_3$, Ansäuern mit

HCl, Extraktion mit Lauge; Kp.₇₅₆ 256—260°, aus PAe. Prismen, F. 68—69°. — *m*-Chlor-*m*-bromanisol, 1-Methoxy-3-chlor-5-brombenzol, C₇H₆OClBr, aus verd. A. Prismen, F. 31,5°. — Chlorbrompikrinsäure, 2,4,6-Trinitro-3-chlor-5-bromphenol, C₆H₃O₇N₃ClBr, durch Nitrierung des entsprechenden in Eg. gel. Phenols mit roter, rauchender HNO₃; aus CCl₄ lichtgelbe Prismen, F. 165,5°. Methyläther, C₇H₃O₇N₃ClBr, aus dem Anisol; aus A. Tafeln, F. 106—107°. — 2,4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisol, 1-Methoxy-2,4-dinitro-3-chlor-5-brombenzol, C₇H₄O₆N₂ClBr; Nitrieren von *m*-Chlor-*m*-bromanisol mit HNO₃; aus A., Nadeln, F. 165°. Geht durch Erwärmen mit konz. H₂SO₄ auf 180—190° in 2,4-Dinitro-3-chlor-5-bromphenol, 1-Oxy-2,4-dinitro-3-chlor-5-brombenzol, C₆H₂O₆N₂ClBr, über; lichtgelbe Krystalle, F. 97°. — 2,4,6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol, 1-Oxy-2,4,6-trijod-3-chlor-5-brombenzol, C₆H₂O₅N₂ClBrJ₃; aus *m*-Chlor-*m*-bromphenolat u. J-KJ; aus Eg. Prismen, F. 207°. Daraus: 2,6-Dijod-3-chlor-5-bromchinon, C₆O₂ClBrJ₂, aus A. orangefarbene Blätter, F. 253—255° u. 2,4,6-Trijod-3-chlor-5-bromanisol, 1-Methoxy-2,4,6-trijod-3-chlor-5-brombenzol, C₇H₃OClBrJ₃, aus Eg. Nadeln, F. 199°. — 2,3,4,6-Tetrachlor-5-bromphenol, 1-Oxy-2,3,4,6-chlor-5-brombenzol, C₆HOC₄Br; Einleiten von Cl-CO₂ in eine Lsg. von *m*-Chlor-*m*-brombenzol in Eg.; aus Eg. säulenförmige Krystalle, F. 197°. — 2,3,4,6-Tetrachlor-5-bromanisol, 1-Methoxy-2,3,4,6-tetrachlor-5-brombenzol, C₇H₃OCl₄Br aus A., Nadeln, F. 115,5°, Kp.₇₄₅ 310—313°. — 2,6-Dichlor-3,4,5-tribromphenol, 1-Oxy-2,6-dichlor-3,4,5-tribrombenzol; aus 3,4,5-Tribromphenol u. Cl-CO₂; aus Eg. F. 223,5°. — 2,6-Dichlor-3,4,5-tribromanisol, 1-Methoxy-2,6-dichlor-3,4,5-tribrombenzol, C₇H₃OCl₂Br₂, aus A. Nadeln, F. 145°. — 3-Chlor-4,5-dibromphenol, 1-Oxy-3-chlor-4,5-dibrombenzol, C₆H₃OClBr₂; Lsg. von *m*-Chlor-*m*-brombenzol in Eg. u. knapp 1 Mol. Br in Eg.; aus Lg., Prismen, F. 116—117°. — 3-Chlor-4,5-dibromanisol, 1-Methoxy-3-chlor-4,5-dibrombenzol, C₇H₂OClBr₂, aus verd. A. Nadeln, F. 72—75°. Daraus durch konz. HNO₃ u. H₂SO₄: 2,6-Dinitro-3-chlor-4,5-dibromanisol, 1-Methoxy-2,6-dinitro-3-chlor-4,5-dibrombenzol, C₇H₃O₆N₂ClBr₂, aus verd. A. Nadeln, F. 100—101°. — 2,3,6-Trichlor-4,5-dibromphenol, 1-Oxy-2,3,6-trichlor-4,5-dibrombenzol, C₆HOC₃Br₂; aus 3-Chlor-4,5-dibromphenol u. Cl-CO₂; aus Lg. Nadeln, F. 204—205°. — 2,3,6-Trichlor-5-bromchinon, C₆O₂Cl₃Br, aus Eg. gelbe Blättchen, F. über 260°. — 2,6-Dijod-3-chlor-4,5-dibromphenol, 1-Oxy-2,6-dijod-3-chlor-4,5-dibrombenzol, C₆HOC₄Br₂J₂, aus Eg. Nadeln, F. 191—192°. (Monatshefte f. Chemie 47. 357—78. 1926. Wien, Handelsakademie.) W. WOLFF.

L. Denis, Über die Bildung von Chloranil aus aromatischen Verbindungen. Vf. hat eine größere Anzahl arom. Verbb. in folgender Weise auf ihre Fähigkeit zur B. von Chloranil untersucht: 0,2 g mit 50 ccm HCl (D. 1,08) auf dem Wasserbad erhitzen (möglichst lösen), 6 g KClO₃ (in Form von 20 Tabletten) allmählich eintragen, nach Verjagung des Cl Nd. abfiltrieren, mit h. W. waschen, trocknen, mit Chlf. behandeln, Chlf.-Lsg. verdunsten. Identifizierung mittels Dimethylanilin: B. blauer Prismen. — Es liefern Chloranil: Benzoesäure, Oxybenzoesäuren, 2,5-Dioxybenzoesäure, Benzaldehyd, Kresole, Toluidine, Nitrophenole, Nitroaniline, Hydrochinon. Kein Chloranil liefern: Mono-, Di- u. Trinitrobenzoesäuren, Nitrobenzaldehyde, Nitrokresole, Nitrotoluidine, Nitroderivv. von Bzl., Toluol, Xylol, Nitrozimtsäuren, Brenzcatechin, Resorcin, 2,4-Dioxybenzoesäure, Tetrabromxylole. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 375—79. 1926.) LINDENBAUM.

P. Delauney, Biochemische Synthese eines halogenierten Glykosids: β-5-Chlor-salicylglykosid. Zur Darst. dieser Substanz hat sich Vf. des Verf. bedient, nach welchem BOURQUELOT u. HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1790 [1913]) das β-Salicylglykosid erhalten haben. — Lsg. von 95 g 5-Chlorsaligenin (aus 5-Chlorsalicylaldehyd u. Na-Amalgam in W.) in 200 ccm reinem Aceton mit filtrierter Lsg. von 6 g Glykose in 60 ccm W. + Aceton (zu 300 ccm aufgefüllt) versetzen, 3 g Emulsin zugeben: Nach 18-tägigem Stehen ist die Drehung von +3° 10' (l = 2) auf +1° 8' gefallen. Jetzt filtrieren, zur Trockne verdampfen, Rückstand mit Ä. ausziehen, ungel. Sirup 20 Min. auf Wasserbad erhitzen (Zerstörung des Emulsins), mit 100 ccm W. aufnehmen, Lsg.

ausäthern, nach Entfernung des gel. Ä. 2 g Bierhefe zugeben, nach beendigter Gärung verdampfen, mit sd. A. extrahieren. Der Extrakt hinterläßt wenig Glykosid. Die Hauptmenge erhält man, wenn man obigen ersten äth. Extrakt im Vakuum über H_2SO_4 scharf trocknet u. nochmals mit Ä. behandelt, in dem das Glykosid jetzt unl. ist. β -5-Chlorsalicylglykosid bildet, aus Essigester, dann A. krystallisiert u. nochmals mit Ä. gewaschen, Nadeln, ist linksdrehend, reduziert schwach FEHLINGSche Lsg., wird von wss. H_2SO_4 u. Emulsin hydrolysiert, wonach die Lsg. rechts dreht u. stärker reduziert. Lsg. in konz. H_2SO_4 grün, Färbung mit $FeCl_3$ in W. blauviolett, wie bei 5-Chlorsaligenin. — Es ist dies das erste biochem. synthetisierte halogenierte Glykosid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 990—92. 1926.) LINDENBAUM.

K. v. Auwers, *Notiz über 2-Oxy- ω -chloracetophenon*. (Nach Versuchen von **M. Leo**.) TUTIN (Journ. Chem. Soc. London 97. 2503 [1910]) will aus Anisol u. Chloracetylchlorid als Nebenprod. 2-Methoxy- ω -chloracetophenon (F. 69°) u. aus diesem mit $AlCl_3$ ein 2-Oxy- ω -chloracetophenon vom F. 101° erhalten haben, während FRIES u. PFAFFENDORF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 215 [1910]) für letztere aus Phenylchloracetat gewonnene Verb. F. 74° angeben. Bei der Nachprüfung ergab sich, daß die Angaben TUTINS nur bzgl. der Methoxyverb. richtig sind, während die Oxyverb. die von den anderen Autoren angegebenen Eigenschaften besitzt. Die Verb. vom F. 101° ist *Cumaranon*, dadurch entstanden, daß TUTIN sein Rohprod. in Ä. mit NaOH schüttelte. Auch durch Kochen mit Na-Acetat oder Verreiben mit Sodalg. nach Befeuchten mit A. geht das Oxyketon in *Cumaranon* über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2899. 1926. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

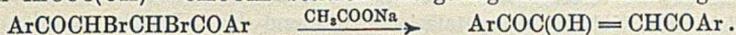
Tiffeneau und **J. Lévy**, *Über die Desaminierung einiger Phenylaminoalkohole* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot R$. *Entstehung von Acylophenonen ohne Umlagerung*. Die Glykole $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot R$ liefern bei der Dehydratisierung ohne Umlagerung die Ketone $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, welche man auch durch Isomerisierung der Äthylenoxyde $C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot R$ bei höherer Temp. erhält. Ganz anders verhalten sich aber

die Jodhydrine $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHJ \cdot R$, wenn man ihnen HJ entzieht, denn sie gehen — offenbar über die Zwischenprodd. $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot R$ — unter Wanderung des C_6H_5 in

die Aldehyde $CHO \cdot CH(C_6H_5) \cdot R$ über. Vff. haben nun die Frage geprüft, ob die obigen Jodhydrinen entsprechenden *Aminoalkohole* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot R$ bei der Desaminierung dieselben Aldehyde liefern. Eine derartige C_6H_5 -Wanderung ist bei der Desaminierung arom. α -Aminoalkohole mehrfach beobachtet u., da sie der Semipinakolinumlagerung entspricht, von MC KENZIE u. ROGER (Journ. Chem. Soc. London 125. 844; C. 1924. II. 37) als Semipinakolindesaminierung bezeichnet worden. Untersucht wurden: 1-Phenyl-2-aminobutanol-(I) (F. 76—78°), 1-Phenyl-3-methyl-2-aminobutanol-(I) (F. 81—83°), 1-Phenyl-2-aminopentanol-(I) (F. 70—72°) u. 1-Phenyl-2-aminohexanol-(I) (F. 65—66°), dargestellt durch Red. der Oxime $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NOH) \cdot R$. Die Desaminierung mittels HNO_2 ergab in jedem Fall ohne Umlagerung das betreffende *Acylophenon*, nämlich: *n*-Butyrophenon (Oxim, F. 49—50°; Semicarbazon, F. 188—189°), *Isovalerophenon* (Oxim, F. 72°; Semicarbazon, F. 210°), *n*-Valerophenon (Oxim, F. 52°; Semicarbazon, F. 166°) u. *n*-Caprophenon (Semicarbazon, F. 132°). Der Rk.-Verlauf läßt sich wie folgt ausdrücken:

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot R \xrightarrow{-NH_2} C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot R \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$.
Während bei den Jodhydrinen das J mit dem am O haftenden H austritt, tritt hier das NH_2 mit dem am C haftenden H aus. Intermediäre B. der Glykole ist ausgeschlossen, da in diesem Falle die Ketone $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ entstehen müßten (vgl. oben). Die Stabilität der beiden H-Atome der Gruppe $CH(OH)$ hängt also von der Natur der benachbarten Substituenten u. der angewandten Rk. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 969—71. 1926.) LINDENBAUM.

Robert E. Lutz, *Studien über ungesättigte 1,4-Diketone*. I. u. II. Mitt. I. *Synthese und Struktur des 1,2-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthenols*. Vf. hatte früher (CONANT u. LUTZ, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 881; C. **1925**. II. 32) durch Einw. von Na-Acetat auf Dibenzoyldibromäthan u. Dibenzoylacetylen eine Substanz erhalten, die er als Oxydibenzoyläthylen, $C_6H_5COC(OH) = CHCO_6H_5$ (Dibenzoyläthenol), ein Tautomeres der hypothet. Dibenzoyläthanons $C_6H_5COCOCH_2 \cdot COC_6H_5$, betrachtete. Da die Reinigung der Verb. außerordentlich schwierig war u. die Analyse nicht befriedigende Werte lieferte, so wurde nunmehr versucht, andere Substanzen herzustellen, die die Struktur $ArCOC(OH) = CHCOAr$ besitzen. Es gelang dem Vf. nach folgender Rk.:



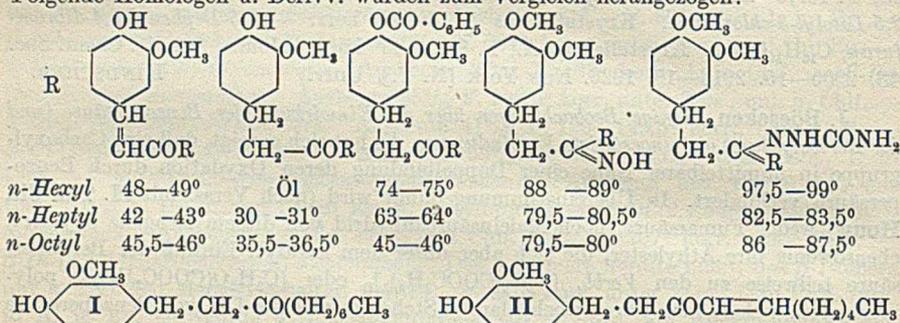
Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthenol u. *Di-(brombenzoyl)äthenol* zu gewinnen, von denen erstere Verb. leichter zu reinigen u. weniger gegen die Wrkg. von Lösungsmitteln u. Reagentien empfindlich war, als das Phenylderiv. Bei der Einw. von Brom gab *Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthenol* 2 stereoisomere Dibromide, die bei der Behandlung mit alkoh. Na-Acetatlgg. verschiedener Konz. 2 isomere, gelbe, krystalline Verb. lieferten. Wurde ein Überschuß von Na-Acetat bei begrenzter Erhitzung angewendet, so entstanden kleine Mengen von *Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)äthanon* u. größere Mengen seiner Enolform. Wurde ein großer Überschuß von Na-Acetat in A. u. langanhaltende Erhitzungsdauer angewendet, so wurden die Dibromide in *Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthenol* in sehr guter Ausbeute umgewandelt. Daß in den beiden Verb. Isomere vorlagen, konnte durch Überführung der Keto- in die Enolform mittels Na-Acetat bewiesen werden. Die höherschmelzende Ketoform reagierte sehr langsam mit Brom u. gab kein Cu-Salz, demgegenüber entfärbte die Enolform rasch Bromlsg. u. wurde rasch u. vollständig in das Cu-Salz verwandelt. Der Verlauf der Enolisierung wurde durch Methylierung mit Diazomethan sichergestellt. Es ergab sich ein gelbes Monomethoxyderiv., das dem n., farblosen *Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-methoxyäthylen* stereoisomer war, das vorher aus *Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-dibromäthan* durch Einw. von Na-Methylat erhalten worden war. Weiterhin wurden von allen in der Arbeit behandelten ungesätt. 1,4-Diketonen die Dibrom- u. Dichloradditionsverb. hergestellt u. es konnten in allen Fällen 2 Stereoisomere beobachtet werden, von denen das eine immer merklich niedriger schmolz u. in allen organ. Lösungsm. leichter l. war. Daß es sich um Diastereoisomere handelte, konnte durch Red. beider Verb. mit Zn u. Eg. bewiesen werden, wobei aus jedem Isomerenpaar das gleiche gesätt. 1,4-Diketon entstand. Ebenso ergaben die beiden Isomeren bei der Einw. von Na-Methylat das gleiche Methoxyderiv. Daß das β -Isomere die stabilere Verb. war, konnte im Falle des Dibenzoyldibromäthans nachgewiesen werden. Wurde die α -Verb. in A. erhitzt, so ging sie teilweise in das hochschmelzende β -Isomere über unter gleichzeitiger Zers. u. Verlust von HBr, wobei *Dibenzoylbromäthylen* entstand. Der Mechanismus der Bildung der 1,2,4-Triketone u. ihrer Enolformen wurde an den Phenylderiv. studiert. Zunächst wird 1 Mol. HBr rasch abgespalten, wobei die beiden isomeren Dichloride u. Dibromide des Dibenzoyläthylens dasselbe Chlor- u. Bromäthylen gaben, obgleich die Rkk. unter den angewendeten Bedingungen nicht vollständig verliefen. Beim Mesityl-deriv. aber gaben die beiden Dibromide beim mehrstd. Erhitzen mit A. nahezu quantitativ dasselbe *Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-bromäthylen*. Auch bei der Einw. von Na-Acetat in Aceton u. Trimethylamin auf Dibenzoyldibromäthan konnten in den Rk.-Prodd. kleine Mengen Dibenzoylbromäthylen nachgewiesen werden. Der Beweis, daß die 2. Stufe der Rk. in der Abspaltung des 2. Moll. HBr besteht, war schwieriger zu erbringen, da die angewendeten Reagentien meist mit dem angenommenen Zwischenprod., dem Acetyldiketon, weiter reagieren. Schließlich gelang es z. B. mit Trimethylamin aus *Dibenzoyldibromäthan* *Dibenzoylacetylen* zu gewinnen. Die 3. Stufe der Rk. unter der Einw. von alkal. Reagentien, wie Na-Acetat muß nach dem Vf. folgendermaßen verlaufen: $ArCOC \equiv C \cdot COAr \rightarrow ArCOCH_2C(OCOCH_3)_2COAr \rightarrow$

$\text{ArCOCOCH}_2\text{COAr} \rightarrow \text{ArCOC(OH)=CHCOAr}$, da im Falle des Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthenols gezeigt werden konnte, daß unter den Rk.-Bedingungen die Enolform beständig war, die Ketoform aber beim fortgesetzten Erhitzen mit Na-Acetat langsam in die Enolform überging. Es scheint somit, daß die Ketoform zuerst bei der Rk. gebildet werden muß.

Versuche: Halogenadditionsverb. ungesätt. 1,4-Diketone wurden durch Hinzufügen der berechneten Menge Halogen zu einer Lsg. oder Suspension des ungesätt. 1,4-Diketons in Eg. oder Chlf. erhalten. Die beiden stereoisomeren Verb. wurden durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt, wobei die höher schm. β -Verb. gewöhnlich beim Kühlen auskristallisierte, während das α -Isomere aus der Mutterlauge isoliert wurde. — α -Dibenzoyldibromäthan. Ausbeute 14%, F. 107—107,5° korr., l. in Eg. — β -Dibenzoyldibromäthan. Ausbeute 82%, F. 179° korr. unter Zers., unl. in Eg. — α -Dibenzoyldichloräthan. Ausbeute 31%, F. 86° korr., l. in Eg. — β -Dibenzoyldichloräthan. Ausbeute 49%, F. 167° korr. unter Zers., unl. in Eg. — α -Di-(brombenzoyl)-dibromäthan. Ausbeute 45%, F. 138° korr., l. in Chlf. — β -Di-(brombenzoyl)-dibromäthan. Ausbeute 55%, F. 208,5° korr. unter Zers., unl. in Chlf. — α -Di-(brombenzoyl)-dichloräthan. Ausbeute 41%, F. 129—129,5° korr., l. in Chlf. — β -Di-(brombenzoyl)-dichloräthan. Ausbeute 59%, F. 215,5 korr. unter Zers., l. in Chlf. — α -Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-dibromäthan. Ausbeute aus Eg. 6,4% aus Chlf. 50%, F. 161,5° korr., l. in Eg. u. Äthylbromid. — β -Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-dibromäthan. Ausbeute aus Eg. 93%, aus Chlf. 50%, F. 207° korr. unter Zers. — β -Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-dichloräthan. Das α -Isomere konnte nicht, das β -Isomere nur in geringen Mengen erhalten werden. F. 215° korr. unter Zers., l. in Chlf., unl. in A. u. Eg. — Wurde α -Dibenzoyldibromäthan 20 Stdn. am Rückflußkühler mit 95%ig. A. erhitzt, so entstand ein Gemisch, das neben unverändertem Material 10 bis 20% Dibenzoylbromäthylen u. 10—20% β -Dibenzoyldibromäthan enthielt. — Di-(brombenzoyl)-methoxyäthylen, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$. Darst. aus den 2 stereoisomeren Di-(brombenzoyl)-dibromäthan u. Na-Methylat in Methylalkohol. Krystalle aus A., F. 155°. — Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-bromäthylen, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}$. Durch Erhitzen beider Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-dibromäthane mit 95%ig. A. (24 Stdn.). Gelbe Krystalle aus A., Lg. oder PAe., F. 110°. Bei Einw. von Brom in Chlf. entsteht ein Gemisch vom Bromierungsprod. unter Entwicklung von HBr. — Di-(brombenzoyl)-äthenol, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$, aus β -Di-(brombenzoyl)-dibromäthan mit Na-Acetat in A. Orange Krystalle aus A., F. 101,5—102,5°, wl. in Lg. u. PAe. Liefert beim Schütteln mit Cu-Acetat ein grünes Cu-Salz, mit Diazomethan Stickstoff. — Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthanon, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3$, aus beiden Di-(trimethylbenzoyl)-dibromäthanen mit Na-Acetat in A. Gelbe Krystalle aus Lg., F. 145—145,5°. Reagiert nicht mit Brom u. gibt kein Cu-Salz. Bei der Red. mit Zn in Eg. entsteht ein farbloses Öl. Neben dem Triketon waren auch beträchtliche Mengen der Enolform entstanden. — Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthenol, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3$, aus Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-dibromäthanen mit Na-Acetat. Gelbe Krystalle aus A., F. 103,5—104,5°. Entfärbt Bromlsg. Cu-Salz oliv- oder schieferfarben. Wird Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthanon mit einem großen Überschuß von Na-Acetat erhitzt, so tritt Enolisation ein. — Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-methoxyäthylen (gelbes Isomeres), $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Aus Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthenol mit Diazomethan. Gelbe Krystalle aus A., F. 107,5—108°. — Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-methoxyäthylen (farbloses Isomeres). Durch Einw. von Na-Methylat auf Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-dibromäthan, F. 120°. Daneben entsteht die gelbe Form. — Dibenzoylacetylen aus Dibenzoyldibromäthan mit Na-Acetat u. Na_2CO_3 in Aceton u. A. (2 Stdn.). Ausbeute 44%. Entsteht auch beim Erhitzen von Dibenzoyldibromäthan mit Trimethylamin in A. Ausbeute 25%. Daneben bildet sich Dibenzoylbromäthylen u. eine farblose Verb. vom F. oberhalb 230°, die Stickstoff u. Halogen enthält. — Dibenzoylmethylaminoäthylen, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Durch Einw. von Methylamin,

butandiol-(1,2), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₁₈ 97—98°, hydratisiert wird, dessen *Acetonverb.* (I) zwischen 136—137° sd.; das *Methyl-2-buten-(1)* wird mit Peressigsäure zum *Essigsäureester des Diols* oxydiert, mit überschüssigem Kali versetzt, ausgeäthert: *Methyl-2-butandiol-(1,2)*, viscoses Öl, Kp. 187°, *Acetonderiv.* (II), Kp. 129°, $n_D^{19} = 1,4068$. α -Glykole verbinden sich also, unabhängig von ihrer Konst., leicht mit Aceton. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 838—44. 1926. Delft.) W. WOLFF.

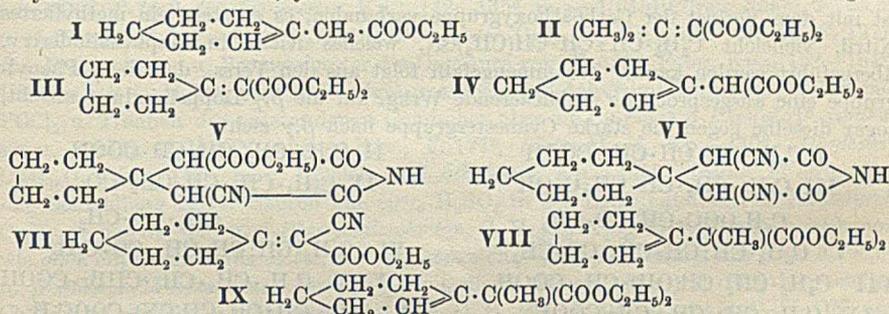
Hiroshi Nomura und **Shunji Tsurumi**, *Die scharfen Prinzipien des Ingwers*. III. *Die Konstitution des Shogaols*. (II. vgl. The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. 7. 67; C. 1921. I. 1016.) Vff. nahmen die Ansichten LAPWORTHS (Journ. Chem. Soc. London 111. 789; C. 1918. I. 620) über die Konst. des *Gingerols* als richtig an u. vermuten, daß *Dihydroshogaol* mit einem Homologen des Zingerons ident. ist. Folgende Homologen u. Derivv. wurden zum Vergleich herangezogen:



Nach SCHOTTEN-BAUMANN benzyliertes Dihydroshogaol zeigte F. 62—63° u. gab mit *4-Benzoyloxy-3-methoxyphenyl-n-heptylketon* keine F.-Depression. Die Konst. des Dihydroshogaols ist also durch I auszudrücken. — Die Lage der Doppelbindung im Shogaol wurde durch folgenden Vergleich bestimmt: *4-Oxy-3-methoxyphenyläthyl- α -octenylketon* (II), Öl von scharfem, dem des Shogaol ähnlichen Geschmack, Kp._{7,5} 227—229°, $n_D^{15} = 1,52317$, $D_4^{25} 1,0299$, Mol.-Refr. 86,10, gab nur schwierig ein krystallisiertes Benzoylderiv. Das Benzoylderiv. des Shogaols konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Dagegen krystallisierte *4-Benzoyloxy-3-methoxystyryl-n-octylketon* gut u. schm. bei 78—78,5°, das *4-Benzoyloxy-3-methoxy-n-heptylketon* bei 71,5—72,5°. Auch ließ sich Shogaol durch *4-Oxy-3-methoxystyryl-n-heptylketon* nicht zur Krystallisation bringen. Die Konst. des Shogaols wird also durch II wiedergegeben. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 229—32. 1926. Sendai, Univ.) HARMS.

George Armand Robert Kon und **Eric Alfred Speight**, *Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems*. VII. *Derivate der Malonsäure*. (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 2128; C. 1926. II. 2574.) Nach der Claisenschen Regel sollte die Einführung einer zweiten Carboäthoxygruppe in I in α -Stellung eine Wrkg. auf Beweglichkeit u. Gleichgewicht des Systems ausüben, welche der Wrkg. der Cyangruppe nahe kommt, sie jedoch nicht erreicht. Diese Forderung wird durch die Unterss. einiger, durch Kondensation aus Malonester u. Ketonen zugänglicher Ester, erfüllt. Der Ester III hat, wie Isopropylidenmalonester, α, β -ungesätt. Struktur, er gibt bei der Oxydation Cyclopentanon u. zeigt Exaltation der Mol.-Refr. Die Cyclohexanverb. hingegen besitzt die β, γ -Formel IV, gestützt durch ihr opt. Verhalten sowie durch die B. von Δ' -Cyclopentenylmethylketon bei der Einw. von Ozon; ferner gibt die dazugehörige Säure beim Erwärmen Δ' -Cyclohexenyllessigsäure. Die Verss. zeigen, daß eine Beziehung zwischen der inneren Spannung eines Ringes, bedingt durch den Tetraederwinkel der C-Valenzen u. der Neigung zur B. von Doppelbindungen besteht. Durch Kondensation von III mit Cyanessigestern u. NH_3 entsteht in geringen Ausbeuten V, während IV analog behandelt das Imid VI bildet. Letztere Rk. erklären Vff. in der

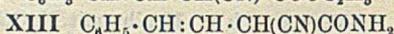
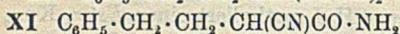
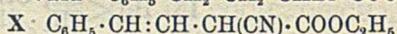
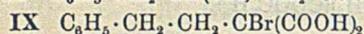
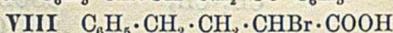
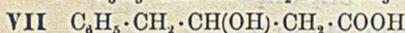
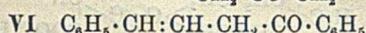
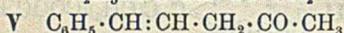
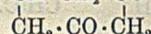
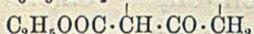
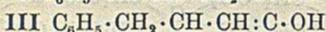
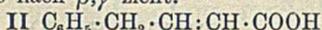
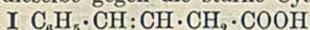
Weise, daß sie annehmen, das zunächst gebildete Kondensationsprod. würde durch Spaltung Malonester verlieren u. ein zweites Mol. Cyanessigester aufnehmen. Der reine, aus dem Ag-Salz der Säure mit CH_3J hergestellte Ester reagiert nicht in dieser Weise, sondern es bildet sich zunächst α -Cyanocyclohexyldenacetat (VII), welches mit Cyanessigester u. NH_3 VI liefert. Es scheint, daß der vollkommen reine Ester unter den Bedingungen der Guareschirk, nicht mehr beweglich ist. Sowohl III wie IV geben Na-Derivv., welche mit CH_3J die α -Methylverb. VIII u. IX bilden; die Rk. bedingt Umlagerung von III in die β, γ -Form. Isopropylidenmalonester läßt sich alkylieren u. gibt den Ester $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Die entsprechende Säure verliert CO_2 u. gibt eine fl. Säure der Formel $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, welche mit der Perkin'schen (Journ. Chem. Soc. London 69. 1480 [1896]) Trimethylacrylsäure nicht ident. ist, jedoch beim Kochen mit konz. Alkali in diese übergeht.



Versuche. II gibt mit NaOC_2H_5 in A. u. CH_3J methyliert einen Ester, Kp._{18} 124° , $n_D = 1,44020$, welcher mit 64% KOH verseift die freie Säure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus Chlf.-PAe., F. 135° (Zers.), liefert. Durch Entcarboxylierung eine Säure, identifiziert als Anilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus Leichtbenzin, F. 88° . Aus Malonester, Cyclopentanon, Essigsäureanhydrid u. Anilinzinkchlorid Cyclopentylidenmalonsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (III), Kp._{10} 140° , mit 30% KOH Cyclopentylidenmalonsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus wss. HCl, F. 169° (Zers.). Die Methylierung des Esters mit CH_3J u. NaOCH_3 liefert den Ester, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Kp._{20} 150° , $n_D = 1,45853$, freie Säure, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus Essigester oder Bzl., F. $136,5^\circ$ (Zers.). Aus III mit Cyanessigester u. alkohol. NH_3 das Imid $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (V), aus A., F. 163° . (Durch Verseifen hieraus Cyclopentan-1,1-diessigsäure vom F. 176 bis 177° .) Wie oben bei der Herst. von III mit Cyclohexanon Δ -Cyclohexenylmalonsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (IV), Kp._{20} 160° , $n_D = 1,46470$, freie Säure, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus Essigester u. PAe., F. 150° (Zers.). Die Methylierung von IV mit CH_3J u. NaOCH_3 liefert den Ester $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, Kp._{16} $152\text{--}154^\circ$, freie Säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus Essigester u. Bzl., F. 155° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2727—35.) TAUBE.

Reginald Patrick Linstead und Leslie Thomas Douglas Williams, *Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems*. VIII. Tautomere Systeme mit einer endständigen Phenylgruppe. (VII. vgl. vorst. Ref.) Gegenstand der Unterss. ist der Einfluß einer endständigen Phenylgruppe auf das Gleichgewicht eines Dreikohlenstoffsystems. Styrylessigsäure (I), hergestellt durch Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure, gibt mit der 40-fachen Menge der Theorie an 20% Alkali 0,5% der α, β -Säure, 10% der β -Oxysäure VII, 50% unveränderter β, γ -Säure u. eine Spur Lacton. Der Ester von I kondensiert sich mit Na-Acetessigester unter B. des Na-Deriv. von III, welches verseift 3,5-Diketo-1-benzylcyclohexan (IV) gibt. Da das von WIELAND u. STENZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4825 [1907]) hergestellte Phenylketon VI ein bewegliches H-Atom besitzt, synthetisieren Vff. Styrylacton (V) aus Styrylacetylchlorid u. Zinkmethyljodid, welches leicht mit Na in A. zu einer tiefroten Lsg. reagiert u. weiter mit Na-Malonester III liefert. Die α, β -Säure, γ -Phenylcrotonsäure (II), läßt

sich in schlechten Ausbeuten durch Einw. von NaOH auf die β,γ -Säure oder durch trockene Dest. von VII gewinnen. Vers., die Säure durch Einw. von sek. Basen auf VIII oder IX herzustellen, gaben stets γ -Phenylbuttersäure. Die Behandlung von II mit 10% NaOH in der Kälte gibt als einziges faßbares Prod. in guten Ausbeuten I. Der zuerst von HAWORTH (Journ. Chem. Soc. London 95. 482 [1909]) hergestellte α -Cyan- α -styrylessigester (X) ist ein Gleichgewichtsgemisch mit überwiegendem Gehalt der β,γ -Form u. Spuren des α,β -Isomeren. Dieses folgt aus der Rk. mit ammoniakal. Cyanessigester in alkoh. Lsg. Die α,β -Phase addiert die angewandten Reagenzien unter B. von α -Cyan- γ -phenylbuttersäureamid (XI) u. 3,5-Dicyan-6-oxo-4-benzyl-2-pyridon (XII). Diese entstehen aus Cyanstyrylacetamid (XIII) u. Dihydropyridon (XIV) durch Autoxydation u. Red. Das Na-Deriv. des Cyanstyrylessigesters reagiert mit CH_3J zum entsprechenden α -Methylester. Der Verlust des beweglichen H-Atoms ist mit dem Verlust der Carboäthoxygruppe verbunden, es entsteht ein methylieres Nitril, vielleicht $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$, welches leicht in Naphthalinderivv. übergeführt werden kann. Zusammengefaßt folgt aus den Vers., daß die γ -Phenylgruppe eine ausgesprochene stabilisierende Wrkg. auf die β,γ -Doppelbindung ausübt, sogar dieselbe gegen die starke Cyanestergruppe nach β,γ zieht.



Versuche. Styrylessigsäure (aus Phenylacetaldehyd, Malonsäure u. wenig Diäthylamin in alkoh. Lsg.; *K-Salz*, F. 245° [Zers.]) gibt mit Thionylechlorid *Styrylacetylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OCl}$, aus PAe., F. 42°; *Athylester*, Kp.₂₅ 164—165°, Kp.₄₄ 184°, $n_D = 1,53271$. Aus dem Ester mit Na-Acetessigester u. Verseifung mit Na_2CO_3 3,5-Diketo-1-benzylcyclohexan, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (IV), aus Ä., F. 118°. Aus Styrylacetylchlorid mit Zn-Methyljodid *Styrylacetone* (V), Kp.₇₅ 262°, Kp.₁₅ 150°, keine Färbung mit FeCl_3 , *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, aus verd. A., F. 160°. Phenylacetaldehyd reagiert mit Cyanessigester u. Diäthylamin zu α -Cyan- α -styrylessigester (X), Kp.₁₆ 192°, $n_D = 1,53635$. Wird die Kondensation mit NaOC_2H_5 ausgeführt, so entsteht eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}$, vom F. 220°, wahrscheinlich das Oxynitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. X gibt mit Cyanessigester u. alkoh. NH_3 das *Monoammoniumsalz* des 3,5-Dicyan-6-oxo-4-benzyl-2-pyridons, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, kein F. bis 320°, *freies Pyridon*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ (XII) aus verd. HCl, F. 279°, u. α -Cyan- γ -phenylbuttersäureamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (XI), aus verd. Methylalkohol, F. 151—152°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2735—47.)

TAUBE.

John Dorney Andrew Johnson und George Armand Robert Kon, *Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems*. IX. Die $\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -Umlagerung in β -Alkylzimtsäuren. (VIII. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der Arbeiten von KON u. LINSTEAD (Journ. Chem. Soc. London 127. 616; C. 1925. 2685) wurden die β -Methyl-, Athyl-, Propyl- u. Isopropylzimtsäuren u. ihr β,γ -Isomeren untersucht. Bei der Herst. der β -Methylzimtsäure entsteht mit 2% als Nebenprod. das β,γ -Isomere, die β -Phenylvinylelessigsäure, welche mit kochendem konz. Alkali leicht die α,β -Verb. liefert. Die durch Verseifung des Esters zugängliche β -Athylzimtsäure ist stets von größeren Mengen der β,γ -Säure begleitet. Beide geben mit Alkali Gleichgewichtsgemische, welche sich

mit Hilfe der Cu-Salze untersuchen lassen. Analog geben auch die beiden β -Propylzimtsäuren mit Alkali Gleichgewichte, jedoch dasselbe *Amid* u. *Anilid*, da das mit PCl_5 hergestellte Säurechlorid stets der β, γ -Form entspricht. Beim Arbeiten mit Thionylchlorid läßt sich jedoch das *Anilid* der α, β -Säure fassen. Vollkommen analog lassen sich auch die β -Isopropylzimtsäuren über die Cu-Salze trennen u. mit Alkali zu Gleichgewichtsgemischen umlagern. Sämtliche untersuchten Säuren zeigen einen Beweglichkeitsgrad, der wesentlich größer ist als derjenige der entsprechenden aliph. Verbb. Die entsprechenden *Methylketone* sind infolge der Neigung der Säurechloride, Gleichgewichtsgemische zu bilden, nur schwer zugänglich, hergestellt wurden die beiden der Äthylzimtsäure entsprechenden Ketone, welche mit alkoh. Alkali, NaOC_2H_5 oder Säuren ebenfalls Gleichgewichtsgemische liefern u. sich äthylieren lassen.

Versuche. Aus Acetophenon u. Bromessigester u. nachfolgender Behandlung mit POCl_3 β -Methylzimtsäureester, Kp.₁₆ 142—145°, $n_D = 1,54510$, freie Säure, F. 98,5° u. β -Phenyl- Δ^{β} -butensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, *Methylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Kp.₁₆ 138°; *Anilid*, F. 127°. Aus Propiophenon u. Bromessigester die Oxysäure vom F. 123°, Ester, Kp.₁₉ 152—154°. Hieraus mit k. H_2SO_4 oder sd. Essigsäureanhydrid β -Äthylzimtsäure vom F. 95°, mit POCl_3 u. Trennen des entstandenen Gemisches über die Cu-Salze β -Phenyl- Δ^{β} -pentensäure, *Anilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus Ä.-PAe., F. 127°, *Säurechlorid*, Kp.₁₈ 140°, *Äthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp.₁₄ 143°, $n_D = 1,52953$ (α, β -Äthylester, Kp.₁₄ 145°, *Anilid*, F. 86°). Bei der Behandlung beider Säuren mit 50% H_2SO_4 in der Hitze entstehen α -Äthylstyrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, Kp.₂₀ 81—82° u. β -Phenylvalerolacton, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Kp.₁₆ 170°. Aus Butyrophenon wie oben ein Gemisch der Ester, aus welchem sich β -Propylzimtsäure, aus PAe. F. 96,5° u. β -Phenyl- Δ^{β} -hexensäure, farbloses Öl, isolieren lassen. Das mit PCl_5 hergestellte Chlorid beider Säuren gibt dasselbe *Anilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$, F. 108° u. *Amid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus Essigester F. 101°; mit Thionylchlorid jedoch aus der α, β -Säure das *Anilid* vom F. 114°. Die Säurechloride zeigen Kp.₄₀ 159—160°, die *Äthylester* Kp.₃₁ 161°, Kp.₁₆ 148°. Die *Methylester* konnten getrennt hergestellt werden, α, β -Ester, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp.₁₂ 135° u. β, γ -Ester, Kp.₁₂ 133°. Bei der Umlagerung der Säuren mit H_2SO_4 entsteht als Nebenprod. das *Lacton*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, F. 94—97°, Kp.₁₄ 178°. Wie oben aus Isobutyrophenon β -Isopropylzimtsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, F. 94° u. β -Phenyl- γ -methyl- Δ^{β} -pentensäure, F. 95° (*Isobutyrophenonsemicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, aus A. F. 182°) α, β -*Anilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$, F. 99°, β, γ -*Anilid*, F. 121°; *Amid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus Essigester F. 113°; *Säurechloride*, α, β -Kp.₂₆ 153°, β, γ -Kp.₃₀ 153°, beide 10—20% des Isomeren enthaltend, *Methylester*, α, β -Kp.₄₂ 166°, β, γ -Kp.₃₁ 161°, *Äthylester*, β, γ -Kp.₄₂ 166°, α, β -Kp.₃₃ 161°. Ferner bei den Umlagerungsverss. ein *Lacton* vom Kp.₁₆ 178°. Aus Zinkjodmethyl u. β -Methylzimtsäurechlorid δ -Phenyl- Δ^{γ} -penten- β -on, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$, F. 100°, Kp.₁₂ 133—136°, *Semicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, F. 191°. Analog aus den Chloriden der β -Äthylzimtsäure u. ihres β, γ -Isomeren δ -Phenyl- Δ^{γ} -hexen- β -on, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$, Kp.₁₄ 138°, *Semicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 158° u. δ -Phenyl- Δ^{δ} -hexen- β -on, Kp.₁₄ 138°, *Semicarbazon*, F. 185°. Die Äthylierung mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. molekularem Na in benzol. Lsg. liefert dasselbe Prod. aus beiden Ketonen, Kp.₁₄ 140—146°, *Semicarbazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, F. 174°. (Der Verb. kommt die β, γ -Struktur $\text{CH}(\text{CH}_3): \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ zu.) Verss., durch direkte Kondensation von Propiophenon u. Aceton zu obigen Ketonen zu gelangen, lieferten als einziges definiertes Prod. eine Verb. vom Kp.₁₆ 194—199°, *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, F. 204°, vielleicht $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5): \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}: \text{C}(\text{CH}_3)_2$. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2748—59. South-Kensington, Imp. Coll.)

TAUBE.

Endre Berner, Eine Übersicht über die Chemie des Camphers. (Tidskr. f. Kemi og Bergvaesen 6. 135—43. 1926.)

W. WOLFF.

John D. M. Ross und **Jan C. Somerville**, Schmelzpunktskurven optischer Isomeren in der Campherreihe. Untersucht wurden: *d*- u. *l*-Borneol, *d*- u. *l*-Campher, *d*- u. *l*-Camphersäure, *d*- u. *l*-Camphersäureanhydrid, *d*- u. *l*-saurer Camphersäuremethylester, *d*- u. *l*-saurer Bornylphthalester, *d*- u. *l*-Pinen u. *d*- u. *l*-Camphen. Ordnet man

die Verb. nach steigender Assoziationskraft, so folgt: KW-stoff, Anhydrid, Keton, Alkohol, saurer Ester u. Säure. Die Unters. zeigt, daß die Schmelzpunktkurven des Mischkrystalltyps (vgl. ROOZEBOOM, Ztschr. f. physik. Ch. **28**. 494 [1899]), dem pseudoracemischen Zustande (1) entsprechend, am häufigsten sind. Die charakt. kontinuierliche Kurve geben Camphen, Campher, Borneol, Camphersäureanhydrid u. der saure Bornylphthalester. (In der letzten Verb. ist der opt. akt. Teil des Mol. nicht in der sauren Gruppe lokalisiert, sie ordnet sich demnach der weiter unten gegebenen Einteilung ein.) Zur zweiten Gruppe (2) der Konglomerate mit einer aus zwei Teilen bestehenden Kurve u. einem Temperaturminimum am Schnittpunkt, gehört nur das Pinen. Dieses ist auffallend, da sich Camphen pseudoracem. verhält. Vff. erklären diese Tatsache aus dem höheren F.; beide Verb. zeigen in Bzl. n. Mol.-Gew., wodurch Assoziation ausgeschlossen ist. Zur dritten Gruppe (3) der echten Racemverb. mit einer Kurve, welche zwei Minima (Eutektika) u. ein Maximum aufweist, gehören Camphersäure u. der saure ortho-Methylcamphersäureester, beides Verb., welche assoziierte Moll. bilden. Allgemein läßt sich aussagen, daß stark assoziierende Substanzen Racemverb. liefern (3); daß schwach assoziierende Verb. Kurven der Reihe (1) geben, in welcher Bldg. einer Racemverb. möglich ist u., daß überhaupt nicht assoziierende Verb. Kurven der Reihe (2) zeigen, in welcher eine Racemverb. ausgeschlossen ist, oder solche aus (1), wo ihre Abwesenheit wahrscheinlich ist. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 2770—84. Edinburgh, Univ.) TAUBE.

J. S. Petrus Blumberger, *Halochromie der Triphenylmethanderivate*. Übersicht über die in den letzten 25 Jahren aufgestellten Theorien. Sie gehen noch nicht tief genug, um uns vollständig das Wesen der Farbenunterschiede begreifen zu lassen. Man wird zu den neueren Vorstellungen vom Atombau seine Zuflucht nehmen müssen, doch sind erst noch einige Vorfragen zu klären. (Chem. Weekblad **23**. 534—46. 1926. Delft, Ned. Verf.-en Chemikalienfabr.) SPIEGEL.

Jean Piccard, *Diphenylderivate des Ammoniaks, p-Phenylendiamins und Benzidins. Merichinoide Salze*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2355; C. **1926**. II. 2427.) Um die Beziehungen zwischen Konst. u. Farbe merichinoider Salze klarzustellen, stellte Vf. einige neue Amine u. Benzidine, sowie einige ihrer merichinoiden Deriv. her. Da die Reinigung dieser Verb. schwierig ist u. die Elementaranalyse für die Identität der neuen Basen kein sicheres Zeichen ist, so wurden stets verschiedene Wege bei der Darst. eingeschlagen.

Versuche: *Phenylbiphenylamin*, $C_6H_5NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Darst.: 1. Durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen von *Acetylamino-biphenyl* u. *Jodbenzol* in Ggw. von K_2CO_3 , Nitrobenzol u. Cu auf 230—250° u. Hydrolyse des gebildeten *Acetylbiphenylamin* (F. 110°) mit alkoh. KOH. 2. Aus *N-Acetylanilin* u. *Biphenyljodid* in analoger Weise. Krystalle aus A., F. 112°. — *Diphenylbiphenylamin*, $(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Darst. aus *Biphenyljodid* u. *Diphenylamin* oder aus *Jodbenzol* u. *Biphenylamin*. — *Phenyl-dibiphenylamin*, $C_6H_5N(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$. Darst.: 1. Durch 8-std. Erhitzen von *Dibiphenylamin* mit *Jodbenzol* in Ggw. von K_2CO_3 , Nitrobenzol u. Cu. 2. Aus *Biphenyljodid* u. *Anilin* in schlechter Ausbeute. Farblose Krystalle aus Amylalkohol, F. 160°. — *Tribiphenylamin*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3N$. Darst. aus *Dibiphenylamin* u. *Biphenyljodid* durch 12-std. Erhitzen in Ggw. von K_2CO_3 , Nitrobenzol u. Cu auf 200—230°. Weiße Krystalle aus Bzl., F. 257—259° korr. Ll. in Bzl., Aceton, Nitrobenzol u. h. Eg. mit starker violetter Fluorescenz. — *Tetraphenylbenzidin*. Darst. aus *p,p'-Dijodbiphenyl* u. *Diphenylamin* oder aus *Benzidin* u. *Jodbenzol*. — *Dibiphenylbenzidin*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Darst.: 1. Durch 12-std. Erhitzen von *Acetylamino-biphenyl* u. *p,p'-Dijodbiphenyl* in Ggw. von K_2CO_3 , Nitrobenzol u. Cu auf 200—230° u. Hydrolyse des gebildeten *Dibiphenyldiacetylbenzidins* mit alkoh. KOH. 2. *N,N'-Diacetylbenzidin* u. *Biphenyljodid* in analoger Weise. Krystalle aus h. Nitrobenzol, F. 300°. Wl. in Eg. mit starker violetter Fluorescenz. Liefert bei der Oxydation

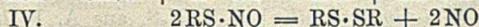
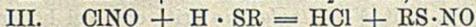
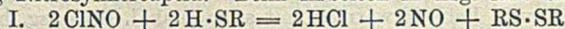
ein gelbes (2. Ordnung) merichinoide Salz, das durch weitere Oxydation in das grüne holochinoide Salz (Monosalz) übergeht. Durch Zusatz von rauchender H_2SO_4 kann die blaue Farbe des Disalzes beobachtet werden. — *Diacetyldibiphenylbenzidin*. Farblose Verb. aus Bzl., F. 245—249° korr. L. in h. Eg. u. Bzl. mit grüner Fluorescenz. Im Gegensatz zur freien Base wird die Verb. bei der Oxydation in Eg. nicht gefärbt. — *Diphenyldibiphenylbenzidin*, $(C_6H_5)_2(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot (C_6H_4 \cdot C_6H_5)(C_6H_5)$. Darst.: 1. Durch Oxydation von *Diphenylbiphenylamin* zu *Diphenyldibiphenyldiphenochinondiimmoniumacetat* u. darauffolgende Red. zum Benzidin. 2. Aus *Biphenyljodid* u. *N,N'-Diphenylbenzidin*. Bei der Oxydation liefert die Verb. erst das rote merichinoide u. dann das blaugrüne holochinoide Salz. — *Tetrabiphenylbenzidin*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$. Darst.: 1. Durch 14-std. Erhitzen von *p,p'-Dijodbiphenyl* u. *Dibiphenylamin* in Ggw. von K_2CO_3 , Nitrobenzol u. Cu auf 190 bis 220°. 2. Aus *Benzidin* u. *Biphenyljodid* in schlechter Ausbeute. 3. Aus *p-Jodbiphenyl* u. *Dibiphenylbenzidin* bei 200—230° in Ggw. von K_2CO_3 , Nitrobenzol u. Cu. Gelbe Krystalle aus Toluol u. Trocknen im Vakuum bei 200°, F. 254—259°. L. in organ. Lösungsmm. mit starker violetter Fluorescenz. Die merichinoiden Salze sind rot, die holochinoiden gelbgrün. Krystallisiert mit 2 Moll. Nitrobenzol (orangerote Verb., Zers. bei 150° im Vakuum) u. 1 Mol. Toluol (gelbe Verb., Zers. bei 200° im Vakuum). — Die Beziehungen zwischen Konst. u. Farbe der durch Oxydation gewonnenen merichinoiden Salze von Phenylendiaminen u. Benzidinen ergeben sich aus der Tabelle.

	Farbe der merichinoiden Salze		Farbe der merichinoiden Salze
Phenylendiamin	gelb	Tetrabiphenylphenylen-	
Methylphenylendiamin . .	orange	diamin	gelbgrün
Dimethylphenylendiamin .	rot	Benzidin	blau
Phenylphenylendiamin . .	violettrot	Diäthylbenzidin	grün
Trimethylphenylendiamin .	violett	Tetramethylbenzidin . .	grünlichgelb
Tetramethylphenylendiamin	violettblau	Diphenylbenzidin	gelb
Diphenylphenylendiamin .	blau	Dibiphenylbenzidin . . .	orange-gelb
Dibiphenylphenylendiamin .	blaugrün	Tetraphenylbenzidin . . .	orange
Tetraphenylphenylendiamin	grün	Diphenyldibiphenyl-	
Diphenyldibiphenyl-		benzidin	rot
phenylendiamin	grün	Tetrabiphenylbenzidin .	rot(etwas violett)

(Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2878—85. 1926. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KINDSCHER.

Hans Lecher und Werner Siefken, *Nitrosyl-derivate des zweiwertigen Schwefels*. II. *Das Nitrosyläthylmercaptid*. II. (I. vgl. LECHER u. SIEFKEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1314; C. 1926. II. 740.) Die Umsetzung von *Äthylmercaptan* u. *Nitrosylchlorid* ohne Lösungsm. erfolgt bei tiefer Temp. vorwiegend nach Gleichung I; das Mercaptan hydriert das Nitrosylchlorid zu $HCl + NO$ u. wird selbst zum Disulfid dehydriert. Daneben bildet sich nach II. etwas Hydroxylaminhydrochlorid u. nach III. sehr wenig Nitrosylmercaptid. Beim Arbeiten in Lsg. läßt sich durch starke



Kühlung die Hydrierung des $ClNO$ (I. u. II.) weitgehend zurückdrängen; es bilden sich nach III. bei etwa -50° ca. 80% *Äthylthionitrit* neben 8—10% NO u. wenig Disulfid u. Hydroxylaminhydrochlorid nach I. u. II. Die therm. Dissoziation nach

Gleichung IV. macht sich erst bei höherer Temp. störend bemerkbar. Zur Darst. des Äthylthionitrits, das sich bei der Rk. zwischen ClNO u. Mercaptan bei Luftabschluß isolieren läßt, empfiehlt sich diese Methode weniger als die Umesterung von Äthylnitrit mit Mercaptan, da sie schlechtere Ausbeuten liefert. — Bei der Umsetzung in symm. Tetrachloräthan bei -50 bis -40° beträgt die Menge des gebildeten Äthylthionitrits 80% d. Th. Nimmt man die Umsetzung in Dekalin bei -55 bis -50° vor, so läßt sich die gebildete Äthylthionitritmenge durch therm. Spaltung zu 65% bestimmen, wovon jedoch nur 30% isoliert werden können, da die Trennung von dem Lösungsm. schwierig durchzuführen ist. — Die auffallende Widerstandsfähigkeit des Äthylthionitrits bei Verseifungsverss., auch solchen mit alkoh. Na, läßt den Schluß zu, daß die SN-Bindung hier besonders locker ist. Sie wird leicht durch therm. Dissoziation, aber schwer durch Verseifung gespalten. Die N:O-Bindung dagegen ist fest u. nicht mehr fähig, Dipolverbb. zu addieren. Unter Berücksichtigung dieser Valenzverhältnisse ist für die Umesterung der Alkylnitrite durch Mercaptane zu Alkylthionitriten folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:



Auch das *Triphenylmethylthionitrit* läßt sich analog durch Umesterung von Äthylnitrit mit Triphenylcarbinol darstellen; aus Chlf.-A. bei langsamem Erhitzen F. 99° . — Vff. nehmen an, daß für die intensive Färbung der Alkylthionitrite nicht die Nitrosogruppe, bzw. deren N:O-Bindung verantwortlich ist, sondern daß die locker gebundenen u. sichtbares Licht absorbierenden Valenzelektronen hier zwischen S u. N zu suchen sind. Die Bldg. von Äthylthionitrit eignet sich als Farbenrk. auf *Mercaptane*, deren Anwesenheit sich bei Zusatz von Äthyl- oder Amylnitrit durch eine intensiv rote Färbung erkennen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2594—2601. 1926.)

SIEBERT.

Hans Lecher und **Fritz Graf**, *Nitrosylderivate des zweiwertigen Schwefels*. III. *Notiz über das Nitrosylrhodanid*. (II. vgl. vorst. Ref.) *Rhodanwasserstoff* reagiert mit Äthylnitrit glatt unter Bldg. von *Nitrosylrhodanid* $C_2H_5O \cdot NO + HSCN = ON \cdot SCN + C_2H_5OH$, das sich jedoch infolge überaus leichter Zersetzlichkeit nicht isolieren ließ. Die Versuchsergebnisse bestätigen die Feststellungen SÖDERBÄCKS (LIEBIGS Ann. **419**. 298; C. **1920**. I. 206), der bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Rhodansilber die Bldg. von Nitrosylrhodanid beobachtet hatte. Reines NO liefert, entgegen den Angaben von SÖDERBÄCK, mit Rhodanslg. keine Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2601—02. 1926.)

SIEBERT.

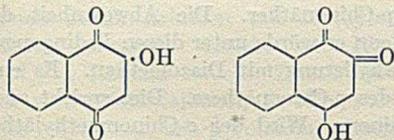
Hans Lecher und **Georg Joseph**, *Über das Chlrorhodan von Kaufmann und Liepe*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der durch Umsetzen molekularer Mengen Chlor u. Rhodan nach KAUFMANN u. LIEPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 923; C. **1924**. II. 318) dargestellten u. von diesen als *Rhodanmonochlorid*, $N : C \cdot S \cdot Cl$, bezeichneten Verb. ergab, daß in ihr eine Verb. vom sechsfachen Mol.-Gew. vorliegt. Das *Chlrorhodan* $C_6N_6Cl_6S_6$ kristallisiert aus Chlf. in farblosen Prismen, die sich beim Erhitzen bei etwa 160 — 170° gelb färben, gegen 200° orange wurden u. sich weiterhin stärker zers., ohne zu schmelzen. Eine Konstitutionsformel kann der Verb. auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungen noch nicht zuerteilt werden. Sie liefert mit AgCNS kein freies Rhodan; auch beim Schütteln einer äther. Suspension mit Fe-Pulver tritt keine Rotfärbung auf. Beim Erwärmen mit ammoniakal. Silberls. bildet sich Ag_2S , mit HgO in NH_3 -haltigem A. HgS. Mit *Diäthylamin* reagiert das halbe Mol. unter Bldg. von *Diäthylrhodanammin*. Mit *N-Diäthylanilin* tritt erst bei höherer Temp. Rk. ein unter B. von *Rhodan-4-[N-dimethylanilin]*, $C_9H_{10}N_2S$, aus A. F. 73— 74° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2603—06. 1926. Freiburg.)

SIEBERT.

C. Finzi und **D. Accarini**, *Salze und Derivate des Phenolphthalins*. Vff. stellen für das in bekannter Weise aus Phenolphthalein durch Red. mit Zn in alkal. Lsg.

erhältliche *Phenolphthalin* (4,4'-Dioxytriphenylmethan-2-carbonsäure) einen F. von 229—232° fest entgegen den bisherigen Literaturangaben (F. 225°). — *Methylester*, $C_{21}H_{18}O_4$, aus A. weiße Prismen, F. 153—154°. — *Diacetylverb. des Methylesters*, $C_{25}H_{22}O_6$, aus A. weiße Krystalle, F. 112—114°. — Die Alkalisalze des Phenolphthalins sind ll., zerfließlich u. schwer krystallisierbar. *Mg-Salz*, $C_{40}H_{30}O_8Mg + 14 H_2O$, aus Phenolphthalin u. $MgCO_3$, weiße, glänzende Krystalle; verliert beim Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum $9\frac{1}{2}$ Moll. H_2O , beim Erwärmen auf 100° weitere 2 Moll. u. den Rest erst bei 120°. — *Ca-Salz*, $C_{40}H_{30}O_8Ca + 8\frac{1}{2} H_2O$, aus W. gelbliche, triklinen Nadeln, die nach einigen Tagen farblos werden; hält sich an der Luft ohne zu verwittern. — *Sr-Salz*, $C_{40}H_{30}O_8Sr + 8\frac{1}{2} H_2O$, weiße, nadelförmige Krystalle, triklin, verwittert nicht an der Luft. — *Ba-Salz*, $C_{40}H_{30}O_8Ba + 8\frac{1}{2} H_2O$, entspricht in Aussehen u. Eigenschaften dem Ca-Salz. — *3',3''-Dinitro-4',4''-dioxytriphenylmethan-2-carbonsäure (Dinitrophenolphthalin)*, $C_{20}H_{14}O_8N_2$, aus Phenolphthalin durch Nitrieren in Eg. Aus Eg. gelbe, rosettenförmig angeordnete Nadeln, F. 132—134°. Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge eine krystallisierte Verb. vom F. 90°. — *3',5',3'',5''-Tetranitro-4',4''-dioxytriphenylmethan-2-carbonsäure (Tetranitrophenolphthalin)*, $C_{20}H_{12}O_{12}N_4$, entsteht durch Nitrieren des Phenolphthalins in alkoh. Lsg. Beim Erkalten scheidet sich eine zähe, gummiartige M. ab, die beim Waschen mit W. ein gelbes, festes Pulver liefert. Aus Eg. gelbe Nadeln, Zers. bei 172°. — *3',3''-Dibrom-4',4''-dioxytriphenylmethan-2-carbonsäure (Dibromphenolphthalin)*, $C_{20}H_{14}O_4Br_2$, durch Bromieren in Eg.-Lsg. Aus Bzl. weiße Krystallrosetten, F. 173—175°. — *3',3''-Dibrom-5',5''-dinitro-4',4''-dioxytriphenylmethan-2-carbonsäure (Dibromdinitrophenolphthalin)*, $C_{20}H_{12}O_8N_2Br_2$, aus Dinitrophenolphthalin mit Br in Eg. Beim Erwärmen der roten Lsg. scheidet sich die Verb. als gelber Nd. vollständig ab. Aus Bzl. F. 168—170°. — Verss. zur Darst. einer Tetrajodverb. des Phenolphthalins führten zu einem Prod., das zwar den berechneten Jodgehalt besaß, das in seinen Eigenschaften u. seinem Verhalten jedoch dem bereits bekannten Tetrajodphthalein entsprach. (Annali Chim. Appl. 16. 314—23. 1926. Parma, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) SIEBERT.

Louis F. Fieser, *Die Alkylierung von Oxynaphthochinon*. I. *Orthoäther Oxynaphthochinon* kann sowohl von Derivv. des α - u. β -Naphthochinons erhalten werden, es ist aber noch wenig bekannt, zu welcher Klasse von Naphthochinonderivv. es gehört. In Lsgg. mag es als Gemisch der beiden möglichen Formen bestehen:



MILLER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Soc. 47. 1536 [1915]) erhielt bei der Einw. von Äthyljodid auf das Ag-Salz des Oxynaphthochinons 8 Teile 4-Äthoxy-1,2-naphthochinon u. 1 Teil 2-Äthoxy-naphthochinon u. schloß daraus, daß Lsgg. von Oxynaphthochinon aus einer

Gleichgew.-Mischung der o- u. p-Form im Verhältnis 1:8 bestehen. Ist seine Annahme richtig, so müßte das Ag-Salz mit anderen Alkylhaliden immer dasselbe Verhältnis der beiden isomeren Äther geben. Vf. suchte dies nachzuprüfen. Zunächst fand er, daß eine Trennung dieser Gemische durch A., der von MILLER verwendet worden war, schwierig, wenn nicht unmöglich ist. Eine rohe Trennung gelingt durch Krystallisation aus Bzl., worin die o-Chinonäther weniger l. sind. Eine bessere Methode stellten die in W. l. Bisulfitadditionsprodd. des o-Chinons dar; während die p-Chinone mit Bisulfit gewöhnlich nicht reagieren. Eine dritte Methode, die oft zur Isolierung reiner p-Chinone dient, beruht auf der leichten Hydrolysierbarkeit der o-Chinonäther durch verd. alkoh. HCl , wohingegen die Isomeren nicht angegriffen werden. Mittels dieser Methoden wurde eine Arbeit von SACHS, BERTHOLD u. ZAAR (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 81 [1907]) nachgeprüft, die beim Umsatz von Methyljodid mit dem Ag-Salz des Oxynaphthochinons 75% 2-Methoxy-1,4-naphthochinon

Diese Rk. spricht deutlich für die Betrachtung des Oxynaphthochinons als tautomere Substanz. Da aber anzunehmen ist, daß die Gleichgew.-Konstanten der Rkk. III u. V nicht stark voneinander abweichen, so ergibt sich der Schluß, daß der Gleichgew.-Punkt der Rk. IV die p-chinoide Form begünstigt. Oxynaphthochinon hätte demnach die p-chinoide Formel, in Lsgg. ist aber eine geringe Menge des unbekanntens tautomeren 4-Oxy-1,2-naphthochinons zugegen.

Versuche. *Oxynaphthochinon.* 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure wurde mit Salpetersäure (1,41) unter Eiskühlung u. Rühren in das orangegelbe NH_4 -1,2-Naphthochinon-4-sulfonat übergeführt (Ausbeute 85—88%), das unter der Einw. von H_2SO_4 Oxynaphthochinon liefert. Letztere Verb. wurde über das Na-Salz oder besser über den Methyläther gereinigt. Gelbe Nadeln aus A., F. ca. 192° unter Zers. Ag-Salz, dunkelrot. — *Oxynaphthochinonmethyläther.* Darst. durch Einw. von Methyljodid auf das Ag-Salz des Oxynaphthochinons. Die beiden entstehenden Verbb. wurden durch Umkrystallisieren aus Lg. + Bzl. getrennt, wobei sich 4-Methoxy-1,2-naphthochinon ziemlich rein ausschied. Besser gelingt die Trennung mit Bisulfittlg., welche den p-Chinonäther ungelöst zurückläßt. — 4-Methoxy-1,2-naphthochinon, $C_{11}H_8O_3$. Lange, orangegelbe Nadeln aus Bzl. oder A., F. 190°. Mol.-Gew. nach Rast 200. Wl. in h. W., Ä. u. Lg. Wird durch verd. Alkali u. Mineralsäuren hydrolysiert, durch Methylalkohol + 3% HCl in den p-Chinonäther übergeführt. Liefert bei der Red. mit Na-Hyposulfit 4-Methoxy-1,2-naphthohydrochinon, farblose Nadeln aus W., vom Zers.-Punkt ca. 130°, das beim Acetylieren ein Diacetylderiv., $C_{15}H_{14}O_5$, in farblosen Nadeln vom F. 135°, l. in A. u. Bzl., wl. in Lg. u. W., ergibt. — 6-Methoxynaphthophenazin. Darst. durch Kochen einer alkoh. Lsg. des o-Chinonäthers mit o-Phenylendiamin. Citronengelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 180°. — 4-Methoxy-1,2-naphthochinonsemicarbazon, $C_{12}H_{11}O_3N_3$. Gelbe Nadeln, F. 246° unter Zers., wl. Die Lsg. in Nitrobenzol zersetzt sich beim Kochen. — 4-p-Toluidino-1,2-naphthochinon aus dem o-Chinonmethyläther mit p-Toluidin. F. 250° unter Zers. Daneben entsteht 4-p-Toluidino-1,2-naphthochinontoluidin in dunkelroten, grün schimmernden Krystallen aus Bzl. + Lg. vom F. 177°. Der Methyläther des p-Toluidino-β-naphthochinons, $C_{18}H_{15}O_2N$, kann durch Alkylieren mit Dimethylsulfat in roten Krystallen vom F. 147° erhalten werden. — 2-Methoxy-1,4-naphthochinon, $C_{11}H_8O_3$. Gelbe Nadeln aus W., F. 183,5°, l. in Bzl., wl. in A.; Mol.-Gew. nach Rast 192. Hydrolysiert schnell durch verd. Alkali, aber nicht durch Mineralsäure. Kann auch aus reinem Oxynaphthochinon durch Erhitzen mit Methylalkohol + 3% HCl oder mittels Diazomethan erhalten werden. Liefert mit Na-Hyposulfit 2-Methoxy-1,4-naphthohydrochinon, $C_{11}H_{10}O_3$, farblose Nadeln, Zers.-Punkt ca. 107°. Diacetat, $C_{15}H_{14}O_5$; weiße Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 129—130°. — Wird Methoxy-α-naphthochinon in wss. oder alkoh. Lsg. mit p-Toluidin gekocht, so tritt keine Rk. ein, in Eg. aber wird die Lsg. rot u. scheidet beim Abkühlen rote Nadeln vom F. 200° des p-Toluidino-α-naphthochinons aus. — 4-Äthoxy-1,2-naphthochinon. Bei der Rk. von Äthyljodid mit dem Ag-Salz des Oxynaphthochinons entstehen beide Isomere; Trennung durch Krystallisation aus Bzl.-Lg. Der o-Chinonäther bildet gelborange Nadeln aus verd. A., F. 126°. Liefert eine in W. wl. Bisulfitverb. — 1,2-Diacetoxy-4-äthoxynaphthalin, $C_{16}H_{16}O_5$. Durch Red. vorst. Verb. mit Zn-Staub in Eg. u. Essigsäureanhydrid. F. 108—109°. — 6-Äthoxynaphthophenazin, $C_{18}H_{14}ON_2$. Durch Kochen der alkoh. Lsg. des o-Chinonäthers mit o-Phenylendiamin. F. 158,5°, citronengelbe Nadeln, unl. in k. Alkali, l. in konz. H_2SO_4 mit karminroter Farbe, ll. in Bzl., wl. in A. u. Lg. — 2-Äthoxy-1,4-naphthochinon, $C_{12}H_{10}O_3$. Darst. durch Kochen von Oxynaphthochinon in absol. A. mit 3% HCl. Blaßgelbe Nadeln aus W., F. 120°. — 1,4-Diacetoxy-2-äthoxynaphthalin, $C_{16}H_{16}O_5$. Farblose Nadeln, F. 81,5°, ll. in Ä., Bzl. u. A., wl. in Lg. u. PAe. — Alkylierungsverss. wurden in der Weise ausgeführt, daß 10 g feingepulvertes Ag-Salz des Oxynaphthochinons mit 1,1 Mol.-Äquivalent des Alkylhalids

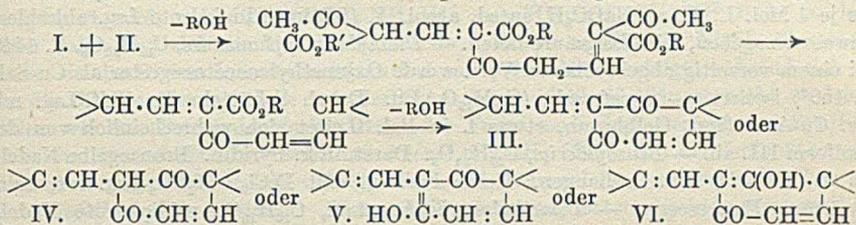
in 100 ccm eines Lösungsm. oder mit 35 ccm des Halids ohne Lösungsm. behandelt wurden. Bei *Methyl-* u. *Äthyljodid* ohne Lösungsm. verlief die Rk. in etwa 5 Min. unter Wärmeentw., während *Äthylbromid* ca. 3 Stdn. erfordert. Wurde Äther als Verdünnungsm. benutzt, so wurde die Rk. verzögert. Bzl. ist als Lösungsm. geeigneter. Es ergab sich folgendes:

Alkylhalid	Lösungsmittel	<i>p</i> -Chinonäther	<i>o</i> -Chinonäther
Methyljodid	—	36%	60%
Äthyljodid	Ä.	26%	70%
Äthylbromid	Ä.	22%	75%
Isopropylbromid	—	13%	80%
<i>n</i> -Butyljodid	Bzl.	4%	88%
	Ä.	18%	70%
			68%

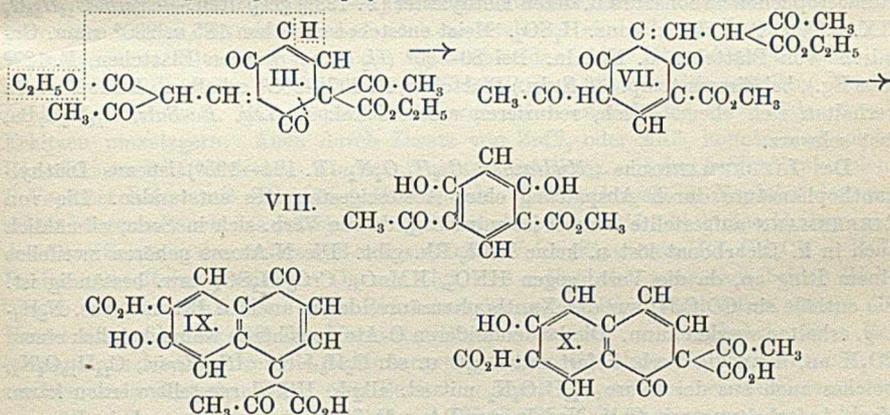
Die erhaltenen Werte sind nur als vorläufige Ergebnisse aufzufassen, da sie durch Vers.-Fehler beeinträchtigt sind. — *4-n-Butoxy-1,2-naphthochinon*, $C_{14}H_{14}O_3$. Orangegelbe Blättchen aus Lg. + Bzl., F. 98°. — *2-n-Butoxy-1,4-naphthochinon*. Darst. aus Oxynaphthochinon in *n*-Butylalkohol u. H_2SO_4 . Braungelbe Nadeln aus Lg., F. 104°. — *4-Isopropoxy-1,2-naphthochinon*, $C_{13}H_{12}O_3$. Orangegelbe Nadeln aus Lg. + Bzl., F. 126°. — *2-Äthoxy-3-chlor-1,4-naphthochinon*, $C_{12}H_9O_3Cl$. Darst. aus dem Ag-Salz des *3-Chlor-2-oxy-1,4-naphthochinons* u. *Äthyljodid*. Hierbei entsteht kein *o*-Chinonäther. Gelbe Nadeln aus Lg., Methylalkohol oder Bzl. + PAe., F. 97 bis 98°. Gibt beim Erwärmen mit *p*-Toluidin in Eg. *2-p-Toluidino-3-chlor-1,4-naphthochinon* vom F. 195°, mit *Anilin* die entsprechende *Anilinverb.* vom F. 202—203°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2922—37. 1926. Bryn Masor, Pennsylvania.) KIND.

Franz Feist, Detlef Delfs und Bernhard Langenkamp, Über Xanthophansäuren. I. Mitt. (Vgl. LIEBERMANN u. LINDENBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1392 [1909], u. frühere Arbeiten.) Die CLAISENSche *Äthyl-* u. die LIEBERMANNsche *Methylxanthophansäure*, $C_{18}H_{20}O_8$ u. $C_{16}H_{16}O_8$, bezeichnen Vff. jetzt als *Diäthyl-* u. *Dimethylxanthophansäure*, da inzwischen auch „gemischte“ Xanthophansäuren mit verschiedenen Alkylen dargestellt worden sind. Die l. c. für die Xanthophansäuren aufgestellte Formel ist aus folgenden Gründen nicht befriedigend: 1. Aus Äthoxymethylenacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot CO_2R$ (I.), u. Natracetessigester entsteht nicht Resacetophenoncarbonsäureester, sondern Methenylbisacetessigester (α, γ -Diacetylglutaconsäureester), $CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2R) : CH \cdot CH(CO_2R') \cdot CO \cdot CH_3$ (II.), u. aus diesem durch innere Kondensation *m*-Oxyvitaminsäuremonoalkylester. 2. Es gelingt nicht, aus Resacetophenoncarbonsäuretriäthyl- oder -trimethylätherester u. I. Xanthophansäuren zu synthetisieren. 3. Die Formel enthält 2 saure OH-Gruppen (die zweite im Acetessigesterrest), während die Xanthophansäuren einbas. sind. 4. Es ist unwahrscheinlich, daß bei der Umwandlung mit $Mg(OCH_3)_2$ der Pyronring nicht am Brücken-O gesprengt wird. 5. Die Xanthophansäuren liefern keine Salze mit $HClO_4$ u. H_4FeCy_6 , was gegen den Pyronkern spricht. — Daß tatsächlich die Ester II. die erste Stufe der Synthese bilden, folgt daraus, daß man aus je 1 Mol. II. u. I. unter Austritt von 2 Moll. ROH recht glatt Xanthophansäuren erhält. Über den Verlauf dieser Kondensation gab die Variation der Alkyle Aufschluß: 1. Aus II. (R u. R' = CH_3) u. I. (R = CH_3) entsteht Dimethylxanthophansäure; folglich ist das OC_2H_5 aus I. abgespalten. 2. Aus II. (R u. R' = CH_3) u. I. (R = C_2H_5) entsteht eine neue, gelbe *Äthylmethylxanthophansäure*; folglich ist das $CO_2C_2H_5$ von I. erhalten geblieben. Das R von I. ist, wie sich weiterhin stets bestätigte, für die Farbe der Xanthophansäuren bestimmend u. wird daher im Namen vorangestellt. 3. Aus II. (R u. R' = C_2H_5) u. I. (R = CH_3) entsteht eine isomere, rote *Methyläthylxanthophansäure*. Zur Verknüpfung der beiden Komponenten werden demnach das OC_2H_5 von I. u. eine der

beiden CO_2R -Gruppen von II. verwandt. Es war anzunehmen, daß letztere beiden Gruppen infolge der bekannt leichten Verschiebbarkeit der Doppelbindung im Glutaconsäuremol. sich als gleichwertig erweisen würden. Dies ist tatsächlich der Fall. Denn obwohl die beiden gemischten *Methyläthylester* von II. als verschieden befunden wurden, reagieren jeweils beide CO_2R -Gruppen in ihnen, so daß immer Gemische von Xanthophansäuren erhalten werden. Die zweite Frage, welche H-Atome zur Kondensation dienen, ist nur soweit geklärt worden, daß die CH_3CO -Gruppe von I. unbeteiligt ist, da sich auch der *Äthoxymethylenbenzoylessigester* mit II. (R u. $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$) zu einer Farbsäure kondensiert, welche Vff. *Diäthylerythrophansäure* nennen. — Auf Grund dieser Befunde wird für die B. der Xanthophansäuren folgendes Schema aufgestellt:



Die tautomeren Formeln III.—VI. für die Xanthophansäuren sind gleichwertig; III. u. IV. sind zugleich o- u. p-chinoid, V. ist o-, VI. p-chinoid. Sie enthalten nur ein OH, entweder eine Enolgruppe im Acetessigesterrest (bei III.) oder ein phenol. OH (bei V. u. VI.). Sie erklären die Empfindlichkeit der Xanthophansäuren schon gegenüber schwachen Agenzien. Sie gestatten ferner eine einfache Erklärung der Bldg. des *Mg(OCH₃)₂-Umwandlungsprod.* (VII.) durch Sprengung des Ringes an der empfindlichsten Stelle (punktirierte Linie) unter Anlagerung von CH_3OH u. neuen Ring-schluß unter Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:



VII. enthält nun den Resacetophenonkomplex, u. die Spaltung durch Hydrazine zu Hydrazonen des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters (VIII.) ist leicht ersichtlich. — Auch die B. der fluoreszierenden *Verb.* $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$ aus Xanthophansäure u. konz. H_2SO_4 (LIEBERMANN) läßt sich jetzt erklären, indem nach Verseifung der beiden CO_2R -Gruppen unter Abspaltung von H_2O aus dem CH_3 der Seitenkette u. einer der beiden CO -Gruppen des Ringes ein neuer Ring geschlossen wird. Man gelangt so zu den Formeln IX. (p-chinoid) u. X. (o-chinoid). Vielleicht entstehen beide Formen, denn Vff. haben die B. von 2 isomeren, nicht trennbaren Substanzen feststellen können. — Durch stärkere Oxydationsmittel, ebenso scheinbar durch katalyt. Hydrierung wird die Xanthophansäure weitgehend abgebaut. Mit Zn u. HCl erhielten Vff. ein amorphes

Dihydroderiv. u. aus diesem mit Phenylhydrazin ein einem Keton $C_{12}H_{12}O_5$ entsprechendes *Phenylhydrazon* $C_{18}H_{20}O_4N_2$ [muß wohl $C_{18}H_{18}O_4N_2$ heißen; d. Ref.]. Es ist demnach wieder Acetessigester abgespalten worden: $C_{18}H_{22}O_8 = C_{12}H_{12}O_5 + C_6H_{10}O_3$.

Versuche. α, γ -*Diacetylglutaconsäuredimethylester*, $C_{11}H_{14}O_6$ (nach II.). Aus I. ($R = CH_3$) u. festem Natracetessigsäuremethylester unter \hat{A} ., mit verd. H_2SO_4 zerlegen. Aus CS_2 , dann PAe., F. 85° . — α -*Äthyl- γ -methylester*, $C_{12}H_{16}O_6$. Ebenso mit Natracetessigsäureäthylester. Krystalle, F. 87° . — α -*Methyl- γ -äthylester*, $C_{12}H_{16}O_6$. Aus I. ($R = C_2H_5$) u. Natracetessigsäuremethylester. F. 73° . — *Athoxymethylenbenzoylessigester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot OC_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Durch Kochen von Benzoylessigester, Orthoameisenester u. Acetanhydrid. Öl, Kp.₁₃ 203° . — Darst. der Xanthophansäuren aus je 1 Mol. I., II. u. $NaOC_2H_5$ in sd. absol. A. (5 Min.), dunkelrote Lsg. abkühlen, Eiswasser zugeben, mit Essigsäure fällen. — *Diäthylxanthophansäure*, $C_{18}H_{20}O_8$, F. 144° . Bei einem vorzeitig abgebrochenen Vers. wurde Oxymethylenacetessigester als Cu-Salz (F. 156°) isoliert. — *Kupfersalz*, $(C_{18}H_{19}O_8)_2Cu$. Durch Schütteln der Chlf.-Lsg. mit wss. Cu-Acetatslg. Gelbbraun, etwas l. in Bzl. Leitet sich wahrscheinlich von der Enolform III. ab. — *Benzoylderiv.*, $C_{25}H_{24}O_9$. Darst. in k. Pyridin. Bronze gelbe Nadeln aus A., F. 146° , unl. in Laugen. Keine Färbung mit $FeCl_3$. H_2SO_4 -Lsg. rot, beim Erwärmen Fluorescenz. — *Dimethylxanthophansäure*, $C_{16}H_{16}O_8$, seidige rote Nadeln aus Bzl., dann Aceton, F. 179° . — *Äthylmethylxanthophansäure*, $C_{17}H_{18}O_8$ (III.; $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$), aus Aceton, gelb, F. 167° . — *Methyläthylxanthophansäure*, $C_{17}H_{18}O_8$ (III.; $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$), aus Aceton, rot, F. 151° . — *Diäthylerythrophansäure*, $C_{23}H_{22}O_8$, aus A., rot, F. 157° , l. in NaOH, Soda (rot). $FeCl_3$ -Rk. braunrot. H_2SO_4 -Lsg. rot, beim Erwärmen gelbbraun, beim Abkühlen mäßige Fluorescenz. — *Phenylhydrazon des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$ (nach VIII.). Aus VII. u. Phenylhydrazin in A. Hell- bis dunkelgelb, F. zwischen 242 u. 249° , je nachdem man bei Zimmertemp. oder Siedehitze arbeitet. Wird von Eg. + konz. HCl (Rohr) zu Resacetophenoncarbonsäure u. deren Methylester (F. 123°) gespalten. — *Verb.* $C_{14}H_{10}O_7$ (IX. u. X.). Aus III. u. konz. H_2SO_4 . Meist entstehen zwischen 185 u. 230° schm. Gemische von Blättchen u. Nadeln. Bei 80 – 90° ($\frac{1}{2}$ Stde.) wurden Blättchen, F. 187° (aus Eg.), bei Zimmertemp. (36 Stdn.) Blättchen, F. 207 – 208° , erhalten. Beide Formen verhalten sich chem. gleich, reduzieren ammoniakal. Ag-Lsg. *Ba-Salz*, $C_{14}H_8O_7Ba$, fast schwarz.

Das LIEBERMANNsche „Hydrazon“ $C_{12}H_{12}O_4N_2$ (F. 194 – 195°) ist aus Diäthylxanthophansäure durch Abspaltung eines Acetessigesterrestes entstanden. Die von LIEBERMANN aufgestellte Formel ist unrichtig, da die Verb. sich in Soda, allmählich auch in k. Dicarbonat löst u. keine $FeCl_3$ -Rk. gibt. Die N-Atome gehören zweifellos einem Ring an, da die Verb. gegen HNO_3 , $KMnO_4$, $CrO_3 \cdot H_2SO_4$ usw. beständig ist. Sie enthält ein $CO_2C_2H_5$ aus der Xanthophansäure, da sie auch in Bzl. mit wss. N_2H_4 -Lsg. erhalten werden kann. Die beiden anderen O-Atome gehören wahrscheinlich einem CO_2H an, denn die Verb. liefert mit Ag_2O u. sd. C_2H_5J ein *Äthylderiv.*, $C_{14}H_{16}O_4N_2$, welches auch aus der Säure $C_{10}H_8O_4N_2$ mit sd. alkoh. HCl dargestellt werden kann. Nach Aufarbeitung mit Chlf. Nadeln aus PAe., F. 75 – 76° , meist ll., unl. in Laugen, l. in Säuren. Beide C_2H_5 -Gruppen werden von w. alkoh. Lauge abverseift. Liefert mit w. HNO_3 ein *Nitroderiv.*, $C_{14}H_{15}O_6N_3$, Nadeln, F. 98 – 99° , ll. außer in Lg., wl. in Säuren. Das entsprechende Nitroderiv. der Verb. $C_{12}H_{12}O_4N_2$ zeigt F. 214° . — *Dihydroxanthophansäure*, $C_{18}H_{22}O_8$. Alkoh. Lsg. mit Zinkstaub versetzen, verd. HCl bis zur Hellgelbfärbung zutropfen, Filtrat in W. gießen. Gelbe Flocken aus Eg., Aceton oder A. + W., F. 60 – 70° , Zers. bei 120° , unl. in W., wl. in Lg., l. in Alkali. Färbt die Haut nicht; gibt mit w. H_2SO_4 keine Fluorescenz; reduziert $KMnO_4$. $FeCl_3$ -Rk. dunkelrotbraun. — *Benzoylderiv.*, $C_{25}H_{26}O_9$. In Pyridin. Gelbliches Pulver. Keine $FeCl_3$ -Rk. — *Verb.* $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Mit Phenylhydrazin in sd. A., mit verd. HCl fällen. Aus Essigester, dann A. + W., flockig, Erweichen bei 110° , Zers. bei 140° , unl. in Alkali, l. in konz.

HCl. Reduziert KMnO_4 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2958—72. 1926. Kiel, Univ.)

LINDENBAUM.

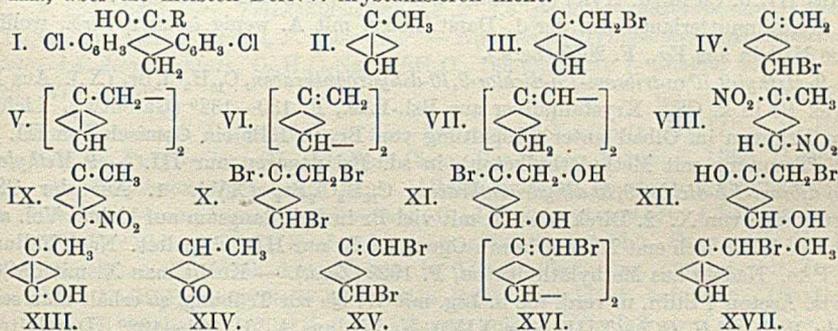
J. Houben, *Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenolätherketimiden und -ketonen*. I. Einwertige Phenole kondensieren sich mit aliph. Nitrilen, auch HCN , + HCl in n. Rk. zu *Acyliminoarylätherhydrochloriden*, $\text{Ar}\cdot\text{O}\cdot\text{CR}:\text{NH}$, HCl . Setzt man aber ZnCl_2 oder AlCl_3 zu, so vollzieht sich bei Anwendung von HCN bekanntlich die GATTERMANNsche Oxyaldehydsynthese unter Bldg. von Aldimidhydrochloriden. Entweder wird das OH durch das ZnCl_2 bzw. AlCl_3 beschlagnahmt, so daß sofort Kernsynthese eintritt, oder es entsteht auch hier zuerst ein Formiminoätherhydrochlorid, der durch das ZnCl_2 bzw. AlCl_3 umgelagert wird, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}:\text{NH}$, HCl \rightarrow $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{NH}$, HCl . Im letzteren Falle muß sich die GATTERMANNsche Synthese auf höhere Nitrile übertragen lassen, da die B. von Iminoäthersalzen fast mit jedem Nitril erfolgt, während sich die für die direkte Kernsynthese erforderlichen Acylimidchloride längst nicht so leicht bilden wie das Formimidchlorid. Bzgl. der Frage nach dem Verlauf der Synthese ist es von besonderem Interesse, daß *Phenol* mit $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ + HCl das Iminoäthersalz, *Resorcin* dagegen mit u. ohne ZnCl_2 oder AlCl_3 kein solches, sondern nur *Resacetophenonimidhydrochlorid* liefert. Dieser Fall würde zugunsten direkter Kernsynthese sprechen. — Die Reindarst. der Iminoätherhydrochloride gelang Vf. (gemeinsam mit **G. Blaese**) durch Lösen in Eg. , Acetanhydrid oder HCO_2H , wobei kurzes Erwärmen oder Kochen nicht schadet, u. Fällen der eiskalten Lsg. mit Ä. oder besser PAe . Auf diese Weise konnten auch die sehr zersetzlichen Salze der Formiminoäther (HOUBEN u. PFANKUCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2392; C. 1926. II. 2796) sowie der Acyliminoaryläther rein erhalten werden. — Bzgl. der Nitrilkomponente ist zu bemerken, daß chlorierte Acetonitrile um so schneller reagieren, je mehr Cl sie enthalten, daß aber damit auch die Zersetzlichkeit der Iminoäthersalze zunimmt, so daß bei ihnen obiges Reinigungsverf. versagt. — Die freien Iminoaryläther konnten bisher nicht gewonnen werden, da sie offenbar noch zersetzlicher sind als die Iminoalkyläther. Verschieden verhalten sich auch die Hydrochloride beider Körperklassen beim Erhitzen, indem die Salze der Alkylreihe in Chloralkyle u. Säureamide zerfallen, die der Arylreihe Phenole u. HCl abspalten. Es war daher aussichtslos, diese Salze durch Erhitzen umzulagern. Auch durch Zusatz von ZnCl_2 oder AlCl_3 konnte eine solche Rk. nicht erreicht werden. — Klarheit brachten erst Verss. mit den beiden Naphtholen. β -Naphthol liefert mit $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ + HCl nur das Iminoäthersalz, α -Naphthol dagegen neben letzterem auch das *p-Oxyacetanaphthonimidhydrochlorid*. Aber eine Umlagerung des einen Salzes in das andere ließ sich auf keine Weise (Einw. von HCl , CH_3CN + HCl , Erhitzen im Rohr) erreichen. Daraus folgt, daß α -Naphthol zwar nach beiden Richtungen reagiert, daß aber beide Rkk. einander gegenseitig ausschließen, indem die Umsetzung mit dem OH die Kernsubstitution verhindert u. umgekehrt. Eine Beschlagnahme des OH durch die Acetiminogruppe begünstigt also nicht die Kernsynthese, sondern verhindert sie. Sogar eine Besetzung durch CH_3 scheint bereits diese Wrkg. auszuüben, denn während α -Naphthol mit $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CN}$ leicht, u. zwar unter ausschließlicher Bldg. des Ketimidsalzes, reagiert, tritt der α -Naphtholmethyläther überhaupt nicht in Rk. Eine solche erfolgt erst in Ggw. von ZnCl_2 . — Aus dem Gesagten glaubt Vf. bereits schließen zu dürfen, daß es sich bei der GATTERMANNschen Aldehydsynthese um direkte Kernsubstitution handelt.

Versuche. *Acetiminophenylätherhydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{NH}$, HCl . Durch Sättigen von Phenol + $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ mit HCl (Eiskühlung), nach 2—3 Tagen in Ä. gießen. Aus wenig k. Eg. + absol. Ä., krystallin., F. 160° (Zers.), l. nur in OH -haltigen Solventien, äußerst hygroskop. Spaltung durch HCl in Phenol, Essigsäure u. NH_4Cl , durch Alkali in Phenol u. Acetamid. — *Chloracetiminophenylätherhydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCl}_2$. Mit $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CN}$ in Ä. (12 Std.). Krystalle, Zers. bei 110° , äußerst hygroskop.

skop. Spaltung durch Eg., HCO_2H u. verd. Mineralsäuren in NH_4Cl u. Chloressigsäurephenylester. — *Dichloracetiminophenylätherhydrochlorid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}_3$. Mit $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CN}$. Krystalle, Zers. bei $80-90^\circ$, noch hygroskopischer. Spaltung durch verd. HCl analog dem vorigen. — *Trichloracetiminophenylätherhydrochlorid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONCl}_4$. Mit $\text{CCl}_3 \cdot \text{CN}$ ($1/2$ Stde.). Reinigung der Krystalle durch Schütteln mit PAe. u. Trockensaugen. Ungemein hygroskop. Spaltung durch verd. HCl analog den vorigen. — *Benziminophenylätherhydrochlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$, nach 5 Tagen portionsweise in Ä. gießen. Krystallpulver aus Eg. + Ä., F. 180° (Zers.), weniger hygroskop. — *Phenylacetiminophenylätherhydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ONCl}$. Mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ (3 Tage). Rosa-farbiges Krystallpulver aus Eg. + viel Ä., F. 155° (Zers.), äußerst hygroskop. Spaltung durch W. in NH_4Cl , Phenylessigsäurephenylester, Phenylacetamid u. Phenol. — *Acetimino- β -naphthylätherhydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{NH}$, HCl . Nach 3 Tagen CHf . zugeben, mit viel Ä. fällen. Krystalle aus Eg. + Ä., Zers. bei 200° . — *Chloracetimino- β -naphthylätherhydrochlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONCl}_2$, gelbe Krystalle nach Verreiben mit Eg. u. Ä., unl. in k. Eg., zers. von h. Spaltung durch W. in NH_4Cl , β -Naphthol u. Chlor-essigsäure. — *Chloressigsäure- β -naphthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Durch Zusatz von W. zur h. Lsg. des vorigen in Eg. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 97° , unl. in W., verd. NaOH , PAe., l. in A., Ä., Bzl. — *Resacetophenonimidhydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{NH}$, HCl . Aus Resorcin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ u. HCl -Gas in wenig Ä. (12 Stdn.). Schwach grüne Nadeln aus Eg., nach Waschen mit Ä. F. 228° (Zers.), l. nur in OH-haltigen Solventien, nicht hygroskop., in wss. Lsg. ziemlich haltbar, fast unl. in verd., zers. von konz. HCl . — *Resacetophenonimid*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$. Aus der konz. wss. Lsg. des vorigen mit Bisulfid (Eiskühlung). Krystallpulver, Schwarzfärbung oberhalb 200° , Zers. bei 239° , stark bas., unl. in W., A., Ä. Liefert mit NH_2OH , HCl Resacetophenonoxim (F. 369°), mit konz. HCl Resacetophenon. *Sulfat*, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2\text{SO}_4$. Aus dem Hydrochlorid mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in W. Wl. in W. — *p-Oxyacetonaphthonimidhydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{NH}$, HCl . Darst. in Ä., Abscheidung nach 3–4 Tagen vollständig. Grüne Nadelchen aus Eg., Zers. von 200° ab, F. 251° , nicht hygroskop., haltbar. — Liefert mit Soda das freie *Ketimid*, unl. in W., A., Ä. — *Acetimino- α -naphthylätherhydrochlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Aus der äth. Mutterlage des vorigen in 6–8 Wochen in großen, blaßgrünen Krystallen. Aus Eg. + Ä., Zers. oberhalb 200° , äußerst hygroskop. Spaltung durch W. in NH_4Cl u. α -Naphthylacetat. — *p-Oxyacetonaphthon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Aus dem Ketimidsalz mit sd. W. Aus Bzl., F. 198° . — *p-Oxy- ω -chloracetonaphthonimidhydrochlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONCl}_2$. Analog mit $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CN}$. Gelbe Krystalle. — *p-Oxy- ω -chloracetonaphthon*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Lsg. des vorigen in sd. Eg. mit W. versetzen. Aus Bzl., F. 185° , unl. in h. W., PAe., Säuren, l. in A., Ä., h. Bzl., NaOH . — Bei dem Vers., α -Naphtholmethyläther u. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CN}$ mit HCl in Ä. zu kondensieren, entstanden gelbe Krystalle von *Chloracetimidchlorid*. Daraus durch Umkrystallisieren aus Eg. *Chloressigsäureimid*, $(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO})_2\text{NH}$, Krystalle, F. 195° , welche die Schleimhäute angreifen u. zum Niesen reizen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2878–91. 1926. Berlin, Univ., u. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanst.) LB.

Eduard de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews, *Über Alkylantracene und „Transannularautomerie“*. II. (I. vgl. BARNETT u. MATTHEWS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1429; C. 1926. II. 1033.) Da α -ständige Cl-Atome einen starken Einfluß auf die meso-C-Atome des Anthracens ausüben, haben Vff. die Einw. von Br auf *9-Alkyl-1,5-dichloranthracene* untersucht. Von diesen sind das *Methyl-* (II.), *Äthyl-* u. *Benzylderiv.* aus 1,5-Dichloranthron u. RMgX leicht erhältlich, während das Verf. bei den Propyl-, Butyl- u. Amylverb. wegen Bldg. von 1,5-Dichloranthracen (neben unverändertem Anthron) versagt. Der Einfluß der Cl-Atome macht sich schon bei den primären Rk.-Prodd. (I.) bemerkbar, indem diese so stabil sind, daß sie mit sd. Eg. oder beim Trocknen im Vakuum kein H_2O abspalten. Letzteres erfolgt aber fast momentan unter dem Einfluß von H^+ . — II. liefert mit Br zunächst ein *Monobromderiv.*, in dem das Br leicht austauschbar ist, u. welches auch ein

Pyridiniumsalz bildet. Von den möglichen Formeln III. u. IV. ist III. wegen der Gelbfärbung der Verb. wahrscheinlicher. Vielleicht liegt aber ein tautomeres Gemisch beider Formen vor, denn man erhält z. B. durch Austausch des Br gegen O·COCH₃ u. Verseifung zu OH einerseits, durch Austausch des Br gegen OH u. Acetylierung andererseits deutlich voneinander verschiedene Verb., u. auch die *Phenylurethane* der beiden OH-Verbb. sind verschieden. — Das Br läßt sich aus III. (IV.) sowohl durch Cu als auch durch CH₃ MgX oder C₆H₅MgX abspalten. — Im ersten Falle entsteht nur eine farblose, im zweiten Falle daneben sehr wenig einer gelben, anscheinend isomeren Verb. Letzterer kommt vielleicht Formel V., der farblosen Verb. Formel VI. oder VII. zu, da sie von CrO₃ zu 1,5-Dichloranthracinon oxydiert wird. Bedenklich ist allerdings, daß sie von K₂Cr₂O₇ in sd. Eg. u. sd. alkal. KMnO₄-Lsg. nicht angegriffen wird. — Bzgl. der Bldg. von III. nehmen Vff. wieder (vgl. 1. Mitt.) Transannular-tautomerisation von II., Addition von Br₂ u. Abspaltung von HBr an, obwohl kein Zwischenprod., auch nicht in Ggw. von Pyridin, gefaßt werden konnte. — In der Hoffnung, ein isolierbares Additionsprod. zu erhalten, wurde II. mit NO₂ behandelt, aber das primäre Prod. konnte nicht gereinigt werden u. lieferte mit Pyridin die Verb. IX., zweifellos entstanden über VIII. Bei der Leichtigkeit, mit der sich NO₂ an die Brückenbindung addiert (vgl. BARNETT, Journ. Chem. Soc. London 1927. 2040; C. 1926. I. 380), beweist dieser Vers. nichts gegen die Tautomerie von II. — Überschüssiges Br führt II. in die *Tribromverb.* X. über. Diese liefert bei der Hydrolyse hauptsächlich eine *Monobromverb.* (wahrscheinlich XI., vielleicht auch XII.), welche J aus essigsaurer KJ-Lsg. abscheidet, u. sehr wenig einer Br-freien Verb. (wahrscheinlich XIII. oder XIV.), welche KJ nicht zers. u. mit alkoh. KOH eine orangegelbe Lsg. gibt. Auch gegen OC₂H₅ u. NHC₆H₅ lassen sich 2 Br-Atome in X. austauschen, während Pyridin Br₂ abspaltet unter B. des bereits aus III. erhaltenen Pyridiniumsalzes. — Durch Abspaltung von HBr geht X. in eine farblose *Dibromverb.* (daher wahrscheinlich XV.) über. Diese liefert ein *Monoanilid* u. mit Cu Verb. XVI., welche ebenfalls beide farblos sind. — Auch die II. entsprechende *Äthylverb.* läßt sich in ein *Monobrom-* (XVII.) u. ein *Tribromderiv.* (nach X.) überführen. Das Br in XVII. ist ebenso beweglich wie in III., aber die meisten Derivv. kristallisieren nicht.



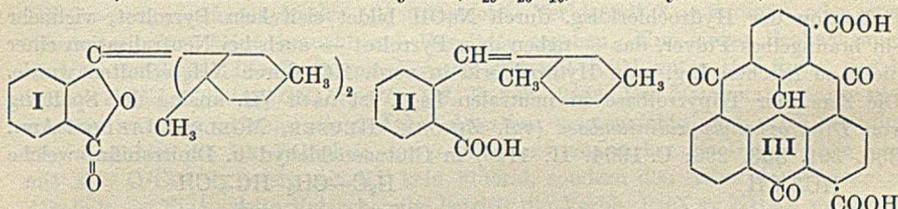
Versuche. 9-Methyl-1,5-dichlor-9,10-dihydroanthranol, C₁₅H₁₂OCl₂ (nach I.). Zu 3 Moll. CH₃MgJ bei —10 bis —15° langsam 1,5-Dichloranthron geben, nach 2 Stdn. auf Eis u. NH₄Cl, viel Ä. zusetzen. Aus CH₃OH, krystallin., F. 115—116°. — 9-Methyl-1,5-dichloranthracen, C₁₅H₁₀Cl₂ (II.). Aus vorigem (Rohprod.) in Eg. mit einigen Tropfen Mineralsäure. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 115°. — 9-Äthyl-1,5-dichlor-9,10-dihydroanthranol, C₁₆H₁₄OCl₂. Mit C₂H₅MgBr. Krystallpulver aus CH₃OH, F. 120°. — 9-Äthyl-1,5-dichloranthracen, C₁₆H₁₂Cl₂, gelbe Nadeln aus Eg., F. 108°. — Bei einem Vers. mit i-C₃H₇MgBr wurde wenig viscoses Öl u. aus diesem mit Br in CS₂ ein 9-i-Propyl-1,5-dichlor-?-bromanthracendibromid, C₁₇H₁₃Cl₂Br₂, erhalten. Aus Bzl.-Pae., F. 184°. — 9-Methyl-*o*-brom-1,5-dichloranthracen, C₁₅H₉Cl₂Br (III.). Aus II. u. 1 Br₂ in CS₂. Gelbe

Nadeln aus Bzl., F. 180—184°. Entsteht auch durch Einleiten von HBr in die sd. Bzl.-Lsg. der ω -Oxyverb. (vgl. unten) u. Fällen mit PAe. — *9-Methyl-1,5- ω -trichloranthracen*, $C_{15}H_9Cl_3$. Aus II. mit Cl in CCl_4 oder aus der ω -Oxyverb. mit HCl in sd. Bzl. Gelbe Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 149°. Als Nebenprod. bei der 2. Darst. bildet sich der wl. *Bis-[(1,5-dichlor-9-anthranil)-methyl]-äther*, $(C_{15}H_9Cl_2)_2O$, gelbe Nadeln aus Xylol, F. 290° (Zers.). — *9-Methyl- ω -acetoxy-1,5-dichloranthracen*, $C_{17}H_{12}O_2Cl_2$. Aus III. u. Na-Acetat in sd. Eg. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 149°. — *9-Methyl- ω -oxy-1,5-dichloranthracen*, $C_{15}H_{10}OCl_2$. Aus vorigem mit sd. alkoh. KOH. Seidige gelbe Nadeln aus A., F. 138—139°. Gibt mit Acetanhydrid in h. Pyridin das vorige zurück. Wird von $K_2Cr_2O_7$ in sd. Eg. zum bekannten 1,5,1',5'-Tetrachlordianthron oxydiert. — *Phenylurethan*, $C_{22}H_{15}O_2NCl_2$. Mit C_6H_5NCO in sd. Bzl., mit PAe. fällen. Trennung von wl. $(C_6H_5NCO)_3$ mit sd. Bzl. Aus Aceton, gelb, F. 179°. — *Isomere Oxyverb.* Aus III. mit $CaCO_3$ in sd. wss. Aceton. Aus A., dann Chlf.-PAe., F. 133—134°, P.-Depression mit obiger Oxyverb., der sie sich chem. gleich verhält. Das *Acetylderiv.* schm. roh sehr unscharf, zeigt aber nach mehrfachem Umlösen für sich u. im Gemisch mit obiger Verb. F. 149°. *Phenylurethan*, $C_{22}H_{15}O_2NCl_2$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 193°. — *9-Methyl- ω -methoxy-1,5-dichloranthracen*, $C_{16}H_{12}OCl_2$. Aus III. in sd. CH_3OH . Seidige gelbe Nadeln aus A., F. 154°. — *Äthoxyverb.*, $C_{17}H_{14}OCl_2$, seidige hellgelbe Nadeln, F. 105—106°. — *9-Methyl- ω -anilino-1,5-dichloranthracen*, $C_{21}H_{15}NCl_2$. Aus III. u. k. Anilin, mit A. fällen. Gelbe Tafeln aus Eg., F. 190°. — *9-Methyl- ω -[dimethylaninophenyl]-1,5-dichloranthracen*, $C_{23}H_{19}NCl_2$. Mit Dimethylanilin über Nacht, mit A. fällen. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 195°. — *N-[(1,5-Dichlor-9-anthranil)-methyl]-pyridiniumbromid*, $C_{20}H_{14}NCl_2Br$. Aus III. u. Pyridin (Wasserbad) oder direkt aus II. u. Br in k. Pyridin. Gelbe Tafeln aus W., F. 250° (Zers.). — *Pikrat*, $C_{26}H_{16}O_4N_4Cl_2$. Aus vorigem in wss. Lsg. Aus W., gelb, F. 212°. — *9-Methyl-10-nitro-1,5-dichloranthracen*, $C_{15}H_9O_2NCl_2$ (IX.). Aus II. in Chlf. durch Einleiten von NO_2 (Kältemischung), mit PAe. fällen, Prod. mit A.-Pyridin stehen lassen. Gelbe Prismen aus Aceton-A., F. 174°, unl. in Laugen. — *Verb.* $C_{30}H_{18}Cl_4$ (V.—VII.). 1. Suspension von III. zu stark gekühlter CH_3MgJ - oder C_6H_5MgBr -Lsg. geben, 2 Stdn. kochen, dann auf Eis + HCl. 2. Aus III. u. Cu in sd. Xylol (6 Stdn.). Farblose Nadeln aus Pyridin, F. 287° (Zers.). Die Pyridinmutterlauge von der 1. Darst. liefert mit A. wenig *isomere Verb.*, wollige gelbe Nadeln aus Eg., F. 205° (Zers.).

9-Methyl-9,10- ω -tribrom-1,5-dichlor-9,10-dihydroanthracen, $C_{15}H_8Cl_2Br_3$ (X.). Aus II. u. viel Br in k. CS_2 . Krystallpulver aus Bzl.-PAe., F. 130—132° (Gasentw.). Liefert beim Erhitzen im Ölbad unter Abspaltung von Br_2 u. HBr ein Gemisch von III. u. XV. (Trennung mit Methyläthylketon), in sd. Bzl. dagegen nur III. — *9-Methylen-10- ω -dibrom-1,5-dichlor-9,10-dihydroanthracen*, $C_{15}H_8Cl_2Br_2$ (XV.). 1. Aus der CS_2 -Mutterlauge von X. 2. Direkt aus II. mit viel Br in Bzl., langsam auf kleines Vol. abdest. Es bildet sich erst X., welches in Ggw. von Br nur HBr abspaltet. Nach Fällung mit PAe. Nadeln aus Methyläthylketon, F. 192° (Zers.). — Kocht man X. mit $CaCO_3$ in wss. Aceton 4 Stdn. u. verd. die h. Lsg. mit W. bis zur Trübung, so erhält man sehr wenig *Verb.* $C_{15}H_{10}OCl_2$ (XIII. oder XIV.), Nadeln aus A., F. 191—192°. Das Filtrat liefert mit mehr W. *Verb.* $C_{15}H_{11}O_2Cl_2Br$ (XI. oder XII.), Krystalle aus Bzl.-PAe. u. Chlf.-PAe., F. 179—181° (Gasentw.). Mit sd. alkoh. KOH Orangefärbung. — *9-Methyl-10- ω -diäthoxy-9-brom-1,5-dichlor-9,10-dihydroanthracen*, $C_{19}H_{19}O_2Cl_2Br$. Aus X. in sd. A. Nadeln aus A., F. 120—121°. — *9-Methyl-10- ω -dianilino-9-brom-1,5-dichlor-9,10-dihydroanthracen*, $C_{27}H_{21}N_2Cl_2Br$. Mit k. Anilin, dann mit A. verd. Cremefarbige Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 160—162°. — *9-Methylen-10-anilino- ω -brom-1,5-dichlor-9,10-dihydroanthracen*, $C_{21}H_{14}NCl_2Br$. Aus XV. mit Anilin (Wasserbad), mit A. fällen. Nadeln aus A., F. 140—141°. — *Verb.* $C_{30}H_{16}Cl_4Br_2$ (XVI.). Aus XV. mit Cu in sd. Xylol, Prod. mit sd. Nitrobenzol extrahieren, Lsg. mit A. fällen. Mkr. Nadeln, F. 309° (Zers.). — *9-Äthyl- ω -brom-1,5-dichloranthracen*, $C_{16}H_{11}Cl_2Br$ (XVII.), aus Bzl.-PAe.,

gelb, \uparrow mikrokrystallin., F. 135—136° (Zers.). — 9-Äthyl- ω^1 -acetoxy-1,5-dichloranthracen, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 156—157°. — 9-Äthyl-9,10, ω^1 -tribrom-1,5-dichlor-9,10-dihydroanthracen, $C_{16}H_{11}Cl_2Br_3$, Krystallpulver aus Bzl.-PAe., F. 126—127° (Gasentw.). Geht in sd. Toluol unter Br_2 -Verlust in XVII. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2863—77. 1926. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) LINDENBAUM.

Richard Weiß, Armin Spitzer und Jakob L. Melzer, *Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind*. II. Trimethylentriphenylmethantriketon-dicarbonensäuren. (I. vgl. WEISZ u. KORCZYN, Monatshefte f. Chemie 45. 207; C. 1925. I. 1719.) Durch Versetzen einer 40—50° w. Lsg. von Phthalylchlorid u. p-Xylol in CS_2 mit $AlCl_3$, 3-st. Erwärmen, Abdest. des CS_2 , Zers. mit W. u. HCl bildete sich *Di-p-xylol-phthalid*, $C_{24}H_{22}O_2$ (I), aus A. F. 180—184° (neben wenig 1,4-Dimethylanthrachinon). Ersteres konnte mittels Na-Amalgam in alkoh. Lsg. zum p-Xylolphthalin, $C_{24}H_{24}O_2$ (II), aus Eg., F. 235—236°, reduziert werden, das in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ zur Triphenylmethan-2,2',2'',5,5'-pentacarbonsäure oxydiert wurde; da sie nicht krystallisiert zu erhalten war, wurde sie in den Pentamethylester, $C_{29}H_{26}O_{10}$, aus Methylalkohol, F. 138—143°

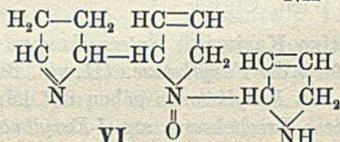
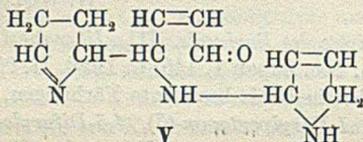
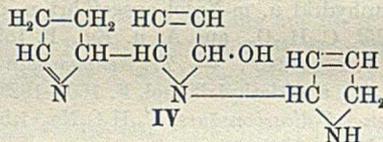
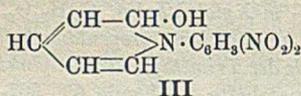
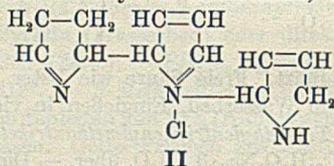
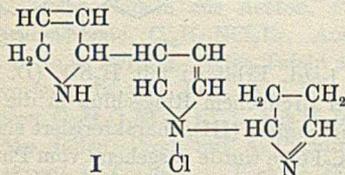


übergeführt. Freie Säure wie Ester gehen bei 1-std. Erhitzen mit H_2SO_4 (D. 1,84) auf dem Wasserbad, Eingießen in viel W., unter dreifachem Ringschluß in die tiefblaue Trimethylentriphenylmethantriketon-3,3'-dicarbonensäure (III), charakterisiert als Na-Salz, $C_{24}H_7O_7Na_3 \cdot 3,5H_2O$, über. — Die gleiche Rk.-Folge wurde ausgehend vom Phthal-säureanhydrid u. m-Xylol ausgeführt u. dabei folgende Verb. erhalten: *Di-m-xylol-phthalid*, $C_{24}H_{22}O_2$, aus A. u. Eg., F. 159—162°. — *m-Xylolphthalin*, $C_{24}H_{24}O_2$, aus Eg., F. 234—240°. — *Triphenylmethan-2,2',2'',4,4'*-pentacarbonsäurepentamethylester, $C_{29}H_{26}O_{10}$, aus Methylalkohol, F. 160—162°. — *Na-Salz der Trimethylentriphenylmethantriketon-4,4'*-dicarbonensäure, $C_{24}H_7O_7Na_3 \cdot 1,5H_2O$. (Monatshefte f. Chemie 47. 307—12. 1926. Wien, Univ.) W. WOLFF.

Itizo Kasiwagi, *Untersuchungen über Derivate des Furfurols*. III. *Über die Übergangsfarbe der Furylketone*. (II. vgl. Bull. Chem. Soc. Japan 1. 145; C. 1926. II. 2060.) Lsgg. von Furylketonen geben mit kaust. Alkalien hell- bis braunrote Färbungen. Vf. hat diese Erscheinung am 1-Furylbutanon-(3), 1-Furylpentanon-(3), 4,5-Difuryloctandion-(2,7) (F. 119,5—120°) u. Furfurylcampher näher untersucht. Es wurden die Absorptionsspektren der frisch dest. Ketone in 0,01-n. alkoh. Lsg. ohne u. mit Zusatz von 1 Mol. $NaOC_2H_5$ festgestellt u. in allen Fällen fast ident. befunden. Die Lsgg. mit $NaOC_2H_5$ erscheinen völlig farblos. Daraus folgert Vf., daß oben erwähnte Färbungen unbekanntes Kondensations- oder Polymerisationsprodd. der Ketone zuzuschreiben sind. Diese scheinen sich schnell zu bilden, da sämtliche Ketone Absorptionsbanden im Ultraviolett aufweisen (vgl. 2. Mitt.). — Die alkoh. Lsgg. obiger Ketone geben ca. 1 Tag nach der Reinigung mit Alkali Rotfärbung, nicht jedoch sofort nach der Reinigung. Auch die Rückstände von der Dest. zeigen diese Färbung. Im Verlauf von ca. 12 Stdn. ist die rote Farbe der Lsgg. in hellgelb übergegangen. Die farblosen alkoh. Lsgg. der Ketone färben sich schon in mehreren Stdn. braun oder braunrot, während die wss. Lsgg. oder Suspensionen erst nach ca. 6 Tagen schwache Gelbfärbung annehmen. Die roten Lsgg. werden beim Erhitzen gelb. Die mit NH_4OH erzeugten roten Lsgg. werden auch auf Zusatz von Säure gelb u. rötten sich nach nochmaligem

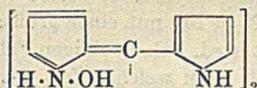
Alkalisieren mit NH_4OH nicht wieder, sondern färben sich tiefgelb. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 233—36. 1926. Yokohama, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

B. Tronow und P. Popow, *Über die Polymerisation des Pyrrols*. Es wird die Konst. von *Tripyrrol* erörtert. Schreibt man die von PIERONI u. MOGGI (Gazz. chim. ital. 53. 120; C. 1924. I. 1925) dafür vorgeschlagene Formel in der tautomeren Form, so ergibt sich die Ggw. von 3 Iminogruppen im Mol., was nach TSCHELINTZEW, TRONOW u. WOSSKRESSENSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1237; C. 1916. I. 1246) ausgeschlossen ist. Nun zeigen die Analysen, daß auch die bisherige Elementarformel des *Tripyrrols* falsch ist; sie ist in der Tat $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, entspricht also einer Ammoniumbase. Das bei der Kondensation primär entstehende *Tripyrrolhydrochlorid* hat wahrscheinlich die Formel I oder II oder eine nur durch die Lage der Doppelbindungen abweichende. Die Formeln erklären auch die Rkk. von PIERONI u. MOGGI. — Bei dem Freisetzen der *Tripyrrolbase* aus dem Chlorid muß die Base möglichst schnell ausgezogen werden, sonst entsteht das *Pyrrolrot*. Man ersetzt zweckmäßig den meist als Extraktionsmittel gebrauchten Ä. durch Chlf. Bei Neutralisation der *Hydrochloridlsg.* durch NaOH bildet sich kein *Pyrrolrot*, vielmehr ein braungelbes Pulver, das — neben dem *Pyrrolrot* — auch bei Neutralisation einer nicht zu frischen Lsg. vom *Hydrochlorid* in verd. HCl durch NH_3 erhalten wurde. Die Zers. der *Tripyrrolbase* in neutralen Lsgg. ist nach Vff. analog der Spaltung von *Dinitrophenylpyridiniumbase* (vgl. ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, LIEBIGS Ann. 330. 361. 333. 296; C. 1904. II. 1145) in *Glutaconaldehyd* u. *Dinitranilin*, welche



wahrscheinlich über die Verb. III erfolgt. Dementsprechend stellt das *Pyrrolrot* wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. des Aldehyds V dar, der über IV entstanden sein dürfte. (Die Formeln IV, V u. VI sind der Formel II nachgebildet; ähnliche Prodd. aus der Formel I sind ebenso wahrscheinlich.) — Die freie Base des *Tripyrrols* erleidet bei dem Stehen eine Veränderung: Sie gibt nur träge das *Pyrrolrot*, ihr Mol.-Gew. nimmt zu (von 270 auf 370 in 2 Monaten). Es findet wahrscheinlich die Umlagerung ins Oxyd VI usw. statt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 745—58. 1926. Tomsk, Univ.) BIKERMAN.

T. Godnew und N. Naryschkin, *Über die Einwirkung von Oxalsäurediäthylester auf Magnesylpyrrol*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2703; C. 1926. I. 1182.) Die in der 1. Mitt. geäußerte Ansicht über den Verlauf der Rk. ist abzuändern, da Vff. die Darst. der freien Farbbase gelungen ist. Die Zus. derselben entspricht nicht der Formel II der 1. Mitt., sondern der des Tetra- α -pyrroläthylenglykols. Vff. nehmen an, daß



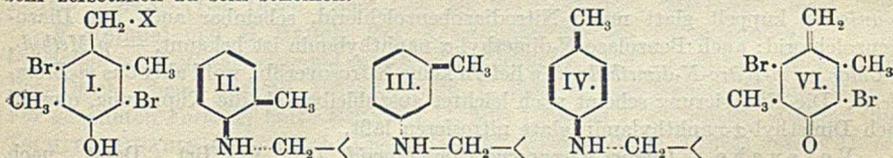
das primär gebildete Prod. IV unter Abspaltung von $\text{MgBr}(\text{OH})$ in II übergeht u. dieses $2 \text{H}_2\text{O}$ addiert unter Bldg. der Farbbase, welcher nebenst. Formel zu erteilen ist. — Zur äth. Lsg. von Pyrryl-MgJ läßt man äth. Lsg. von Oxalester tropfen, erhitzt 3 Stdn. auf

Wasserbad, zerlegt mit Eiswasser u. NH_4Cl , fällt die getrocknete u. eingengte äth. Lsg. des Prod. bei -20° mit P.Ae. u. löst das schwarzbraune, glänzende Pulver 4–5-mal aus Chlf. + P.Ae. um. Ausbeute 2,5–3 g aus 13,5 g Pyrryl. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$, sll. in Chlf., Pyridin, CH_3OH , A., ll. in Ä., unl. in W., P.Ae., l. in Essigsäure (intensiv violett). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2897–98. 1926. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) LB.

K. v. Auwers und **Ph. Bullmann**, *Über den Einfluß von Kernsubstituenten auf Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen*. v. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1051; C. 1924. II. 633) hat an einigen sogen. „Pseudophenolen“ gezeigt, daß Haftfestigkeit von Radikalen nicht als alleiniges Maß für Affinitätsverbrauch angesehen werden darf. Um zahlenmäßige Beziehungen zwischen dem Verlauf chem. Rkk. der Pseudophenole u. den für ihn maßgebenden Faktoren aufzufinden, wurden *Dibrom-p-oxypseudocumyllderivv.* (I.) untersucht. Verbb. mit X = anorgan. oder organ. Säurerest haben keine brauchbaren Resultate ergeben. Nur einige Beobachtungen sind zu erwähnen: Die Verb. mit X = Br gibt mit KSH unter H_2S -Entw. das bekannte Sulfid $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$, F. 245–246°. Das Mercaptan konnte nicht erhalten werden, während die O-Äther desselben existenzfähig sind. OH beeinflusst also auch hier die Rk.-Fähigkeit des p-Substituenten stärker als OR. — Die Verb. mit X = O·COCH₃ liefert mit HF kein Fluorid, sondern den Äther des zugehörigen Alkohols. — Eine zweite Versuchsreihe betrifft die Verbb. I. (X = NHR), welche aus dem Bromid u. arom. Aminen leicht erhältlich u. aus früheren Unterr. meist bekannt sind. Es sollte ermittelt werden, ob die Stellung der Substituenten im Benzolkern der Amine die hydrolyt. Spaltung beeinflusst, welche wie folgt verläuft:

$$2 \text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHR} + \text{H}_2\text{O} = [\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{Br}_2]_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{R} \cdot \text{NH}_2$$

0,5 g jeder Verb. wurde mit 5 ccm 5%ig. NaOH 1 Stde. gekocht, nach Zusatz von W. CO_2 eingeleitet, Nd. mit verd. Säure u. W. gewaschen, getrocknet, in absol. Ä. gel. u. HCl eingeleitet. Unveränderte Verb. fällt als Hydrochlorid aus, Filtrat liefert das Diphenylmethanderiv. u. etwas I. (X = OH). Untersucht wurden die Deriv. des *Anilins*, der 3 *Toluidine*, zweier *Xylidine*, des *Pseudocumidins* u. *o-Anisidins*. Obwohl das Verf. nicht sehr genau ist, läßt sich doch folgendes erkennen: o- u. noch mehr p-ständiges CH_3 erhöhen die Zersetzlichkeit, während m-ständiges CH_3 stabilisierend wirkt. Bei 2 CH_3 in p u. o hat die Zersetzlichkeit den höchsten Grad erreicht. OCH_3 wirkt ähnlich wie CH_3 . Da die phenol. Hälfte des Mol. stets die gleiche ist, muß die Festigkeit der Bindung davon abhängen, wieviel Affinität der N auf sie verwenden kann. Da nun CH_3 mehr Valenz beansprucht als H, so wird die Valenzverteilung z. B. in den 3 Toluidinderivv. den Symbolen II., III. u. IV. entsprechen. Es scheinen allerdings noch andere Einflüsse mitzusprechen, denn z. B. die Verbb. aus β -Naphthylamin u. Pseudophenolen sind äußerst beständig, während die α -Naphthylaminverbb. sehr zersetzlich zu sein scheinen.



Pseudophenolhalogenide vom Typus I. (X = Halogen) kondensieren sich bekanntlich sehr leicht mit N-Dialkylanilinen zu Diphenylmethanderivv., wobei der Pseudophenolrest zur NR_2 -Gruppe vorzugsweise in die p-, bei deren Besetzung in die

o-Stellung tritt. Unter Umständen, z. B. beim o-Bromdimethylanilin, bleibt aber die Rk. aus. Um dies aufzuklären, haben Vff. Verb. I. ($X = \text{Br}$) mit einer größeren Anzahl substituierter Dialkylaniline zur Rk. gebracht (meist in sd. Bzl., in einigen Fällen in sd. Xylol). Eine Tabelle im Original läßt erkennen, ob u. in welcher Zeit das n. Kondensationsprod. entsteht, ob sich daneben oder ausschließlich das aus I. allein hervorgehende *Diphenylmethanderiv.* $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{Br}_2]_2\text{CH}_2$ (V.) bzw. das *Methylenchinon* VI. (als Polymerisat) bildet, oder ob überhaupt keine Rk. eintritt. Es hat sich ergeben, daß die Substituenten je nach ihrer Natur u. Stellung die Rk. sehr verschiedenartig beeinflussen. Ob sich die Rk. auf dem Wege direkter Kernsubstitution oder primärer Anlagerung von I. an den N u. Wanderung des organ. Restes in den Kern vollzieht, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Manche Erscheinungen sprechen für die eine, manche für die andere Auffassung (näheres vgl. Original). Alle methylierten *Dimethylaniline* liefern mehr oder weniger schnell die n. Prodd., gleich ob p- oder o-Kondensation erfolgt. Nur vereinzelt tritt V. als Nebenprod. auf. CH_3 in p verzögert gar nicht, in m wenig, in o erheblich. Auffallenderweise wird diese Wrkg. des CH_3 in o durch ein zweites CH_3 in m nahezu aufgehoben. *Dimethyl-* u. *Diäthyl- α -naphthylamin* setzen sich trotz o,m-Substitution recht schnell in n. Weise um, in Übereinstimmung mit dem Verh. des *Dimethyl-p-xylidins*. Ebenso wenig wie CH_3 hindern OCH_3 , OH u. NH_2 den n. Rk.-Verlauf; letztere beiden Radikale scheinen eher fördernd zu wirken. Im Gegensatz zu den bisherigen Aminen stehen die *Dimethylaniline* mit negativen Substituenten (*Cl*, *Br*, NO_2 , *CHO*, CO_2CH_3). Mit Ausnahme des *m-Bromderiv.*, welches ebenso schnell wie das *m-CH₃-Deriv.* n. reagiert, setzen sie sich mit I. entweder nicht um oder verwandeln es in V. oder VI. Auffallend ist, daß das *o-Nitroderiv.* auf I. einwirkt (B. von VI. u. wenig V.), das *m-* u. *p-Isomere* dagegen nicht. Auch läßt sich vorläufig nicht erklären, weshalb bei abnormen Rkk. bald V., bald VI. entsteht. — Weiter wurde die Einw. von I. ($X = \text{Br}$) auf einige substituierte *Pyrazole* untersucht. I. reagiert mit der NH-Gruppe. CH_3 erleichtert, C_6H_5 erschwert die Rk. *3,5-Dimethylpyrazol* ist am reaktionsfähigsten infolge der valenzchem. Wrkg. beider CH_3 . Diese Wrkg. ist beim *3,5-Diphenylpyrazol* durch die große Raumerfüllung des C_6H_5 abgeschwächt. *3(5)-Methyl-* u. *3,5-Methylphenylpyrazol* liefern je 2 isomere Derivv. Vorläufig unverständlich ist, weshalb *Indazol*, selbst als Ag-Salz, nicht mit I., auch nicht mit dem Jodid, reagiert, obwohl sich Indazolsilber mit Alkyljodiden leicht umsetzt.

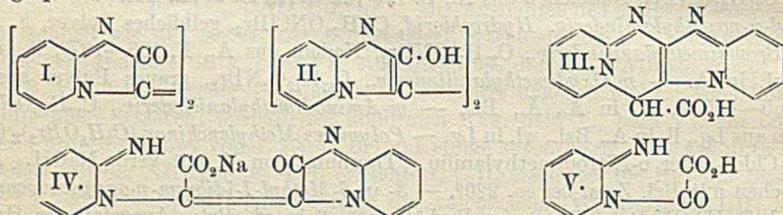
Anschließend wurde zum Vergleich die Kuppelung einiger substituierter N-Dimethylaniline mit Diazoverbb. sowie ihre Nitrosierung untersucht. Dialkylaniline mit o-ständigem CH_3 oder OCH_3 sollen weder kuppeln noch Nitrosoderivv. liefern. Die Kuppelung kann zwar mit dem kräftigen p-Nitrodiazobenzolchlorid erzwungen werden, aber dieses Mittel versagt, wenn sich in o oder p ein Cl oder NO_2 befindet, während m-ständiges Br ebensowenig stört wie m-ständiges CH_3 . Die Stellung des Substituenten ist also hier von ähnlichem Einfluß wie bei der Kondensation mit Pseudophenolen, nicht jedoch die Natur derselben (CH_3 , OCH_3). Allerdings scheint nicht jeder o-Substituent die Kuppelung zu verhindern. So hat HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 176 [1915]) Benzolazo-N-dimethyl-o-toluidin dargestellt; *Dimethylo-anisidin* kuppelt glatt mit p-Nitrodiazobenzolchlorid, scheinbar auch mit Diazobenzolchlorid; auch Benzolazo-N-dimethyl- α -naphthylamin ist bekannt. — *p-Methyl-*, *o-Chlor* u. *m-Nitro-N-dimethylanilin* liefern keine Nitrosoverbb., wohl aber das *m-Bromderiv.* Die Nitrosierung scheint noch leichter auszubleiben als die Kuppelung, obwohl sich Dimethyl- α -naphthylamin glatt nitrosieren läßt.

Versuche. *Dibrom-p-oxypseudocumylbromid* (I., $X = \text{Br}$). Darst. nach v. AUWERS u. MARWEDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2902 [1895]) unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit. F. 125–126°. — Kondensation mit primären Aminen (2 Moll.) in Bzl. bei 40–50°. Prod. mit W. u. verd. Säure extrahieren, Lsg. mit HCl fällen,

Gesamtprod. mit Soda zerlegen. — *o*-Anisidinderiv., $C_{16}H_{17}O_2NBr_2$, Prismen aus Bzl.-Bzn., F. 161—162°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A. — *p*-Anisidinderiv., $C_{16}H_{17}O_2NBr_2$, gelbliche Prismen aus Lg., F. 141—142°. Na-Salz wl. — *6*-Chlor-*o*-toluidinderiv., $C_{16}H_{16}ONClBr_2$, Nadelchen aus Bzl.-Bzn., F. 191,5—192,5°. — Kondensation mit tertiären Basen (2 Moll.) in Bzl. oder Xylol, bis der Rückstand einer Probe in Alkali l. ist. Prod. nach Behandlung mit verd. Säure u. W. aus verd. NaOH + Essigsäure umfällen, wenn nötig über ein Salz reinigen. — *Methyläthylanilinderiv.* Hydrobromid, $C_{18}H_{22}ONBr_3$, Nadelchen aus Eg., F. 140°. — *Diallylanilinderiv.* Pikrat, $C_{27}H_{20}O_8N_4Br_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 182°. — *Dimethyl-*o*-toluidinderiv.* Hydrochlorid, $C_{18}H_{22}ONClBr_2$. — *Dimethyl-*m*-toluidinderiv.*, $C_{18}H_{21}ONBr_2$, schmutzigweiße Nadeln aus A., F. 144°, sll. in Ä., zl. in A., Bzn. — *Dimethyl-*p*-toluidinderiv.*, $C_{18}H_{21}ONBr_2$, rosafarbiges krystallin. Pulver aus A., F. 149—151,5°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A., h. Bzn. — *Dimethyl-*o*-anisidinderiv.*, $C_{18}H_{21}O_2NBr_2$, nach Reinigung über das Hydrochlorid Krystallpulver aus A., F. 120—121°, ll. in Ä., zl. in Bzl., wl. in A. — *Dimethyl-*asymm.*-*m*-xylidinderiv.*, $C_{19}H_{23}ONBr_2$, Krystallpulver aus Bzn., ll. in Ä., zl. in A., Bzl., Bzn. — *Dimethyl-*p*-xylidinderiv.*, $C_{19}H_{23}ONBr_2$, Krystallpulver aus A., F. 147°, zl. in A., Ä., wl. in Bzl. — *Dimethyl-*asymm.*-*o*-xylidinderiv.*, $C_{19}H_{23}ONBr_2$, rosafarbiges Krystallpulver aus Bzn., F. 144—145°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A., Bzn. — *Dimethyl-*symm.*-*m*-xylidinderiv.* Hydrochlorid, $C_{19}H_{24}ONClBr_2$, gelbliche Nadeln, F. 207—209°. — *Dimethyl- α -naphthylamininderiv.*, $C_{21}H_{21}ONBr_2$, Nadelchen aus A., F. 173°, ll. in Ä., zl. in A., Bzl. Na-Salz wl. — *Diäthyl- α -naphthylamininderiv.* Hydrochlorid, $C_{23}H_{26}ONClBr_2$, gelbliches Pulver, F. 225°. — *m*-Bromdimethylanilinderiv., $C_{17}H_{18}ONBr_3$, Nadeln aus A., F. 136—137°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A. — *m*-Oxydimethylanilinderiv., $C_{17}H_{19}O_2NBr_2$, graues Pulver aus A., F. 154,5—155,5°, zl. in A., Ä., Bzl. — *m*-Aminodimethylanilinderiv., $C_{17}H_{20}ON_2Br_2$, Nadeln aus Lg., ll. in A., Bzl., wl. in Lg. — *Polymeres Methylenchinon* ($C_6H_6OBr_2$)_x (VI.). Mit *p*-Chlor- oder *o*-Nitrodimehtylanilin. Trennung von V. mit verd. NaOH. Nach Auskochen mit Bzl. Zers. bei ca. 220°. — *3*- u. *5*-Methyl-1-[dibrom-*p*-oxyypseudocumyl]-pyrazol, $C_{13}H_{14}ON_2Br_2$. Darst. im Verhältnis 1:2 in sd. Bzl. Ausgefallenes Hydrobromid liefert nach Zerlegung Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 206°. Mutterlauge liefert Nadelchen aus A., F. 183°, ll. in Ä., Bzl. — *3,5*-Dimethyl-1-[dibrom-*p*-oxyypseudocumyl]-pyrazol, $C_{14}H_{16}ON_2Br_2$, nach Auskochen mit Aceton u. Bzl. Pulver, F. 248 bis 249°, fast unl. — *3,5*-Methylphenyl-1-[dibrom-*p*-oxyypseudocumyl]-pyrazol, $C_{19}H_{18}ON_2Br_2$. Hauptprod. Pulver aus Bzl. + Bzn., F. 181—183°, in der Hitze l. außer in Bzn. Nebenprod. F. 197—198°. — *3,5*-Diphenyl-1-[dibrom-*p*-oxyypseudocumyl]-pyrazol, $C_{24}H_{20}ON_2Br_2$. Darst. in sd. Xylol (3 Stdn.). Nadelchen aus A., F. 165—167°, wl. — Darst. der folgenden Verb. durch Zusatz der Diazolsg. zur wss.-alkoh. oder aceton. Lsg. + Na-Acetat. — *p*-Nitrobenzozodimethyl-*m*-toluidin, $C_{15}H_{16}O_2N_4$, rotbraune Nadeln aus A., F. 179,5—180,5°, zl. in Ä., Bzl., wl. in A. — *p*-Nitrobenzozodimethyl-*o*-anisidin, $C_{15}H_{16}O_3N_4$, fast schwarze Kryställchen aus A., F. 132—133°, zl. in Ä., Bzl., wl. in A. — Benzozolo-*m*-bromdimethylanilin, $C_{14}H_{14}N_3Br$, orangefarbene Plättchen aus A., F. 92—93°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A. — *p*-Nitroso-*m*-bromdimethylanilinhydrochlorid, $C_8H_{10}ON_2ClBr$, grünlichgelbe Kryställchen aus HCl 1:1, F. 163° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2719—37. 1926. Marburg, Univ.) LB.

F. Reindel und H. Rauch, *Zur Konstitution des aus Pyrimidazolone-(2) durch Oxydation mit Kaliumferricyanid entstehenden Farbstoffs*. (Vgl. REINDEL u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1064; C. 1926. I. 3603, u. zwei frühere Abhandlungen.) Für genannten Farbstoff hatte REINDEL (1. Mitt.) Formel I. aufgestellt, während ihm TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2092; C. 1925. I. 384) Formel II. erteilte, weil bei seiner Bldg. aus 2 Moll. Pyrimidazolone-(2) nur die 2H entsprechende Menge K_3FeCy_6 verbraucht wird, was Vff. inzwischen bestätigt haben. Formel II. befriedigt jedoch nicht, weil sie nicht die intensive Farbe, Löslichkeit schon in Dicarbonat, Verküppbarkeit in alkal. Lsg. unter Aufnahme von 2H usw. erklärt. — Zunächst wurde

versucht, I. zu synthetisieren. Kondensation von Dibrommaleinsäureester mit 2 Moll. α -Aminopyridin war erfolglos. Aus je 1 Mol. 3,3-Dibrompyrimidazol-(2) (l. c.) u. Pyrimidazol-(2) entsteht ein anderer braunroter Farbstoff, der sich von dem fraglichen durch seine geringere Alkalilöslichkeit u. Nichtbildung eines kristallisierten Na-Salzes (2. Mitt.) unterscheidet. Formel I. scheidet demnach aus. — Es wäre weiter denkbar, daß der Farbstoff aus II. durch hydrolyt. Aufspaltung eines Imidazolnringes u. neuen Ringschluß zustande gekommen sei. Die so gebildete Formel III. würde den Verbrauch an K_3FeCy_6 , die Löslichkeit in Dicarbonat u. Bldg. eines Mononatriumsalzes, nicht aber die Verköpung erklären. Beim Erhitzen des Farbstoffs wird zwar CO_2 abgespalten, aber gleichzeitig unter tieferer Zers. α -Aminopyridin gebildet. — Vff. haben sodann das in der 1. Mitt. erwähnte, durch Luftoxydation des Pyrimidazolnatriums entstehende gelbe Na-Salz untersucht. Dasselbe ist nicht als Vorstufe zum roten Farbstoff anzusehen, da es sich in diesen mit K_3FeCy_6 in alkal. Lsg. nicht überführen läßt. Letzteres ist erst nach Aufkochen mit verd. HCl möglich, aber lediglich infolge Abspaltung von Pyrimidazol, daher zur Konst.-Best. des Farbstoffs nicht verwertbar. Das gelbe Salz besitzt offenbar Formel IV., gebildet durch Aboxydation von $2H_2$ aus 2 Moll. Pyrimidazol u. halbseitige Aufspaltung. Die freie Säure wird hydrolysiert zu Pyrimidazol u. Verb. V. (Zers.-Punkt $215-220^\circ$), welche noch nicht rein erhalten werden konnte, in Dicarbonat l. ist u. schon von k. NaOH in α -Aminopyridin u. Oxal-säure gespalten wird.

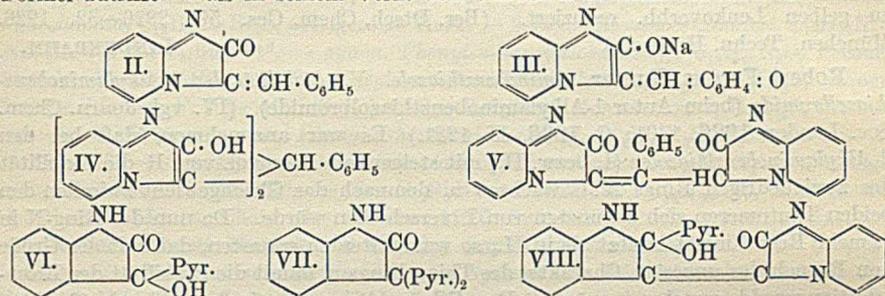


Versuche. Verköpung des Farbstoffs durch Hydrierung in NaOH (+ Pt) oder mit Zinkstaub. Daraus mit Säure das Dihydroderiv., farblos, amorph. Benzoylierung ergab nur Dibenzoyl- α -aminopyridin. — Natriumsalz $C_{14}H_9O_3N_4Na$ (IV.). Durch die wss. Lsg. von Pyrimidazolnatrium längere Zeit Luft saugen. Ausbeute schlecht wegen B. von Pyridylglycin. Gelbe Nadeln, lufttrocken mit 3, exsiccator-trocken mit $1H_2O$, wl. in k. W. u. Alkalien. — Freie Säure, $C_{14}H_{10}O_3N_4 \cdot 2H_2O \cdot HCl$. Mit k. verd. HCl. Haarfeine Nadeln, F. 176° (Zers.), sl. in W. u. mehr HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2921—25. 1926.)

LINDENBAUM.

F. Reindel und A. v. Putzer-Reyberg, Über die Umsetzungsprodukte von Pyrimidazol-(2) mit aromatischen Aldehyden und ringförmigen 1,2-Dicarbonylverbindungen. (Vgl. vorst. Ref.) Pyrimidazol-(2) (I) kondensiert sich in alkoh.-salzsaurer Lsg. mit arom. Aldehyden zu indogenidähnlichen Verbb. (z. B. II.), nach deren Farbintensität (gelb bis rot) das Pyrimidazol etwa die gleichen chromophoren Eigenschaften wie das Indol besitzt. Die rote Verb. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd eignet sich zum raschen Nachweis von I. Die C—C-Doppelbindung in II. ist wenig reaktionsfähig, addiert kein Br (dieses tritt nur an den N), wohl aber H. Vers., die Aldehydreste durch O zu ersetzen, waren erfolglos. — Sodann wurde die Darst. der Verb. IV. versucht. Dieselbe scheint auch durch Abspaltung von 1 Mol. Benzaldehyd aus 2 Moll. II. zu entstehen, ließ sich aber wegen Empfindlichkeit gegen Luft-O u. höhere Temp. nicht rein erhalten. Sie nimmt außerdem leicht $1H_2O$ auf. Eine solche um H_2O reichere Verb. erhält man auch aus der II. analogen o-Oxybenzalverb., u. da das H_2O auch im Vakuum bei 130° nicht entweicht, ist anzunehmen, daß einer der Imidazolnringe Aufspaltung erfahren hat. Das Dibenzoylderiv. von IV. ist nach SCHOTTEN-BAUMANN leicht darstellbar, während bei der Benzoylierung der freien Verb. in Pyridin Spaltung unter

Bldg. des alkal. Benzoylpyrimidazolons (F. 290°; vgl. 1. Mitt.) erfolgt. — Das farblose IV. kann leicht zum tiefgefärbten V. oxydiert werden. — Mit Isatin u. ähnlichen o-Diketonen kondensiert sich I nicht im Verhältnis 1:1 zu indigoiden Farbstoffen, sondern gemäß der Rk.: $2I + 1 \text{ Isatin} - 1 \text{ H}_2\text{O}$. Wie beim Isatin gezeigt werden konnte, verläuft die Rk. in mehreren Stufen. Sie beginnt in der Kälte mit Aldolkondensation zum farblosen VI. (Pyr. = Rest von I), welches sich bei höherer Temp. mit einem weiteren Mol. I zum ebenfalls farblosen VII. kondensiert. Letzteres kann leicht zum Farbstoff VIII. isomerisiert werden, der sowohl strukturell — falls die Formel zutrifft — als in seinem Verh. dem Farbstoff V. nahe verwandt ist.

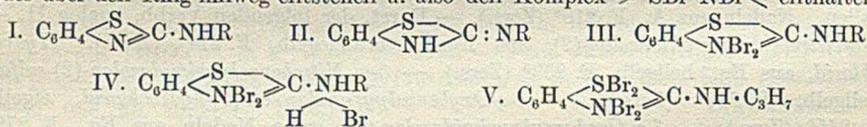


Versuche. *Pyrimidazolone*-(2), $\text{C}_7\text{H}_6\text{ON}_2$ (I). Aus dem Na-Salz über das hellgelbe, mikrokrystallin. Ba-Salz mit CO_2 in h. W., Lsg. verdampfen. Trennung von Pyridylglycin mit w. A., mit Ä. fällen. Aus A., F. 169° (Zers.), sll. in W., ll. in A., unl. in Ä. — *3-Benzalpyrimidazolone*-(2), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (II.). Aus Hydrochlorid von I u. Benzaldehyd in sd. A. über das *Hydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 253° (Zers.). Mit k. Na-Acetat- oder Sodalsg. zerlegen. Orangegelbe Spieße aus A., F. 233°, ll. in Eg., h. A., unl. in W., Ä., Alkali. [Sodahaltiges Rohprod. liefert aus A. Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4$, farblose Nadeln, F. 233° (Zers.).] — *Perbromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Aus dem Hydrochlorid mit Br in h. Eg. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 171—173° (Zers.). Zers. KJ. — *3-Benzalpyrimidazolone*-(2)-*hydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$. Durch Hydrierung des Hydrochlorids von II. in alkoh. Suspension (+ Pt), mit Ä. fällen. Nadeln aus A., F. 216° (Zers.). — Darst. der folgenden Verbb. analog II. — *3-o-Nitrobenzalpyrimidazolone*-(2), aus Eg.-Ä., orangegelb, F. 214° (Zers.). *Hydrochlorid*, aus Eg., hellgelb, F. 239° (Zers.). — *3-m-Nitrobenzalpyrimidazolone*-(2)-*sulfat*, hellgelb, F. 236° (Zers.). — *3-o-Oxybenzalpyrimidazolone*-(2)-*hydrochlorid*, eigelb, F. 245° (Zers.). — *3-p-Oxybenzalpyrimidazolone*-(2), gelbe Nadeln aus Eg., F. 278° (Zers.). *Sulfat*, F. 237° (Zers.). *Na-Salz* (wahrscheinlich III.), rote Nadeln. — *3-p-Dimethylaminobenzalpyrimidazolone*-(2), ziegelrote Nadeln aus Eg.-Ä., F. 275° (Zers.). *Hydrochlorid*, aus A., blauviolett, F. 256° (Zers.). — *Di-[2-oxo-2,3-dihydropyrimidazolyl-(3)]-phenylmethan* (IV.). Aus dem Hydrochlorid von II. mit Na-Acetat in sd. W. F. 207° (Zers.). Daraus durch Umkrystallisieren aus A. Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$, F. 248° (Zers.), l. in Säuren u. Alkalien. Aus diesen Lsgg. fällt Na-Acetat bzw. Essigsäure wieder die Verb. 207°. Beide geben mit konz. NaOH ein *Na-Salz* (Blättchen), mit Phenylhydrazin Benzaldehydphenylhydrazon. — *Dibenzoylderiv.*, $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$, Blättchen aus A., F. 204° (Zers.). — *Di-[2-oxo-2,3-dihydropyrimidazolyl-(3)]-phenylmethan*, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ (V.). Aus IV. oder der Verb. 248° in alkal. Lsg. mit K_3FeCy_6 . Essigsäure fällt rotbraune Spieße eines Ferri- oder Ferrocyanids. Reinigung über das rote Na-Salz mit CO_2 . Rotbraune Tafeln aus Soda + Essigsäure, F. 207° (Zers.), vl., l. in Säuren u. Alkali. Wird von Zinkstaub in alkal. Lsg. zu IV. reduziert. — *Di-[2-oxo-2,3-dihydropyrimidazolyl-(3)]-2'-oxyphenylmethan*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus o-Oxybenzalpyrimidazolonehydrochlorid. Prismen aus A., F. 216° (Zers.). Das entsprechende Methen krystallisiert nicht. — *3-[2'-Oxo-2',3'-dihydropyrimidazolyl-(3')]dioxindol*,

$C_{15}H_{11}O_3N_3$ (VI.). Isatin u. Hydrochlorid von I (1:1) in k. A. schütteln. Hydrochlorid (F. 230°) mit Na-Acetat zerlegen. Spieße, F. 170° unter Rotfärbung. — 3,3-Di-[2'-oxo-2',3'-dihydropyrimidazyl-(3')] -oxindol, $C_{22}H_{15}O_5N_5$ (VII.). Aus denselben Komponenten (1:2) in sd. A., Salz mit Na-Acetat zerlegen. Aus W., F. 249° (Zers.). *Dibenzoylderiv.*, $C_{36}H_{23}O_5N_5$, Nadeln aus A., F. 241°. — *Farbstoff* $C_{22}H_{15}O_3N_5$ (VIII.). Aus VII. mit sd. A. (1 Stde.), bei Zusatz von NaOH sofort. Rote Spieße, F. 281° (Zers.). — Analog wurden erhalten: mit 5-Bromisatin rote Nadeln, F. 287° (Zers.); mit 5,7-Dibromisatin rote Nadeln, F. 294° (Zers.); mit Acenaphthenchinon rote Nadeln, F. 280° (Zers.). Sämtliche Farbstoffe werden von Zinkstaub u. NaOH zu gelben Leukoverbb. reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2926—32. 1926. München, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Robert Fergus Hunter, *Aminobenzthiazole*. V. *Stabilität der 2-Alkylaminobenzthiazolbromide* (beim Autor 1-Alkylaminobenzthiazolbromide). (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 1401; C. 1926. II. 1281.) Es war anzunehmen, daß bei den 2-Alkylaminobenzthiazolen (I. bezw. II.) mit steigendem Atomvol. von R die Stabilität des zweigliedrigen Rings N:C wachsen u. demnach das Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren sich zugunsten von I. verschieben würde. Da nun der Ring-N in I. mehr Restaffinität besitzt als in II., so war weiter zu erwarten, daß mit der Größe von R auch der ungesätt. Charakter des Thiazolrings u. damit die Stabilität der Bromadditionsprodd. zunehmen würde. Das Dibromid des 2-Aminobenzthiazols (3. Mitt.) ist äußerst unbeständig, u. es schien daher am einfachsten, den Verlust der verschiedenen Dibromide an labilem Br beim Verweilen an der Luft jodometr. zu bestimmen. Es konnte indessen auf diesem Wege keine Stabilitätskurve erhalten werden, da die Verb. I. vielfach mehr als 2 Br addieren, ein Teil des labilen Br in den Benzolkern geht usw. Bessere Resultate ergaben die 6-Bromderiv. von I. (nächst. Ref.). — Die Verb. I. liefern teils *Dibromide* (III.) teils deren *Hydrobromide* (wahrscheinlich IV.). Nur bei $R = n-C_3H_7$ entsteht zuerst das *Tetrabromid* V., welches aber schon an der Luft in das Dibromid übergeht. Da letzteres u. das Dibromid mit $R = CH_3$, welches sich ebenfalls über das Tetrabromid bildet (3. Mitt.), gelb, die anderen dagegen rot sind, nimmt Vf. an, daß sie aus den Tetrabromiden durch Br-Abspaltung quer über den Ring hinweg entstehen u. also den Komplex $>SBr \cdot NBr <$ enthalten.

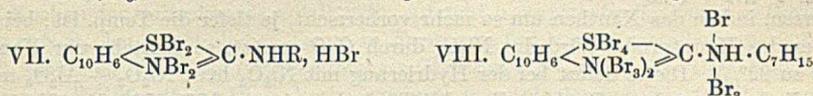
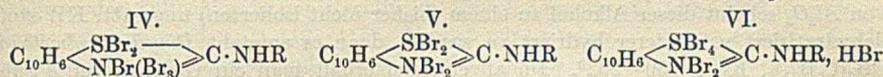


Versuche. Darst. der Bromide aus den symm. Phenylalkylthioharnstoffen u. Br in sd. Chlf. (einige Min.). — 1-Methylaminobenzthiazoldibromid, $C_8H_8N_2Br_2S$ (nach III.), gelbe Kryställchen, Braunfärbung bei 105—106°, Zers. bei 144—146°. Wird von SO_2 zu 2-Methylaminobenzthiazol (3. Mitt.) reduziert u. zers. HJ. Nach 46 Stdn. an der Luft Zers. bei 134—137°, Gehalt an labilem Br fast unverändert (von 24,8 auf 24,4%). — 2-Äthylaminobenzthiazoldibromid, $C_9H_{10}N_2Br_2S$, rote Nadeln, F. 76—78° (Zers.). Nach 44 Stdn. an der Luft F. 48°, labiles Br von 45,4 auf 30,4% gefallen. — 2-Äthylaminobenzthiazol, $C_9H_{10}N_2S$ (nach I. u. II.). Aus vorigem mit SO_2 -Gas in wss. SO_2 -Lsg., Filtrat mit NH_4OH fällen. Prismen aus A., F. 87—88°. — 2-n-Propylaminobenzthiazoltetrabromid, $C_{10}H_{12}N_2Br_4S$ (V.), scharlachrote Prismen, F. 54 bis 56° (Zers.). Nach 44 Stdn. an der Luft orangegelb, F. 65°, labiles Br von 51,3 auf 27,7% gefallen. — Dibromid, $C_{10}H_{12}N_2Br_2S$. Aus V. an der Luft (5 Tage). Orangefarbige Prismen, F. 80—82° (Zers.). — 2-n-Propylaminobenzthiazol, $C_{10}H_{12}N_2S$, Prismen aus A., F. 68°. — symm. Phenyl-n-butylthioharnstoff, $C_{11}H_{16}N_2S$. Aus C_6H_5NCS u. n-Butylamin in A. Prismen, F. 65°. — 2-n-Butylaminobenzthiazoldibromid, $C_{11}H_{14}N_2Br_2S$, orangefarbige Prismen, F. 86° (Zers.). Nach 44 Stdn. an der Luft F. 82—84°, labiles

p-Bromphenylalkylthioharnstoffe aus vorigem u. dem betreffenden Amin in sd. A., Prod. aus A. umkrystallisieren oder mit wenig Ä. extrahieren. Darst. der Bromide wie im vorst. Ref., aber etwas länger kochen. — *symm. p-Bromphenylmethylthioharnstoff*, $C_8H_9N_2BrS$, Nadeln, F. 148°. — *6-Brom-2-methylaminobenzthiazolhexabromid*, $C_8H_7N_2Br_7S$ (III.), orangerote Kryställchen, F. 122—124° (Zers.). Verändert sich an feuchter Luft in 50 Stdn. nicht. — *6-Brom-2-methylaminobenzthiazol*, $C_8H_7N_2BrS$. Aus III. mit SO_2 , dann h. 2-n. NaOH. Platten aus A.-Essigester, F. 225°, stark verunreinigt mit einem Dibromsubstitutionsprod. — *symm. p-Bromphenyläthylthioharnstoff*, $C_9H_{11}N_2BrS$, Nadelchen, F. 129°. — *6-Brom-2-äthylimino-2,3-dihydrobenzthiazoldibromid*, $C_9H_9N_2Br_2S$ (nach II.), mkr. orangefelbe Kryställchen, F. 212° (Zers.). — *6-Brom-2-äthylaminobenzthiazoldibromid*, $C_9H_9N_2Br_2S$ (nach I.). Direkt aus dem Harnstoff mit der doppelten Menge Br (ca. 15 Min.). Tiefrote Prismen, F. 140° (Zers.). — *6-Brom-2-äthylaminobenzthiazol*, $C_9H_9N_2BrS$, Platten oder Nadeln aus A.-Essigester, F. 256—258°. Liefert mit Br ein Prod. von F. 204° (Zers.), also wesentlich II. — *symm. p-Bromphenyl-n-propylthioharnstoff*, $C_{10}H_{13}N_2BrS$, Nadeln, F. 120°. — *6-Brom-2-n-propylaminobenzthiazoldibromid*, $C_{10}H_{11}N_2Br_2S$, gelbe Kryställchen, F. 146° (Zers.). — *6-Brom-2-n-propylaminobenzthiazol*, $C_{10}H_{11}N_2BrS$, Platten aus A.-Essigester, F. 130°. — *symm. p-Bromphenyl-n-butylthioharnstoff*, $C_{11}H_{15}N_2BrS$, Nadeln, F. 111°. — *6-Brom-2-n-butylaminobenzthiazoldibromid*, $C_{11}H_{13}N_2Br_2S$, mkr. gelbe Krystalle, F. 149° (Zers.). — *6-Brom-2-n-butylaminobenzthiazol*, $C_{11}H_{13}N_2BrS$, Nadelbüschel, F. 118°, sll. — *symm. p-Bromphenylisobutylthioharnstoff*, $C_{11}H_{15}N_2BrS$, seidige Platten, F. 119°. — *6-Brom-2-isobutylaminobenzthiazoldibromid*, $C_{11}H_{13}N_2Br_2S$, orangefarbige Prismen, F. 127° (Zers.), ll. in Chlf. — *6-Brom-2-isobutylaminobenzthiazol*, $C_{11}H_{13}N_2BrS$, mkr. Krystalle aus A.-Essigester, F. 137°. — *symm. p-Bromphenyl-n-amylthioharnstoff*, $C_{12}H_{17}N_2BrS$, F. 115°. — *6-Brom-2-n-amylaminobenzthiazoltetrabromid*, $C_{12}H_{15}N_2Br_4S$ (IV.), orangefarbige Prismen, F. 86° (Zers.), recht beständig. — *6-Brom-2-n-amylaminobenzthiazol*, $C_{12}H_{15}N_2BrS$, Platten aus A.-Essigester, F. 105°. — *symm. p-Bromphenylisoamylthioharnstoff*, $C_{12}H_{17}N_2BrS$, Nadeln, F. 120°. — *6-Brom-2-isoamylaminobenzthiazoldibromid*, $C_{12}H_{15}N_2Br_2S$, undeutliche Krystalle, F. 95° (Zers.), in einem Fall schöne Krystalle, F. 111° (Zers.). — *6-Brom-2-isoamylaminobenzthiazol*, $C_{12}H_{15}N_2BrS$, aus A.-Essigester, F. 171° (unrein). — *symm. p-Bromphenyl-n-hexylthioharnstoff*, $C_{13}H_{19}N_2BrS$, Prismen, F. 189°. — *6-Brom-2-n-hexylaminobenzthiazoldibromid*, $C_{13}H_{17}N_2Br_2S$, gelbes Prod. — *6-Brom-2-n-hexylaminobenzthiazol*, $C_{13}H_{17}N_2BrS$, F. 156° (unrein). — *symm. p-Bromphenyl-n-heptylthioharnstoff*, $C_{14}H_{21}N_2BrS$, Platten, F. 100°. — *6-Brom-2-n-heptylaminobenzthiazoldibromid*, $C_{14}H_{19}N_2Br_2S$, orangefelbe Nadelchen, F. 118—120° (Zers.). — *6-Brom-2-n-heptylaminobenzthiazol*, $C_{14}H_{19}N_2BrS$, mkr. Krystalle aus A.-Essigester, F. 86° (unrein). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2958—64.) LB.

George Malcolm Dyson, Robert Fergus Hunter und Charles Soyka, Aminobenzthiazole. VII. Über das 2-Alkylamino- β -naphthothiazolssystem. (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. wurden auf die Bromide der 2-Alkylamino- β -naphthothiazole (I. bzw. II.) ausgedehnt, da hier bei hinreichend großem R fast ausschließliche B. der Formen I. zu erwarten war. Leider war es jedoch unmöglich, eine Stabilitätskurve zu erhalten, da dieser Typus stark zur Addition von mehr als 2 Br neigt (vgl. 2. Mitt.) u. die Prodd. teilweise zu zersetzlich sind. — Die Bromide wurden wie üblich aus den *symm. α -Naphthylalkylthioharnstoffen* dargestellt. Bei $R = CH_3$ u. $n-C_3H_7$ entstehen unbeständige *Hexabromide* (III. oder IV.), bei $R = C_2H_5$ u. $n-C_4H_9$ *Tetrabromide* (V.). Nimmt man hinzu, daß auch bei $R = H$ ein Tetrabromid erhalten wurde (3. Mitt.), so erkennt man, daß Tetra- u. Hexabromide miteinander abwechseln. Bei $R = i-C_4H_9$ u. $i-C_5H_{11}$ entstehen *Hexabromidhydrobromide* (VI.), bemerkenswert wegen der verzweigten Ketten beider Alkyle. Bei $R = n-C_5H_{11}$ u. $n-C_6H_{13}$ werden *Tetrabromidhydrobromide* (VII.), bei $R = n-C_7H_{15}$ schließlich ein *Tetradecabromid* (wahrscheinlich VIII.) erhalten. VIII. ist auffallend beständig u. wird von SO_2 nur langsam reduziert.

— Das n. Bromierungsprod. der naszierenden Thiazole dieses Typus scheint V. zu sein, welches weiter Br_2 oder HBr oder beides zu addieren imstande ist.



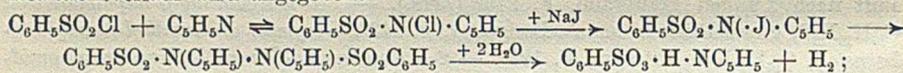
Versuche. 2-Methylamino- β -naphthothiazolhexabromid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_6\text{S}$ (nach III. oder IV.). Aus symm. α -Naphthylmethylthioharnstoff (DYSON u. HUNTER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 421; C. 1926. II. 214). Scharlachrote, seidige Nadeln, F. 163° (Zers.). Verliert an feuchter Luft allmählich Br, zers. HJ. — 2-Methylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$. Aus vorigem mit SO_2 , dann sd. 2-n. NaOH. Kryställchen aus A.-Essigester, F. 193°. — 2-Äthylamino- β -naphthothiazoltribromid, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_3\text{S}$ (nach V.). Aus symm. α -Naphthyläthylthioharnstoff. Mkr. gelbbraune Krystalle, F. 203° (Zers.). — 2-Äthylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$, seidige Nadeln aus A.-Essigester, F. 218°. — symm. α -Naphthyl-*n*-propylthioharnstoff, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Aus *n*-Propylsenföhl u. α -Naphthylamin in A. Nadeln, F. 67°. — 2-*n*-Propylamino- β -naphthothiazolhexabromid, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_6\text{S}$, mkr. rote Krystalle, Sintern bei 153°, nach einem Tag bei 147°. — 2-*n*-Propylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$, seidige Platten aus A.-Essigester, F. 242°. — symm. α -Naphthyl-*n*-butylthioharnstoff, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$, Prismen aus A., F. 98°. — 2-*n*-Butylamino- β -naphthothiazoltribromid, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_3\text{S}$, goldglänzende Nadelbüschel, F. 134° (Zers.). An der Luft nach 48 Stdn. kaum verändert. — 2-*n*-Butylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, Prismen aus A.-Essigester, F. 177°. — symm. α -Naphthylisobutylthioharnstoff, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$, Nadeln, F. 106°. — 2-Isobutylamino- β -naphthothiazolhexabromidhydrobromid, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br}_7\text{S}$ (nach VI.), mkr. braune Nadeln, F. 103° (Zers.). An der Luft nach 2 Tagen graubraun, F. 243° (Zers.). — 2-Isobutylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, graue Prismen aus A.-Essigester, F. 242°. — symm. α -Naphthyl-*n*-amylthioharnstoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$, Prismen, F. 103°. — 2-*n*-Amylamino- β -naphthothiazoltribromidhydrobromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Br}_5\text{S}$ (nach VII.), gelbe, seidige Platten, F. 123° (Zers.). — 2-*n*-Amylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$, Prismen aus A.-Essigester, F. 107°. — symm. α -Naphthylisocamylthioharnstoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$, Prismen aus A., F. 92°. — 2-Isocamylamino- β -naphthothiazolhexabromidhydrobromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Br}_7\text{S}$, gelbe Kryställchen, Sintern bei 135°, Zers. bei 222°. — 2-Isoamylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$, mkr. hellgraue Krystalle aus A.-Essigester, F. 117°. — symm. α -Naphthyl-*n*-hexylthioharnstoff, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$, Nadelrosetten aus A., F. 89°. — 2-*n*-Hexylamino- β -naphthothiazoltribromidhydrobromid, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Br}_5\text{S}$, gelbe Platten, F. 127° (Zers.). — 2-*n*-Hexylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$, Plättchen aus A.-Essigester, F. 111°. — symm. α -Naphthyl-*n*-heptylthioharnstoff, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$, Nadeln aus A., F. 62°. — 2-*n*-Heptylamino- β -naphthothiazoltridecabromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_{14}\text{S}$ (VIII.), olivgrüne Krystalle, Zers. bei 220°. An der Luft nach 2 Tagen mauvefarbig. — 2-*n*-Heptylamino- β -naphthothiazol, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$, purpurfarbige Nadelchen aus A.-Essigester, F. 97° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2964—69. London, Imp. Coll. of Sc. and Technol.) LB.

W. Ipatjew und N. Orlow, Über die Hydrierung des Xanthons und Xanthen. IPATJEW u. FILIPPOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 500 [1908]) haben gezeigt, daß Phenyläther bei der Druckhydrierung Cyclohexan u. Cyclohexanol liefert. Den analogen Verlauf, d. h. unter Sprengung der Ätherbindung, nimmt die Hydrierung des Diphenylenoxyds (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 793; C. 1926. I. 1640), indem sich *o*-Cyclohexylcyclohexanol bildet. Vff. haben daraufhin die Hydrierung des

Xanthons unter starkem Druck in Ggw. von Ni_2O_3 untersucht. Dieselbe verläuft in 2 Phasen. Zuerst entsteht *Xanthen*; sodann werden die Benzolringe hydriert u. gleichzeitig die Ätherbindung gesprengt unter B. von *o-Oxydicyclohexylmethan*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$, F. 40—43°, D.⁴⁰ 0,9581. Bei höherer Temp. oder in Ggw. von Al_2O_3 scheint dieser Alkohol zu einem (bisher nicht isolierten) ungesätt. KW-stoff dehydratisiert u. letzterer hydriert zu werden, denn es entsteht *Dicyclohexylmethan*, $CH_2(C_6H_{11})_2$, Kp.₇₆₃ 250—252°. Im allgemeinen erhält man ein Gemisch der 3 Substanzen, indem das *Xanthen* um so mehr vorherrscht, je tiefer die Temp. ist; bei 212° ist es das Hauptprod. Wird das Ni_2O_3 durch *CuO* ersetzt, so entsteht nur *Xanthen* (bis zu 92%₀). Dieses liefert bei der Hydrierung mit Ni_2O_3 bzw. $Ni_2O_3 + Al_2O_3$ natürlich die beiden anderen Prodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 973—75. 1926.) LB.

Erich Gebauer-Fülnegg und **Franz Riesenfeld**, *Studien über Arylsulfochloride*.

Es gelingt nicht, aus Benzolsulfochlorid in Aceton durch Einw. von NaJ Arylsulfo-radikale herzustellen, da das primär entstehende Benzolsulfojodid in Diphenyldisulfon bzw. nach der Gleichung: $C_6H_5SO_2J + NaJ \rightarrow C_6H_5SO_2Na + J_2$ in benzolsulfinsaures Na übergeht. Mit Pyridin als Reaktionsmedium treten anscheinend Additionsprodd. der Sulfochloride an das Pyridin mit dem NaJ in Rk. — Die von SCHWARZ u. DEHN (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2451; C. 1918. I. 520) aus äther. Lsg. isolierte Verb. von Pyridin mit Benzolsulfochlorid- $(C_5H_5N)_2 \cdot SO_2ClC_6H_5$ konnte nicht erhalten werden, sondern nur die Verb. $C_5H_5N \cdot C_6H_5SO_2Cl$, die äußerst leicht ihr Cl gegen OH austauscht, wobei das offenbar intermediär entstandene Ammoniumhydroxyd Addendendissoziation erfährt. Wirkt Pyridin in Abwesenheit von Ä. in molarem Verhältnisse auf Benzolsulfochlorid, so wird ausschließlich benzolsulfosaures Pyridin erhalten, indem das zunächst entstandene Anlagerungsprod., das durch Ä. gefällt werden würde, von Spuren W. hydrolysiert wird u. in dem gebildeten Ammoniumsalz Addendendwanderung eintritt. — Diese arylsulfosauren Salze treten auch beim Behandeln eines Gemisches von Arylsulfochlorid u. Base mit NaJ neben freiem Jod u. dessen Additionsprodd. an HJ-saures Pyridin der Zus. $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J$ oder $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J_6$ auf. Folgender Reaktionsverlauf wird angegeben:



der H_2 liefert HJ für die HJ-sauren Pyridinjodide. — Schließlich konnten arylsulfosaure Salze auch noch durch Elektrolyse eines Gemisches von Arylsulfochlorid u. einem Überschuß der Base dargestellt werden, nicht aber das Benzolsulfochlorid durch Elektrolyse des Benzolsulfochlorids. — Wss. oder wss.-alkoh. Lsgg. von Pyridin u. Homologen desselben geben beim Zufügen von Benzolsulfochlorid u. Ätzalkalien intensive Rotviolett-färbung, die zum Nachweis des Pyridins dienen kann.

Versuche. Mischen von Benzolsulfochlorid mit einer Lsg. von NaJ in Aceton, Abfiltrieren des Nd., der nach der Reinigung mit Aceton mit Pyridin extrahiert wird; aus dem Pyridin krystallisiert *benzolsulfinsaures Na*, $C_6H_5SO_2Na$. Das Filtrat wird von J u. Aceton befreit u. liefert nach dem Versetzen mit Ä. *Diphenyldisulfon*, $C_{12}H_{10}O_4S_2$, aus Bzl., F. unter Zers. 193°. Beim Erhitzen seiner Lsg. in Naphthalin zum Sieden erfolgte Rotfärbung, doch konnte kein Radikal isoliert werden. Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf NaJ bei Ggw. von Zn-Staub wurde das Auftreten von *Benzolsulfo-* u. *Benzolsulfinsäure* nachgewiesen. — *Benzolsulfosaures Pyridin*, $C_{11}H_{11}O_3NS$. 1. Mischen von Benzolsulfochlorid mit trockenem Pyridin; aus Aceton, F. 130—133°. Bei Nachprüfung der Verss. von SCHWARTZ u. DEHN (l. c.) konnte nur die Verb. $(C_5H_5N) \cdot C_6H_5SO_2Cl$, F. 110—112°, erhalten werden. — 2. Versetzen von 1 Mol. NaJ, gel. in $1\frac{1}{2}$ Mol. Pyridin, unter Kühlung mit 1 Mol. Benzolsulfochlorid, Entfernen überschüssigen Pyridins im Vakuum über H_2SO_4 , aus Aceton, F. 132—133°; die eingengten Reaktionslaugen scheiden *jodwasserstoffsäures Pyridinjodid*, $C_5H_6NJ_2$, aus

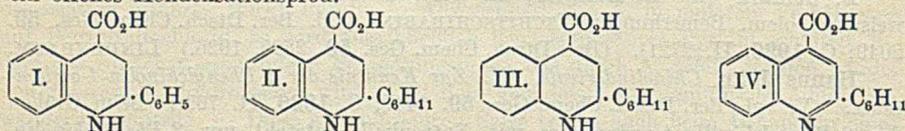
Essigester, F. 182°, ab. — 3. Durch Elektrolyse einer 2—5%ig. Lsg. von Benzolsulfochlorid in Pyridin in einem dem von TAFEL beschriebenen ähnlichen App. mit 10 Volt. Die Stromstärke nimmt während der Dauer des Vers. ab bis zu einem dem benzolsulfosauren Pyridin entsprechenden Werte. — *p-Toluolsulfosaures Pyridin* kann nur beim Erhitzen des Sulfochlorids mit Pyridin im Einschmelzrohr auf 140—150° in geringer Menge erhalten werden; F. 113—115°. Ähnlich wird *o-toluolsulfosaures Pyridin*, F. 118 bis 123°, dargestellt, während *p-chlorbenzolsulfosaures Pyridin*, F. 137—140°, schon beim Kochen des Sulfochlorids mit Pyridin entsteht u. *naphthalindisulfosaures Pyridin*, $C_{20}H_{18}O_6N_2S_2$, bei gewöhnlicher Temp. in Form von farblosen Krystallen, aus 90%ig. A., F. 245°, sich bildet. — *Benzolsulfosaures Chinolin*, $C_{15}H_{13}O_3NS$, aus Chlf.-Essigester u. Aceton, F. 126—127°. Diese Verb., sowie p- u. o-toluolsulfosaures Pyridin, wurde auch elektrolyt. gewonnen. Ein Beweis für die Abhängigkeit der Entstehung der Additionsprodd. aus Base u. Sulfochlorid von der Basizität der verwendeten Substanzen ist die Rk.-Trägheit des Pyrrols. — Mit Pyridin u. KOH geben Benzol-, p-Chlorbenzol-, o- u. p-Toluol-, Phenoldi- u. Brenzcatechindisulfochlorid eine rotviolette, m-Xylolnitrosulfochlorid eine braune, Benzoylchlorid u. Benzylchlorid keine Färbung. Zum *Nachweis von Pyridin u. seinen Homologen* versetzt man diese mit soviel W. u. KOH, daß eine 2-n. Lauge entsteht, u. fügt zu 10 ccm dieser Lsg. 2 Tropfen Benzolsulfochlorid, wobei, eventuell nach dem Stehen unter Lichtausschluß, die charakterist. Färbung auftritt; Anwesenheit von geringen Mengen A. erhöht die Empfindlichkeit. (Monatshefte f. Chemie 47. 185—206. 1926. Wien, Univ.) W. WOLFF.

L. Schmid und B. Bangler, *A. Tschitschibabin zur Erwiderung*. Zurückweisung polem. Bemerkungen TSCHITSCHIBABINS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2049; C. 1926. II. 2721). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2805. 1926.) LINDENBAUM.

Hanns John, *Chinolininderivate*. VI. *Zur Kenntnis der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1447; C. 1926. II. 762.) Beim Glühen der *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* mit Natronkalk entsteht nur *2-Phenylchinolin*. Erhitzt man das trockene *Ba-Salz* bis zur Rotglut u. behandelt das zu hellbraunen Krystallen erstarrte Destillat mit sd. A., so löst sich das meiste, u. aus der Lsg. erhält man wieder reichlich *2-Phenylchinolin* (aus 70%ig. A., F. 84°). Es bleibt jedoch in geringer Menge (1 g aus 30 g *Ba-Salz*) ein in h. A. unl. Nebenprod. zurück, welches aus Chlf. in Nadelchen, F. 303°, kristallisiert. Vf. hält dasselbe trotz unbefriedigender Analysen u. Mol.-Gew.-Bestst. in sd. Nitrobenzol für ein *Di-[2-phenylchinoly]*, $C_{30}H_{20}N_2$. L. in ca. 10 Teilen sd. Nitrobenzol, Tetrachloräthan, 50 Teilen h. $CHBr_3$, 100 Teilen sd. Chlf., 150 Teilen sd. Äthylchlorid, swl. in CH_3OH , CCl_4 , unl. in A., Ä., Bzl. *Hydrochlorid*, *Sulfat*, *Nitrat*, Prismen, ll. Die HCl-Lsg. gibt mit $HgCl_2$ weiße, K_2CrO_4 gelbe, K_4FeCy_6 weiße, H_2PtCl_6 hellgelbe Nadelchen. Mit J-KJ in H_2SO_4 -Lsg. braune, undeutliche Krystalle. *Pikrat*, Prismen aus Chlf., F. 234°. — Vf. hat sodann eine Anzahl anderer Salze derselben Säure der trockenen Dest. unterworfen. Die hochschm. Substanz entsteht neben *2-Phenylchinolin* aus dem *Li*-, NH_4 -, *Na*-, *K*-, *Ca*-, *Sr*-, *Al*- u. *Sn-Salz*, während die übrigen Salze nur *2-Phenylchinolin* liefern. — Bei der Dest. durch ein glühendes Rohr bleibt *2-Phenylchinolin* unverändert. — *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* gibt bei der Zinkstaubdest. nur *2-Phenylchinolin*. — Kocht man *2-Phenyl-4-chlorchinolin* mit etwas Cu-Bronze 8 Stdn. in Nitrobenzol, so erhält man ebenfalls nur *2-Phenylchinolin*. Bei der Zinkstaubdest. derselben Substanz entsteht jedoch neben *2-Phenylchinolin* wieder eine kleine Menge des hochschm. Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2709—12. 1926. Prag, Dtsch. Hyg. Inst.) LB.

A. Skita und C. Wulff, *Über die hydrierten Phenylchinoline und die Konstitutionsbestimmung des „Dekahydroatophans“*. SKITA u. BRUNNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1601; C. 1916. II. 495) haben die *2-Phenylcinchoninsäure (Atophan)* zu einem *Tetra-* u. *Dekahydroderiv.* hydriert. Es hat sich gezeigt, daß bei über 1 at Druck ausschließlich das letztere entsteht, auch wenn man nur $2 H_2$ zuführt. Es ist dies

das erste Beispiel des oberen Schwellenwertes des Druckes bei einer Partialhydrierung heterocycl. Verbb. Was die Konst. der beiden Hydroderiv. betrifft, so liegt in dem ersteren, da es ein Acetylderiv. liefert, das *Py-Tetrahydroatophan* (I.) vor. Auch die Natur des neu dargestellten *Perhydroatophans* (III.) ist nicht zweifelhaft. Im Dekahydroatophan dagegen könnte Säure II. oder eine isomere, durch weitere Hydrierung von I. im Chinolinkern gebildete Säure vorliegen. Um dies zu entscheiden, wurde die Säure IV. aus *Hexahydrobenzalanilin* u. Brenztraubensäure synthetisiert. Es zeigte sich nun, daß diese hydrierten Säuren u. ihre Deriv. wegen hoher u. unscharfer FF. zur Identifizierung mit synthet. Prodd. viel weniger geeignet sind als die durch Decarboxylierung leicht erhältlichen *hydrierten Phenylchinoline* u. ihre Deriv. Die aus den Säuren I., II. (?) u. III. gewonnenen Basen erwiesen sich als ident. mit dem *Tetra-, Dekahydro- u. Perhydroderiv. des 2-Phenylchinolins*, welche durch Hydrierung der letzteren Base unter verschiedenen hohen Drucken dargestellt werden können. Das Decarboxylierungsprod. von IV. nimmt leicht 2H_2 auf u. liefert eine Base, welche mit dem Decarboxylierungsprod. von II. (?) bzw. dem Dekahydroderiv. des 2-Phenylchinolins ident. ist. Damit ist die Richtigkeit der Formel II. bewiesen. Der einfach substituierte Benzolrest wird also leichter hydriert als der kondensierte Benzolkern des Py-Tetrahydrochinolins. — Im Anschluß an die Synthese von IV. wurde auch das *Benzalcylohexylamin* mit Brenztraubensäure kondensiert. Die erhaltene Verb., ebenfalls eine Carbonsäure, ist um 2H reicher als IV. u. wird leicht unter Bldg. von Benzaldehyd u. Cyclohexylamin hydrolysiert, ist demnach kein Chinolinderiv., sondern ein offenes Kondensationsprod.



Versuche. (Mit Carl Fehr, Wilhelm Winterhalder u. Alexander Meetz.) *2-Phenyl-Py-tetrahydrocinchoninsäure* (*Py-Tetrahydroatophan*), $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (I.). Durch Hydrierung von 10 g Atophan in Eg. in Ggw. von 1 g kolloidem Pt auf 1 g Gelatine u. 0,5 g Pt als H_2PtCl_6 , bei 50° u. 1 at Überdruck. Trennung von II. u. Atophan mittels A., dann mit alkoh. HCl als *Hydrochlorid* (F. 235°) fällen, dieses mit NaOH zerlegen. F. $163\text{--}165^\circ$. *Nitrosoderiv.*, F. 110° . *Acetylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, F. $193\text{--}194^\circ$. *Äthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, Kp._{0,25} $170\text{--}180^\circ$. — *2-Phenyl-Py-tetrahydrochinolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$. 1. Aus I. durch Dest. mit Natronkalk. 2. Durch Hydrierung von 40 g 2-Phenylchinolin in wss. HCl in Ggw. von 0,3 g Pt auf 0,3 g Gelatine, 0,6 g Pt als H_2PtCl_6 u. 50 ccm 10% ig. Gummilsg., bei 1 at Überdruck. Nach Dampfdest. fällt aus dem Filtrat das wl. *Hydrochlorid* (aus W.; F. 229°) aus. Freie Base zeigt Kp. $341\text{--}343^\circ$. *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}$, aus A., F. 101° . — *Hexahydrobenzalanilin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$. Aus Hexahydrobenzaldehyd u. Anilin. Kp.₁₀ 179° . — *2-Cyclohexylcinchoninsäure* (*Bz'-Hexahydroatophan*), $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ (IV.). Aus vorigem oder auch direkt aus den beiden Komponenten u. Brenztraubensäure in sd. A. (3 Stdn.). Nach Trennung von einem in Bzl. fast unl. Nebenprod. (aus verd. A., F. 230° , l. in Säuren u. Alkalien) Krystalle aus wss. A., F. 137° , l. in Alkalien u. Säuren. *Methylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln, F. $54\text{ bis }55^\circ$. — *2-Cyclohexylchinolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$. Aus IV. wie oben. Kp.₂₀ $180\text{--}183^\circ$. — *2-Cyclohexyl-Py-tetrahydrocinchoninsäure* (*Bz', Py-Dekahydroatophan*), $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ (II.). Durch Hydrierung von 25 g Atophan in verd. HCl in Ggw. von 0,4 g Pt auf 0,4 g Gelatine, 0,5 g Pt als H_2PtCl_6 u. 60 ccm 10% ig. Gummilsg., bei 50° u. 3 at Überdruck. Reinigung durch öfteres Umfällen, da meist wl. oder unl. *Nitrosoderiv.*, F. 89° , meist wl. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, F. über 300° . *Amid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ON}_2$; aus dem mit SOCl_2 dargestellten Chlorid u. NH_3 -Gas in Chlf.; aus Essigsäure, F. 156° . *Methylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, Prismen aus A., F. 71° . *Äthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$, Kp._{0,5} $165\text{--}173^\circ$. —

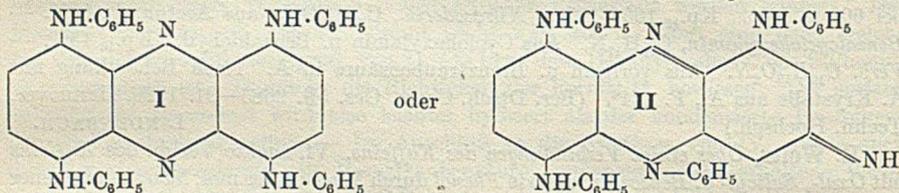
2-Cyclohexyl-Py-tetrahydrochinolin, $C_{15}H_{21}N$. 1. Aus II. 2. Durch Hydrierung von 20 g 2-Phenylchinolin in verd. HCl in Ggw. von 8 ccm 10%ig. H_2PtCl_6 -Lsg. u. 0,2 g Pt auf 1,2 g Gummi, bei 60° u. 2 at Überdruck. 3. Durch Hydrierung von 2-Cyclohexylchinolin in Eg. (+ Pt-Mohr), wobei das Pt dreimal regeneriert werden muß. Kp. 314—315°. Nitrosoderiv., ölig, nicht unzers. sd. Benzoylderiv., $C_{22}H_{25}ON$, F. 134°. Pikrat, $C_{21}H_{24}O_7N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 204°. — 2-Cyclohexyldekahydrochinoninsäure (Perhydroatophan), $C_{16}H_{27}O_2N$ (III.). Zunächst verfahren wie bei der Darst. von II., dann noch ca. die Hälfte des kolloiden Pt zufügen u. fertig hydrieren. Reinigung durch Umfällen. Krystalle, F. über 300°, l. in Säuren u. Alkalien, sonst wl. oder unl. Nitrosoderiv., Zers. bei 69°. Äthylesterhydrochlorid, $C_{18}H_{32}O_2NCl$, Nadeln aus A., F. 269°. Äthylester, $C_{16}H_{31}O_2N$, aus A., F. 62—63°. — 2-Cyclohexyldekahydrochinolin, $C_{15}H_{27}N$. 1. Aus III. 2. Durch Hydrierung von 15 g 2-Phenylchinolin in verd. HCl in Ggw. von 0,8 g Pt auf 0,8 g Gelatine, 12 ccm 10%ig. H_2PtCl_6 -Lsg. u. 4 g Gummi, bei 60° u. 3 at. Kp.₁₃ 165—167°. Nitrosoderiv., $C_{15}H_{26}ON_2$, aus Aceton, F. 179°. — Benzalcyclohexylamin, $C_{13}H_{17}N$. Aus Cyclohexylamin u. Benzaldehyd. Kp.₁₆ 136°. — Verb. $C_{16}H_{19}O_2N$. Aus vorigem u. Brenztraubensäure in A. Nach Behandlung mit Ä. Krystalle aus A., F. 144°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2683—91. 1926. Hannover, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

R. Weitz, Über einige Verbindungen des Kaffees. Vf. suchte Verb. des Kaffees mit Oxal-, Salicyl- u. Benzoesäure sowie Phenol durch Mischen der mol. Mengen trockener Substanz, Zusatz h. W. u. langsames Abkühlen herzustellen. Best. der Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, des Kaffees durch Extraktion mit Chlf. u. Wägung. — Kaffeinoxalat, $[C_8H_{10}N_4O_2]_2(COOH)_2$, Nadeln, dicker, weniger glänzend u. seidig als Kaffein. F. [Methode der augenblicklichen Schm. (fusion instantanée)] 221—223°, Trocknung bei 20—30°. Bei fraktionierter Krystallisation werden die letzten Anteile immer kaffeinreicher. 100 Teile W. l. bei 20° 1,58 Teile. — Kaffeinsalicylat, kurze feine Nadeln, F. 140—141° (bloc Maquenne) (REGENBOGEN u. SCHOORL, Pharm. Weekblad 61. 34; C. 1924. I. 1385; 137°), wl. in W. — Kaffeinbenzoat ließ sich nicht erhalten. — Kaffeinphenolat, verfilzte, krystallin., sl. Masse wurde nicht näher untersucht, desgl. die Verb. des Kaffees mit Antipyrin. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 439—45. 1926.) HARMS.

D. G. Brown und W. M. Cumming, Die Einwirkung von Chlor auf Anilin. Die Bildung von Indulinfarbstoffen. I. Während bei der Einw. von Chlor auf eine wss. 3%ig. Lsg. von Anilin bei gewöhnlicher Temp. nur ein zähes Prod. mit wenig symm. Trichloranilin entsteht, hauptsächlich aus Anilinschwarz u. einem Azophenin bestehend, wird in Ggw. eines inerten Lsgsm., beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, nur wenig gefärbt. Substanz u. wesentlich symm. Trichloranilin gebildet. Man leitet einen trockenen Chlorstrom verdünnt mit CO_2 in eine gekühlte, gut gerührte Lsg. von 10 g Anilin in 200 ccm trockenem CCl_4 . Nach beendeter HCl-Entw. saugt man ab u. trocknet das Prod. an der Luft. Weitere Reinigung durch Vakuumsublimation oder Dest. Ausbeute theoretisch. — Leitet man einen langsamen trockenen Chlorstrom durch 50 g mäßig siedendes Anilin, so färbt sich letzteres immer tiefer dunkelrot (Temp. bis zu 200°). Überschüssiges Anilin entfernt man nach beendeter Rk. mit heißer verd. HCl. Den unl. kryst. Rückstand extrahiert man mit CCl_4 , der wenig einer fluoreszierenden Substanz aufnimmt. Das unl. Indulin kryst. man aus verd. Methylalkohol um. Indigoblaues Pulver mit bronzefarbenem Schimmer, unl. in W., Ä., CS_2 , CCl_4 , jedoch l. in A., Aceton, Eg. u. Chlf. — Innerhalb 2—3 Stdn. läßt sich der Farbstoff mit Zinn u. Eg. unter Rückfluß reduzieren zur Leukobase. Mit rauchender HCl im geschlossenen Rohr bei 300° erhält man durch Hydrolyse eine grün-schwarze Substanz, die in verd. HCl mit braunroter Fluorescenz l. ist. Durch Hyposulfit Entfärbung dieser Lsg. unter B. von Anilin u. Diphenylamin. — Das Hydrochlorid wie auch die freie Farbbase färben Wolle u. gebeizte Baumwolle aus essigsäurem Bade sehr gleich-

mäßig (die Base in taubengrauen bis purpur Tönen; das Hydrochlorid grüngrau bis purpur). Die Affinität zu ungebeizter Baumwolle ist sehr gering. Die Ausfärbungen sind licht- u. waschecht, jedoch gegen Alkali empfindlich. Als Küpenfarbstoff nicht brauchbar.

Nach längerem Kochen eine Lsg. von 2 g *symm. Tribromanilin* u. 4 g *Anilin* in 150 ccm CCl₄ wird keine besondere Rk. wahrgenommen. Kocht man 5 g *symm. Tribromanilin* u. 15 g *Anilin* einige Tage unter Rückfluß u. leitet einen trockenen Strom HCl durch die Fl., so erhält man ein unl. blaues Indulin, das dem oben erwähnten in den Eigenschaften entspricht. Die *Bromierung von Anilin* (10 g) in CCl₄ (100 ccm) mit 12 ccm Brom in 100 ccm Tetrakohlenstoff bei der Siedetemp. führt zu einem Gemisch von *symm. Tribromanilin*, *p-Bromanilin*, seinem Hydrobromid u. *2,4-Dibromanilin*. — Wird *p-Chloranilin* 2 Stdn. in geschlossener Röhre bei 200—300° erhitzt, so erhält man eine grünblaue M., die dadurch entstanden ist, daß *p-Chloranilin* mit



sich selbst eine Kondensation eingegangen hat. — Zur Darst. eines Farbstoffs aus *p-Chloranilin* werden gleiche Mengen *p-Chloranilin* u. Anilinchlorhydrat miteinander geschmolzen. Unter Entw. von NH₃ tritt Farbwechsel von rot nach blau ein. Der aus Anilin erhaltene Indulinfarbstoff hat die Zus. C₁₈H₁₃N₃Cl, HCl, der aus *p-Chloranilin* erhaltene Farbstoff die Zus. C₃₆H₂₇N₆Cl₂, 2 HCl. Bei Erörterung der Konstitutionsmöglichkeiten werden den Farbstoffen die beiden Phenazinkerne I u. II zugrunde gelegt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T 355—60. 1926. Glasgow, Roy. Techn. Coll.) HORST.

E. Biochemie.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

J. Esdorn, *Frühtreiben mittels Blausäure*. Vf. berichtet über Verss. von GASSNER, nach denen HCN ein vorzügliches Mittel ist, Pflanzen zum Frühtreiben zu veranlassen. Die Wrkg. der HCN ist nicht an eine bestimmte Temp. gebunden; sie ist jedoch von ihr in dem Sinne abhängig, daß mit steigender Temp. die Konz. verringert werden muß. Dauer der Begasung 5 Min. bis 1 Stde. (Umschau 30. 1014—15. 1926.) TRÉNEL.

Jean Effront, *Über den Mechanismus des Absorption durch die pflanzlichen Gewebe*. (Vgl. S. 113.) Vf. erörtert die Theorie der Absorption u. berichtet über Verss. mit *Tabak*. Durch Behandlung mit angesäuertem W. u. nachfolgenden Waschen nahm die Absorptionskraft gegen Säuren u. Alkalien zu; sie war bei dem behandelten *Tabak* gegen beide gleich, während sie beim nicht behandelten gegen Alkalien größer war. Die Änderung ist demnach nicht auf chem. Einw., sondern auf eine Änderung des physikal. Zustandes zurückzuführen. Die Konstanz der Adsorption des gewaschenen *Tabaks* zeigt sich auch gegen Nicotin u. NH₄OH. (C. r. soc. de biologie 95. 874—78. 1926.) JUNG.

Nand Lal, *Carbolsäure als sterilisierendes Agens für bakterielles Antigen*. Es wird gezeigt, daß Carbolsäure allein in den üblichen Konz. (bis 0,5%) Bakterienantigenen mit Sicherheit zu sterilisieren vermag. Die erforderliche Zeit hängt von Konz. des Antigens, Konz. des C₆H₅OH u. der Art des Organismus, auf den eingewirkt werden soll, ab. (Indian Journ. Medical Research 13. 187—88. 1925. Kasauli, Central Res. Inst.) SPIEGEL.

Friedrich Hoder und **Kiyoshi Suzuki**, *Mutationserscheinungen durch Wirkung von Desinfizienten*. Durch Desinfizienten ($C_6H_5 \cdot OH$, $HgCl_2$, Chloramin) in Konz., die eben noch Wachstum zuließen, wurden bei Bakterien der Typhus-Coligruppe dieselben Änderungen des Bakterienplasmas herbeigeführt wie durch Spontanmutation u. Bakteriophagenwrkg. Es entstehen Formen, die als fest, halbfest u. überempfindlich bezeichnet werden, u. auch die antigenen Eigenschaften der Stämme werden oft in weitgehender Weise geändert. In der Regel entstehen bei jedem einzelnen Desinfiziens verschiedene Varianten, doch macht sich zuweilen eine gewisse Übereinstimmung bemerkbar, die auf gemeinsamen Angriffspunkten beruhen dürfte. Auch zwischen der Wrkg. eines Desinfiziens (Chloramin) u. der eines gewissen Bakteriophagen trat bzgl. der entstehenden Mutanten eine derartige Übereinstimmung auf. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, auf diesem Wege vergleichender Unterss. die Wirkungsweise einzelner Desinfizienten bzw. eine Analyse der Chemoreceptoren zu studieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 49. 361—81. 1926. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Lloyd Arnold und **Emil Weiss**, *Durch tryptische Verdauung bereiteter bakterieller eiweißfreier Bakteriophage*. Durch Verdauung mit Trypsin konnte ein Bakteriophage von den antigenen Eiweißstoffen befreit werden, ohne selbst geschädigt zu werden. Wurde ein solcher Phage Kaninchen injiziert, so steigert er ihre Widerstandsfähigkeit gegen eine letale Gabe der homologen Bakterien nicht. Die einzigen Antikörper, die bei Verwendung eines solchen Phagen als Antigen erzeugt werden, sind antilyt. oder neutralisierende. (Journ. Immunology 12. 393—99. 1926. Chicago, LOYOLA Univ. school of med.) SPIEGEL.

St. Zurukzoglu, *Beitrag zur Frage der antigenen Wirkung der Bakterienlipoiden (Typhuslipoid)*. Aus getrockneten Typhusbacillenkulturen, die für sich stark antigen wirkten, wurden Extrakte einerseits durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Ä., Bzl. u. Aceton, andererseits durch Behandlung mit A. Extrakte hergestellt u. auf verschiedenen Wegen auf Antigenwrkg. geprüft. Diese konnte nicht in nennenswertem Maße an Meerschweinchen nachgewiesen werden, am ehesten noch bei den Bzl.-Extrakten, wo aber auch die Agglutinationen sehr unvollkommen, feinflockig u. ohne jede der Serumverdünnung entsprechende Abstufung blieben. Vermischung mit fremdem Eiweiß (Schweineserum) änderte die Verhältnisse in keiner Richtung. Die Extraktionsrückstände reagierten dagegen wie das Ausgangsmaterial, nur die Behandlung mit absol. A. beraubte sie der Wirksamkeit durch direkte Schädigung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 49. 304—28. 1926. Bern, Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh.) SPIEGEL.

Robert D. Coghill, *Chemische Untersuchung an Bakterien*. XII. *Die Albuminoglobulinfraktion des Tuberkelbacillus*. Aus Tuberkelbazillen läßt sich durch K. Extraktion mit W. ein Eiweiß mit den Eigenschaften eines Albumins gewinnen. Kjeldahl N = 12,6%, davon kommt auf Humin 4,4%, Amid-N 9,0%, Phosphorwolframsäurefiltrat: Amino-N 39,8% u. Nichtamino-N 6,4%, Bas. Aminosäuren: Arginin 22,2%, Histidin 10,1%, Lysine 4,8%. Hoher Gehalt an bas. Aminosäuren. Ein Globulin ist, wenn überhaupt, nur in Spuren vorhanden. Der Eiweißkörper zeigt ausgesprochene Tuberkulinwrkg. (Journ. Biol. Chem. 70. 439—47. 1926. New Haven, Yale Univ.) MEIER.

Robert E. Coghill, *Chemische Untersuchung von Bakterien*. XIII. *Das alkalische Eiweiß des Tuberkelbacillus*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Nach Entfernung des Fettes u. der in W. l. Bestandteile läßt sich durch 8-tägige Behandlung mit 0,5% NaOH ein durch CH_3COOH fällbarer Eiweißkörper 10—20% der trockenen Bazillen gewinnen. Analyse: Kjeldahl-N 13,8%, davon Humin-N 2,5—3,4%, Amid-N 4,7—3,9%, Basische Aminosäuren: Arginin 17,3—17,8%, Histidin 5,2—4,2%, Lysin 7,0—7,5%. Phosphorwolframsäurefiltrat: Amino-N 57,6—62,6%, Nicht-Amino-N 4,7—1,0%, P_2O_5

0,9%, S. 0,65%. Dies Eiweiß hat keine Tuberkulinwrkg. (Journ. Biol. Chem. 70. 449—55. 1926.)

MEIER.

Hermann Hees und Caspar Tropp, *Vergärung substituierter Kohlehydrate durch Bakterien der Coli- und Lactis aerogenes-Gruppe*. Verschiedene Stämme der Gruppen *B. coli commune* (ESCHERICH) (I), *Bac. acidi lactici* (HÜPPE) (II) u. *B. lactis aerogenes* (ESCHERICH) (III) wurden auf Gärwrkg. bzgl. der bisher schon zur Differenzierung benutzten Zucker u. polyvalenten Alkohole, weiterhin aber von bisher nur wenig oder nicht geprüften Zuckerderiv. geprüft. Bzgl. der ersten ergab sich folgendes: Bzgl. *d-Glucose*, *d-Mannose*, *d-Fructose* u. *d-Galaktose* wurde die bekannte Vergärbarkeit durch alle Stämme bestätigt. Gleiches gilt für *l-Arabinose* u. *l-Xylose*, während *l-Rhamnose* von 2 Stämmen von I u. 1 Stamme von II nicht angegriffen wurde. *Lactose* u. *Maltose* wurden von allen Stämmen angegriffen, *Saccharose* nur von einem Teile. *Dulcit* vergoren die meisten Stämme von I, nur 2 von III, *d-Sorbit* fast alle, *d-Mannit* alle, *Adonit* einzelne aus den verschiedenen Gruppen. *Erythrit* scheint für alle Stämme von I unvergärb., *Glycerin* wird durch alle vergoren. *Inosit* wird durch alle Stämme von III vergoren.

Von den *Substitutionsprodd.* der Kohlenhydrate wurde salzsaures *Glucosamin* von allen Stämmen vergoren, wenn die bei der Sterilisation abgespaltene HCl neutralisiert wurde. *Tetraacetyl-d-fructose* u. *-glucose* verhinderten durch starke Abspaltung von Säure jedes Wachstum der Bakterien, *Acetobrom-* u. *Acetochlorglucose* sind noch stärker sauer. α - u. β -*Glucosepentaacetat*, swl. in W., wurden von keinem Stamme angegriffen, ebensowenig *Penta-* u. *Tetramethylglucosid*. Günstiger sind die einfachen Methylglykoside, wobei die β -Verbb. im allgemeinen leichter zerlegt werden als die α -Verbb., α -*Methylglucosid* durch alle Stämme von III, nur wenige von I, β -*Methylglucosid* durch dieselben Stämme sehr schnell, langsamer auch durch die meisten anderen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den *Methylgalaktosiden*, wo aber auch fast alle Stämme selbst durch die α -Verb. langsam zerlegt werden mit alleiniger Ausnahme des auch gegen die β -Verb. widerstandsfähigen Krälschen Stammes von II. β -*Methylfructosid* widerstand dagegen allen Stämmen. α -*Methylarabinosid* wird nur bei Einhaltung bestimmter Bedingungen (20%ig. Lsg., pH genau = 7) zerlegt von allen Stämmen von III, nur einem von I. Am wertvollsten für differentialdiagnost. Zwecke erwiesen sich S-Derivv.: *Benzylthioglucosid* u. *Glucoseäthylmercaptol* wurden nur durch die Stämme von III zerlegt. — Als geeignetster Nährboden für diese Verss. erwies sich derjenige von LEVINE. Es werden 10 g Pepton, 2 g K_2HPO_4 u. 15 g Agar mit 1000 ccm dest. W. bis zur Lsg. gekocht, vor dem Plattengießen auf 100 ccm 5 ccm sterile 20%ig. Lactoselsg., 2 ccm 20%ig. wss. Eosinlg. u. 2 ccm 20%ig. wss. Methylenblaulsg. zugefügt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 100. 273—84. 1 Tafel. 1926. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.)

SPIEGEL.

E₅. Tierphysiologie,

John Missenden, *Kommerzialisierung der Hormone*. Zusammenfassende Abhandlung über die Methoden zur Isolierung von *Insulin* u. *Thyroxin* u. über die Eigenschaften von *Insulin*, *Thyroxin* u. *Adrenalin*. (Chem. News 133. 113—15. 1926.) JOS.

W. Howard Barber, *Beobachtungen über die Wirkung von Jodverabreichung bei Hunden nach halbseitiger Thyreoidektomie und einpoliger Unterbindung*. Tägliche (5—38 Tage) Zufuhr (per os oder subcutan) von 10 ccm 10% NaJ -Lsg. verhindert das Auftreten einer Hyperplasie im zurückgebliebenen Teil. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 167—69. 1925; Ber. ges. Physiol. 36. 859. 1926. New York, univ. Dep. of exp. surg. Ref. ROMEIS.)

OPPENHEIMER.

S. di Frisco, *Über die fettspaltende und fettaufbauende Wirkung von Extrakten aus getrocknetem Pankreas*. Bei Wärmeeinw. ändert sich die fettspaltende u. -aufbauende Fähigkeit des Pankreas gleichsinnig. Beide sind bei 135° zerstört. Feuchte

Wärme zerstört schon bei 84°. (Boll. d. soc. di biol. sperim. 1. 127—28; Ber. ges. Physiol. 36. 881—82. 1926. Palermo, univ. Istit. di fisiol. Ref. SCHMITZ.) OPPENH.

Carl F. Cori und Gerty T. Cori, *Das Schicksal des Zuckers im Tierkörper*. II. *Die Beziehung zwischen Zuckeroxydation und Glykogenbildung in normalen und mit Insulin behandelten Ratten während der Aufnahme von Glucose*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 66. 691; C. 1926. I. 2597.) Bei gleicher Menge aufgenommenener Menge Glucose werden in n. u. Insulin behandelten Tieren 90% als oxydiert u. zu Glykogen umgewandelt ermittelt, das Verhältnis gebildetes Glykogen: oxydierte Glucose ist für n. Tiere 1,38, für Insulintiere 0,87, d. h. bei den letzten wird ein größerer Teil oxydiert. Das Leberglykogen ist in diesem Fall kleiner, während in den Muskeln dieselbe Menge wie bei n. Tieren vorhanden ist. (Journ. Biol. Chem. 70. 557—75. Buffalo State Institute for the Study of Malignant Disease.) MEIER.

Carl F. Cori, *Das Schicksal des Zuckers im Tierkörper*. III. *Das Ausmaß der Glykogenbildung in der Leber normaler und mit Insulin behandelter Ratten während der Aufnahme von Glucose, Fructose und Galaktose*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die in der Leber gebildete Glykogenmenge ist bei Fructose u. Glucoseaufnahme aus dem Darm gleich groß, bei Glucose wird 17%, bei Fructose 39% des resorbierten Zuckers in der Leber zurückgehalten. Bei Galaktose ist nur geringe Glykogenvermehrung. Bei gleichzeitiger Gabe von Insulin ist die Glykogenbildung aus Glucose u. Fructose herabgesetzt auf $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{10}$ des Wertes ohne Insulin. (Journ. Biol. Chem. 70. 577—85. 1926.) MEIER.

E. Reggiani, *Einfluß der Einverleibung von Schilddrüsen auf das Wachstum des Hühchens*. 6 g frische Schilddrüse pro Tag u. Tier erwies sich als tox. Kleinere Dosen führten zu Wachstumsverzögerung, bei dem weiblichen auch zu Anomalien in der Entw. des Federkleids. (Riv. di biol. 7. 688—93; Ber. ges. Physiol. 36. 858. 1926. Pisa, Istit. di med. veterin. Ref. HARTMANN.) OPPENHEIMER.

Alfred Rainer, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedenartiger Schilddrüsenpräparate*. Es wurden eine Reihe (8) Schilddrüsenpräparate auf ihre Wirksamkeit im Meerschweinchenvers. geprüft. Dabei zeigte sich, daß die Albino-meerschweinchen für die Auswertung nicht geeignet sind u. an relativ geringen Dosen zugrunde gehen. Es zeigte sich ferner, daß verschiedene Fabrikpräparate verschieden wirksam sein können u. selbst, wenn sie gleich wirken, in den fertigen Tabletten zum Teil auf frische, zum Teil auf trockne Drüsensubstanz berechnet werden. Zudem versuchen in neuester Zeit Fabriken durch verschiedene Zusätze die Wirksamkeit des Thyreodins zu beeinflussen. Hiergegen erhebt Vf. Einspruch, er fordert, daß die Hersteller der Schilddrüsenpräparate nach einfachen, im klin. Gebrauch bewährten Methoden arbeiten u. nicht durch verschiedene Zusätze die Kontrolle der Wirksamkeit erschweren. (Klin. Wchschr. 5. 2306—07. 1926. Wien, Univ.) FRANK.

Edwin A. Riesenfeld, Isidore Handelman und Anton R. Rose, *Der anorganische Phosphor im Neugeborenenblut. Die jahreszeitlichen Schwankungen des Blut-P und seine Beziehungen zur Rachitis*. Über 1400 Phosphatbestst. bei Weißen u. Negern im mütterlichen u. Neugeborenenblut. Leichte Schwankungen mit den Jahreszeiten u. einem Minimum im Frühjahr wurden festgestellt, außerdem zeigte sich ein bemerkenswerter Parallelismus zur Kurve der relativen Feuchtigkeit. (Americ. Journ. of Dis. of Childr. 30. 646—58. 1925; Ber. ges. Physiol. 36. 839. 1926. Ref. GYÖRGY.) OPP.

H. W. Acton und R. N. Chopra, *Die Konzentration von Chinin im Kreislaufblut*. Die Resorption des Chinins aus dem Darmkanal hängt von physikal. Bedingungen ab. Sie nimmt zu, wenn Überschuß von OH' an der Oberfläche der Zellmembran herrscht, u. ab, wenn H' vorwiegen. (Indian Journ. Medical Research 13. 197—204. 1925. Calcutta, School of Tropical Med. and Hyg.) SPIEGEL.

T. Hermann und A. Sachs, *Über die Wirkungsweise des Phlorhizins*. Die Erscheinung, daß nach Phlorhizininjektion die Blutzuckerwerte sinken, obwohl keine

Glykosurie eintritt, wie auch die Unabhängigkeit der ausgeschiedenen Zuckermenge von der Stärke der Blutzuckersenkung deuten darauf hin, daß auch dann, wenn nach Phlorhizin kein Zucker ausgeschieden wird, die Senkung des Blutzuckers nicht durch Vermittlung der Niere bedingt sein dürfte. (Wien. klin. Wchschr. 39. 1414—18. 1926. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

L. Löhner, *Hat das Höhenklima Einfluß auf das Glucosebindungsvermögen der Erythrocyten?* Die Glucosebindung der roten Blutkörperchen ist auf gleiche Zellenzahl bezogen im Blute von Davoser Einwohnern nicht größer als im Tieflande. Kanincherythrocythen bleiben auch bei längerem Aufenthalt des Kaninchens in luftverdünntem Raum = 6600 m Höhe unfähig, Glucose zu binden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 214. 552—60. 1926. Davos, Inst. f. Hochgebirgsforsch.) MEIER.

L. Löhner, *Über Glucosebindung und Glucoseschwund durch Leukocyten und Eiter.* Leukocyten (aus Pferdeblut oder Empyemeiter) binden Glucose, so daß in der Aufschwemmungsl. eine Glucoseverminderung festzustellen ist. Das Glucosebindungsvermögen der Leukocyten verlangt Berücksichtigung des Leukocytengehalts bei einschlägigen Verss. Versetzt man Eiterfiltrate, die nach dem Enteiweißungsverf. von RONA-MICHAELIS gewonnen wurden, mit bekannten Glucosemengen, so findet man geringere Mengen wieder (Methode BERTRAND), als man zugesetzt hat. Damit ist das Fehlen von Glucose in Eiter erklärt, der nach obigem Verf. enteiweißt wurde. Es wird angenommen, daß im Eiter (Zwischenfl.) Stoffe enthalten sind, die ins Filtrat übergehen u. den Zucker in eine Form verwandeln, in der er durch Red.-Proben nicht mehr nachgewiesen werden kann. (Aldehydgruppenverdeckung, Komplexverbb.) Die Stoffe sind durch längeres Stehen, oder Kochen in ihrer den Zucker verdeckenden Wrkg. nicht zu beeinflussen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 214. 561—70. 1926. Davos, Inst. f. Hochgebirgsphysiol.) OPPENHEIMER.

René Fabre, *Untersuchung der Hämolyse durch Digitonin, Chinin und durch Hypotonie. Vergleich der erhaltenen Resultate.* In genügend verd. Lsg. von Digitonin lassen sich bedeutende Zeitunterschiede in der Hämolyse von Kaninchen-, Meer-schweinchen- u. Hundebutkörperchen beobachten. Diese sind bedingt durch deren Cholesteringehalt. War der vergleichende Cholesteringehalt der 3 Blutkörperchenarten 0,16:0,24:0,38%, so war bei einer Konz. von 1,5 mg Digitonin/100 ccm die Zeit der Hämolyse 10:35:120 Min. Mit den cholesterinreichsten Hundebutkörperchen wurde das Fortschreiten der Hämolyse in der Abhängigkeit von Zeit u. opt. Dichte graph. dargestellt. Gleichzeitig entsteht ein Nd., dem mit sd. Toluol Cholesterin entzogen werden kann. Die Kurve zeigt, wie auch im Falle des bas. Chininchlorhydrats erst nach längerer Zeit (80 bzw. 30 Min.) ein stärkeres Ansteigen. Mit Chininchlorhydrat wurde in vitro die Verteilung des Alkaloids auf Blutkörperchen u. Serum geprüft. Der Koeffizient betrug (50 ccm Citrathundeblut + 0,30 g Chininchlorhydrat nach 20 Min. zentrifugiert) 2,77. Auch in vivo war selektive Fixierung des Chinins auf Blutkörperchen zu beobachten, Koeffizient 1,75. — Die bei 10—12° in 12 Std. aufgenommene Kurve der Hämolyse roter Hundebutkörperchen durch ein auf 63% verd. isoton. Serum war eine gerade Linie von schwacher Neigung, welche letztere sich gegen Ende noch mehr verflachte. Bei stärkerer Verd. erfolgt die Hydrolyse schneller. Im Gegensatz zu ihrem Verh. gegen Digitonin oder der photosensibilisierenden Wrkg. des Hämato-porphyrins sind die Kaninchenbutkörperchen gegen Hypotonie auffallend beständig. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 385—90. 1926.) HARMS.

Gottfried Schretter, *Der spezifische Brechungszuwachs des Gesamteiweißes im Blutserum.* Der spezif. Brechungszuwachs des Gesamteiweißes bei 9 Kranken betrug im Durchschnitt 0,00 202, Maximalwert 0,00 211, Minimalwert 0,00 196. Vergleich dieser Befunde mit den Werten anderer Autoren. Method. Kritik. (Biochem. Ztschr. 177. 335—48. 1926. Innsbruck, Med. Klinik.) MEIER.

Gottfried Schretter, *Die spezifische Brechungszuwachs von Serumalbumin und Serunglobulin*. Die Größe der method. bedingten Fehler werden genau ermittelt u. besprochen. Bei Berücksichtigung dieser bleiben Unterschiede der Refraktion von Albumin u. Globulin bestehen, die als reell anzusehen sind. Im gleichen Serum war immer deutlicher Unterschied zwischen Albumin u. Globulinbrechung, doch lag bei verschiedenen Seren die Globulinrefraktion unter dem Albuminwert anderer Seren. Zusammenstellung der eigenen Werte mit denen anderer Autoren. (Biochem. Ztschr. 177. 349—74. 1926.)

MEIER.

Preston Kyes und **E. R. Strauser**, *Heparinhemmung des anaphylaktischen Shocks*. Vff. halten die B. von Fibrinaggregaten für ursächlich beteiligt an vielen Symptomen des Shocks. Heparin, das die Fibrinbdg. hemmt, schaltet in der Tat die anaphylakt. Rkk. in hohem Grade aus. (Journ. Immunology 12. 419—22. 1926. Univ. of Chicago.)

SPIEGEL.

Wohlrath, *Solarsonwirkung bei Phosphaturie*. Die Ausführungen bzgl. des Solarsons betreffen wesentlich die Art, wie es gegeben u. wie seine Wrkg. vom Arzt kontrolliert werden soll. Es ist am Platze bei Neurasthenikern, Chlorotikern, Anämikern, wo häufig Phosphaturie beobachtet wird u. mit dem Aufhören des Hauptübels schwindet. Von anderen in dem Aufsatz enthaltenen Mitteilungen ist die Beobachtung zu erwähnen, daß in einigen Fällen Phosphaturie bei Verfütterung von großen Mengen Kalk (als *Kalzian*) schwand. (Therapie d. Gegenwart 67. 540—43. 1926. Berlin.) SP.

P. György, *Untersuchungen über Lipotide und Lipoidwirkungen bei Kindern*. In den ersten Lebenswochen steigt Serumcholesterin u. Lecithin an. Der Quotient $\frac{\text{Cholesterin}}{\text{Lecithin}}$ bleibt aber unverändert. Im mütterlichen Serum finden sich die höchsten

Werte für den Lipoidquotienten. Hinweis auf Beziehungen zwischen Lipoidquotienten u. Senkungsphänomen, Anthrako- u. Trypanocidie. Im Fieber besteht Hypocholesterinämie u. Hypolecithinämie. Erhöhte Werte im Serum ließen sich auch durch längere Perioden der Cholesterin- oder Lecithinzufuhr nicht erzielen. (Jbch. f. Kindhlk. 112. 3 F. 62. 283—97; Ber. ges. Physiol. 36. 812. 1926. Heidelberg, Univ., Kinderklin. Ref. GYÖRGY.)

OPPENHEIMER.

Harry G. Miller, *Kalium in tierischer Ernährung*. IV. *Kaliumbedürfnis für normales Wachstum und Erhaltung*. (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 67. 71; C. 1926. II. 1063.) Der tägliche Bedarf an K ist für die männliche Ratte ca. 15 mg, für die weibliche 8 mg in der Wachstumsperiode, 2,0 mg für die erwachsene. Dieser Bedarf wird weitaus durch die Nahrung gedeckt. Durch dauernde Entziehung des größten Teils des K wird eine Schädigung gesetzt, die durch Zufuhr von K nicht ohne weiteres geheilt wird. (Journ. Biol. Chem. 70. 587—91. 1926. Corvallis, Oregon Experiment. Station.)

MEIER.

Ragnar Berg, *Die Verteilung des Roggens in der menschlichen Ernährung*. Entgegen RUBNER hält Vf. als Rückgrat der Volksernährung das Vollkornbrot für das billigere u. das beste. Die Befunde RUBNERS über Ausnutzung der Kleie durch Tiere sind fehlerhaft, weil derselbe Erhaltung des Körpers u. Erhaltung des Mastergebnisses verwechselt hat. (Volksernährung 1. 409—12. 1926. Weißer Hirsch bei Dresden.) Gp.

P. Reyher, *Über den Einfluß ultravioletter Strahlen auf den C-Vitamingehalt der Kuhmilch*. Nach gemeinschaftlichen Untersuchungen mit **B. Meller**. Durch die Ultraviolettbestrahlung der Kuhmilch, wie sie heute zur Behandlung der Rachitis empfohlen wird, wird nicht nur eine ausgesprochene Geruchs- u. Geschmacksverschlechterung der Milch herbeigeführt, sondern auch eine völlige Zerstörung des ursprünglich vorhandenen Gehaltes der Kuhmilch an antiskorbut. Kräften. Beide Wrkgg. sind auf die bei offener Bestrahlung der Kuhmilch unvermeidlich sich ergebende Ozonbildung zurückzuführen. Auch das hypothet. spezif. antirachit. fettlösliche Vitamin A, dessen Empfindlichkeit gegen oxydative Einflüsse allgemein angenommen wird, müßte bei

Bestrahlung in offener Schale, anstatt aktiviert zu werden, durch Oxydation völlig vernichtet werden. Die These, daß die Rachitis eine Lichtmangelkrankheit sei u. demgemäß durch Ultraviolettbestrahlung allein, unabhängig von jeder Ernährungstherapie, geheilt werden könne, darf nicht als feststehende Tatsache gelten. Vf. hält die Überprüfung der Frage, ob die Rachitis nicht mehr als bisher üblich als eine Ernährungsstörung aufzufassen u. demnach in erster Linie durch eine Ernährungstherapie zu heilen ist, bei der die Bestrahlungstherapie mehr unterstützenden Charakter hat, für notwendig. (Klin. Wchschr. 5. 2341—47. 1926. Berlin-Weißensee, Säuglingskrankenl.) FRANK.

L. F. Meyer, *Die Altersdisposition zu Avitaminosen*. Zu den Avitaminosen kann man heute mit Bestimmtheit Erkrankungen an kindlichem Skorbut, an Hornhauterweichung (Keratomalacie) u. an Rachitis zählen. Der Skorbut tritt nicht vor dem 4. Lebensmonat des Kindes auf, am häufigsten im 5.—8. Die Keratomalacie scheint dagegen einer zeitlichen Bedingung nicht unterworfen zu sein, sie wird sowohl beim Säugling wie auch beim Kleinkind beobachtet. Die größte Häufung der Rachitis ist am Ende des 1. Lebensjahres zu erwarten, besonders bei den Kindern, die das 2. Lebenshalbjahr in der Winterszeit erleben. Nach dem 1. Lebensjahr sind nur wenig frische Erkrankungen an Rachitis zu erwarten, die vom 3. Lebensjahre ab kaum noch vorkommt. In seltenen Fällen kann es in der Pubertätszeit noch einmal zu einer floriden Rachitis kommen. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 2070—72. 1926. Berlin, Waisenhaus u. Kinderasyl.) FRANK.

Margery Maughan, *Der Einfluß von Fett auf die tryptische Verdauung von Eiweiß in vitro*. Eieralbumin, welches zunächst für 24 Stdn. bei 37° u. $pH = 1,7$ einer pept. Verdauung unterworfen war, wurde bei $pH = 8$ in Ggw. von Olivenöl mit Trypsin (Handelspräparat) behandelt; der Verlauf der Rk. wurde durch Formoltitration verfolgt. Bringt man Kontrollvers. u. Ölemulsion vor Beginn des Vers. auf $pH = 8,0$, so wird eine geringe, auch bei langdauernder Einw. 10% nicht übersteigende Beschleunigung der Wrkg. beobachtet. Dieser Effekt wird möglicherweise dadurch vorgetäuscht, daß die während der Trypsinwrkg. erfolgende pH -Änderung bei dem Kontrollvers. ohne Öl größer ist als beim Vers. mit Öl. Bringt man das Reaktionsgemisch auf $pH = 8,0$ u. fügt dann nochmals die gleiche Menge Alkali hinzu, so wird keine Wrkg. des Öles beobachtet. (Biochemical Journ. 20. 1046—51. 1926. Chelsea, Lister Inst.) HESSE.

A. Ozorio de Almeida, *Beitrag zum Studium zwischen Höhe des Stoffwechsels und Funktionsfähigkeit des Nervensystems. Wirkung der Schilddrüse und von Strychnin; Temperaturkoeffizient des nervösen Stoffwechsels*. Der respirator. Gaswechsel einer Gehirnsubstanzemulsion wurde durch Schilddrüsenzusatz erhöht, durch Strychnin verringert. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 23. 737—43. 1925; Ber. ges. Physiol. 36. 816. 1926. Ref. VAN DER FEEN JR.) OPPENHEIMER.

Gottfried Holler und Josef Blösch, *Über Abweichungen des Chlorstoffwechsels bei Sekretionsstörungen des Magens*. Übersichtsreferat. 1. Teil. (Wien. klin. Wchschr. 39. 1441—44, 1485—88. 1926. Wien, Univ.) FRANK.

S. Batschwarowa, *Untersuchungen über die Beeinflussung der Pigmentwanderung in der Froschnetzhaut durch lokale Anwendung von Adrenalin und Zeozon*. Adrenalin schädigt bei Installation die Hornhautzellen nicht, es ruft neben der bekannten Mydriasis eine Zustandsänderung des Pigmentepithels wie des Sinnesepithels hervor, der auch bei einfacher Belichtung auftritt u. sich im histolog. Bild festhalten läßt. Das Lichtschutzmittel Zeozon (Äsculinpräparat) macht keine Mydriasis, während Zeofilm I u. II (eine Kombination von Adrenalin u. Aqua zeozoni, empfohlen gegen Ophthalmia electrica beim Filmen) zu Mydriasis führt. Die Pigmentstellung lassen Zeozon u. Zeofilm unbeeinflusst. (Verss. am Froschaugen.) (v. GRAEFES Arch. f. Ophth. 116.

622—37; Ber. ges. Physiol. **36**. 864—65. 1926. Frankfurt a. M., Univ.-Augenklin. Ref. BECHER.) OPPENHEIMER.

J. Mehes und **H. Molitor**, *Die Aufhebung der Hypophysin- und Coffeinwirkung durch Stichverletzung der Thalamusgegend*. Verss. an Kaninchen. Die isolierte Stichverletzung u. Verschorfung bestimmter medialer Anteile der linken Regio thalamica u. hypothalamica lassen eine Änderung der Wasserdiurese nach Darreichung von *Hypophysenextrakten* einerseits u. von *Purinderivv.* andererseits nicht mehr in Erscheinung treten. Der von MOLITOR u. PICK angenommene zentrale Angriffspunkt der Diuresewrkg. der Hypophysenextrakte u. Purinderivv. erhält dadurch eine weitere Stütze. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 1448—49. 1926. Wien, Univ.) FRANK.

Roger Glénard, *Die katalytischen Kräfte der Mineralwässer. Ihr Reichtum an Metallen*. Zusammenfassender Bericht über frühere eigene u. fremde Arbeiten mit umfangreicher Literaturangabe. Die katalyt. Wrkg. der Wässer beruht darauf, daß sie im frischen Zustand H_2O_2 zers. können, u. zwar ist diese Eigenschaft dem Gehalt an Fe annähernd proportional. Fügt man zu diesen Lsgg. einen Stoff hinzu, welcher durch O_2 leicht oxydiert wird (Phenolphthalein, Salicylaldehyd usw.) u. dabei eine Färbung gibt, so gibt diese letztere ein Maß für die katalyt. Wrkg. des W. Vf. glaubt außerdem, daß verschiedenen Metallen, welche sich nur in geringen Mengen im W. finden (Ge, Bi, Co, Cr, Sn, Ga, Be, Mo usw.) häufig eine spezif. therapeut. Wrkg. zukommt. (La Presse Médicale **1914**. 19 Seiten. Sep.) ENSZLIN.

Roger Glénard und **Z. Gruzewska**, *Die H-Ionenkonzentration der Wässer von Vichy*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wässer von Vichy, welche zu den alkal. Säuerlingen gehören, haben eine p_H , welche beim Austreten aus der Erde zwischen 6,6 u. 7,2 schwankt. Beim Stehen unter Luftabschluß bleibt dieselbe erhalten. In engen Röhren u. unter einer Paraffinschicht ändert sie sich nur sehr langsam, während sie beim Stehen an der Luft mit einer größeren Oberfläche rasch Werte bis 8,2 annimmt. Es zeigt sich nun, daß die Wässer, die die höchste Ausflußtemp. besitzen, auch die höhere p_H haben u. beim Abkühlen im geschlossenen Gefäß dieselbe auch behalten. Besprechung des Zusammenhangs der p_H mit der therapeut. Wrkg. der Wässer. (Communication a la société d'hydrologie et de climatologie médicales Paris **1925**. 15 Seiten. Sep.) ENSZ.

Roger Glénard, *Die alkalischen Wässer*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. schlägt vor, die Mineralwässer nach ihrer p_H in alkal. u. saure einzuteilen, u. zwar müßte dieselbe an einen CO_2 -freien W. gemessen werden. Es werden noch die therapeut. wirksamen Stoffe in dem W. besprochen. (Communication a la soc. d'hydrologie et de climatologie médicales Paris **1926**. 15 Seiten. Sep.) ENSZLIN.

Roger Glénard, *Die Leber und das Gleichgewicht sauer-basisch*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Leber hat im menschlichen Organismus die Aufgabe, das Gleichgewicht sauerbas. zu regulieren. (Bulletin de la Soc. de Thérapeutique **1926**. Nr. 3. 7 Seiten. Sep.) ENSZLIN.

L. Fresenius und **K. Harpuder**, *Über die Wirkung der Mineralquellen. Untersuchungen über die physikalische Chemie und Physiologie komplizierter Salzlösungen*. Unterss. am Wiesbadener Thermalwasser. (Klin. Wchschr. **5**. 2304. 1926. Wiesbaden.) FRANK.

Ludwig Fresenius, *Über die katalytischen Wirkungen der Mineralquellen, insbesondere des Wiesbadener Kochbrunnens*. Die Verss. des Vf. führten zu dem Ergebnis, daß der Wiesbadener Kochbrunnen bestimmte katalyt. Wrkgg. ausübt. Es ist nicht notwendig, zur Erklärung dieser Wrkgg. besondere Kräfte der tieferen Erdschichten anzunehmen, sie lassen sich vielmehr zurückführen auf das Vorhandensein von Ferro- u. Manganionen neben Dicarbonationen bei einer ganz bestimmten $[H^+]$. Das Zusammentreffen der verschiedenen, für die beobachteten Wrkgg. notwendigen Faktoren ist eine charakter. Eigenschaft eines natürlichen Mineralbrunnens. Im Laboratorium lassen sich ähnliche Verhältnisse nur bei sorgfältiger Einhaltung aller in

Betracht kommenden Bedingungen reproduzieren. Ein einfaches Auflösen von Salzen, ohne Beobachtung des p_H der Lsg. u. ohne genaue Dosierung der freien CO_2 genügt hierzu nicht. (Klin. Wechschr. 5. 2304—05. 1926. Wiesbaden, Laboratorium FRESSENIUS.) FRANK.

Karl Harpuder, *Über die Wirkung der Mineralquellen. Über das biologische Verhalten des Wiesbadener Thermalwassers.* Vf. konnte feststellen, daß die biolog. Salzwrkkg. des Wiesbadener Thermalwassers sich vielfach von denen einer physiolog. Salzlg. unterscheiden. Weitere Verss. sind jedoch noch erforderlich. (Klin. Wechschr. 5. 2305—06. 1926. Wiesbaden.) FRANK.

Kurt Dresel, *Über die Wirkung der arsenigen Säure auf Atmung und Gärung.* Arsenige Säure hemmt nach WARBURG ebenso wie HCN , H_2S u. CO schon in kleinen Konz. die Zellatmung. Abweichend von diesen permeiert sie nur langsam in lebende Zellen, indem sie z. B. in $0,5 \cdot 10^{-4}$ -m. Konz. die Atmung von Vogelblutzellen bei intakter Plasmahaut um 90%, bei zerstörter (durch Gefrieren u. Wiederauftauen) um 40% hemmt. Die Atmung von Rattengewebsschnitten (Leber, Hoden, Niere) wird durch 10^{-3} -m. As_2O_3 sofort stark geschädigt, die anaerobe Glykolyse schwächer. Bei Jensen-sarkomen ist die Atmungshemmung durch 10^{-3} -m. As_2O_3 schon nach 30 Min. vollkommen, die Gärung noch unbeeinflusst, die erst nach 3-std. Einw. um 50% gehemmt ist. Ebenfalls wird der Stoffwechsel der Hefe gehemmt; jedoch lassen sich hier Atmung u. Gärung nicht trennen. (Biochem. Ztschr. 178. 70—74. 1926. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

L. Németh, *Vitalfärbung und Elektropie.* Im Anschluß an die von KARCZAG in zahlreichen Arbeiten entwickelten Vorstellungen über die Rolle der elektrostat. Ladungen für das Verh. von *Triphenylmethanfarbstoffen* wurde die Ausscheidungsgeschwindigkeit von *Fuchsin S*, *Lichtgrün* u. *Wasserblau* studiert. Die Farbstoffe erscheinen in der genannten Reihenfolge im Harn, wenn nierengesunden Menschen eingespritzt. Ihre *Carbinole* treten grundsätzlich früher auf, u. zwar deshalb, weil die Carbinole im Moment ihrer Umwandlung in kleinere Aggregate zerfallen u. damit schneller aus der Blutbahn verschwinden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 52. 715—22. 1926. Budapest, III. med. Univ. Klin.) OPPENHEIMER.

Carl F. Cori, *Die Resorptionsgeschwindigkeit einer Mischung von Glucose und Galaktose.* Bei gleichzeitiger Zufuhr der beiden Zucker tritt eine gegenseitige Hemmung der Resorption ein. Beide werden langsamer resorbiert, als wenn jeder für sich resorbiert werden müßte. Die Gesamtmenge, die resorbiert wird, alles auf Glucose z. B. umgerechnet, bleibt die gleiche als wenn nur Glucose vorhanden wäre. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 290—91; Ber. ges. Physiol. 36. 820. 1926. Buffalo, State inst. f. the study of malign dis. Ref. LESSER.) OPPENHEIMER.

G. Noah, *Über den Einfluß des Nicotins auf den Verdauungsapparat.* Ergebnisabhandlung. (Arch. f. Verdauungskrankh. 37. 319—35; Ber. ges. Physiol. 36. 822. 1926. Berlin, I. inn. Abt. Rud. Virchow Krks. Ref. KRZYWANEK.) OPP.

Hans Januschke, *Jod, ein Sedativmittel und Reizkörper zugleich.* Klin. Bericht. (Wien. med. Wechschr. 76. 1498—1501. 1926. Wien.) FRANK.

J. P. Arland, *Mitteilung über die durch intraarterielle Injektion von Apohesin erzeugte Anästhesie.* Nach Injektion von 20 ccm 20%ig. Lsg. von Apohesin mit Adrenalinhydrochlorid (15 Minims 1:1000) in die Armarterie ergab sich für $2\frac{1}{4}$ Stde. tiefe u. vollkommene Gefühllosigkeit des Unterarms von den Fingerspitzen bis $\frac{1}{4}$ Zoll vom Ansatz des Ellbogengelenks mit motor. wie mit sensor. Lähmung ohne Shockerscheinungen oder sonstige üble Wrkg. während oder nach der Anästhesie. (Indian Journ. Medical Research 13. 95—96. 1925. Kirkee, Indian Station Hosp.) SPIEGEL.

A. Langelüddeke, *Phytin als Appetitanregungs- und Kräftigungsmittel in der Nervenheilkunde.* Vf. empfiehlt das Roborans *Phytin* (Herst. CIBA, Berlin) als wertvolles Hilfsmittel bei der Behandlung von Appetitlosigkeit bei Depressionszuständen

u. anderen psych. Erkrankungen. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 2123—24. 1926. Hamburg, Univ.) FRANK.

Hermann Lewinsky, *Das Silberkrystalloid Transargan*. Transargan ist ein Thio-sulfatalkömmeling von der Formel $Ag_2S_6O_9Na_4 \cdot 2H_2O$ mit einem Ag-Gehalt von etwa 32%. Es wird von ZELTNER als ein Krystalloid bezeichnet, welches das Ag nicht als Ion, sondern komplex gebunden enthält. Mi Eiweiß u. NaCl geht es keine Umsetzung ein, es ist in Lsg. haltbar, farblos u. ungiftig. Transargan bewährte sich als Antigonorrhoeicum in der Männer-, Frauen- u. Kinderpraxis gleich gut, es hat ausgesprochene Tiefenwrkg. u. beschmutzt nicht die Wäsche u. Haut. (Klin. Wchschr. 5. 2212—14. 1926. Berlin-Neukölln, Städt. Krankenh.) FRANK.

Otto Steim, *Die Verwendung von Kalium permanganicum in stark konzentrierter Lösung*. Mit stark konz. Lsgg. von $KMnO_4$ (10:160) erzielte Vf. ausgezeichnete Erfolge bei Behandlung von überlichenden, tiefen Wunden, Erysipel u. dgl. Auftragung mit einem Tampon u. Vorsicht vor Berührung mit der Wäsche. (Münch. med. Wchschr. 73. 2123. 1926. Schwäb. Gmünd, Margaritenheim.) FRANK.

Alfred Trawinski und **S. Edelmann**, *Etronal*. Etronal ist eine Additionsverb. aus im Kern alkylierten Phenolen mit Trichloräthanol. Das Präparat wurde in Gelatine-kapseln mit Ricinusöl gemischt an Schafe u. an Rindvieh gegeben, die stark ausgeprägte klin. Leberegelerscheinungen mit allgemeiner Kachexie zeigten. Es konnte eine wesentliche Besserung, die auf Beseitigung der Parasiten u. der von diesen abgesonderten Giftstoffe zurückzuführen ist, beobachtet werden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 34. 852—53. 1926. Lwow [Polen], Tierärztl. Hochsch.) FRANK.

W. Roehl, *Die Wirkung des Plasmochins auf die Vogelmalaria*. Vf. benutzt bei der Behandlung der Vogelmalaria die Schlundsonde, um die Lsgg. der Arzneistoffe den Vögeln einzuspritzen. Er stellt durch zahlreiche Verss. die Wrkg. des Chinins fest u. vergleicht diese dann in weiteren Verss. mit der Wirksamkeit des Plasmochins. Das salzsaure Salz des Plasmochins ergibt noch eine Verzögerung des Auftretens der Parasiten im Blute, wenn man vom Tage der Infektion ab an 6 Tagen hintereinander den Vögeln eine Lsg. 1:50000 einspritzt. Das Plasmochin wirkt danach etwa 60-mal so stark wie das Chinin. Die Wrkg. des Plasmochins reicht von der Verdünnung 1:1500 bis 1:50000, also beträgt die Wirkungsbreite etwa 1:30, beim Chinin jedoch nur 1:4. Bei Impfungen mit stärkeren Plasmochinlsgg. als 1:50000 treten die Parasiten häufig nicht auf; das Blut dieser anscheinend nicht erkrankten Vögel infiziert jedoch n. Vögel. Bei bereits manifester Infektion wirkt das Plasmochin in größeren Dosen so, daß nur noch kleine Parasitenformen zurückbleiben u. zwar in Form eines kleinen Ringes mit Chromatin u. Pigment. Eine gänzliche Befreiung von Parasiten tritt durch Plasmochinbehandlung nicht ein. Das Plasmochin steigert nicht die Abwehrfähigkeiten des Körpers, sondern wirkt direkt auf die Parasiten. Beim Plasmochin hat sich zum ersten Male ein Alkaloid gefunden, das bei der Vogelmalaria ebenso wirksam ist wie bei der Menschenmalaria. (Naturwissenschaften 14. 1156—59. 1926. Elberfeld.) JOSEPHY.

F. Sioli, *Prüfung des Plasmochins bei der Impfmalaria der Paralytiker*. Vf. teilt die Ergebnisse der Prüfung des Plasmochins bei der Impfmalaria der Paralytiker mit. Die Verträglichkeitsgrenze liegt bei $3 \times 0,05$ tägl. Bei Verringerung der Dosis wurde festgestellt, daß bei $1 \times 0,0125$ tägl. die Malariaerscheinungen nicht mehr unterdrückt wurden. Die besten Erfolge werden erzielt mit $4 \times 0,02$ oder $2 \times 0,04$ pro die. Die bei zu großen Dosen auftretenden Vergiftungserscheinungen äußern sich hauptsächlich in aschgrauer Verfärbung der Haut u. Cyanose der Lippen. Die Farbe des frischen Bluttropfens ist schokoladenbraun. Ferner zeigte sich am 4. Tage nach der Medikation im Urin ein grauer Bodensatz u. schwarze Oberfläche. (Naturwissenschaften 14. 1160—62. 1926. Düsseldorf-Grafenberg.) JOSEPHY.

P. Mühlens, *Die Behandlung der natürlichen menschlichen Malariainfektion mit Plasmochin*. Aus den im Hamburger Tropeninstitut, auf dem Balkan, in Spanien u.

Italien gemachten Erfahrungen über die Behandlung der menschlichen Malaria mit Plasmochin ergab sich als wichtigstes Novum, daß das Plasmochin die für die Weiterübertragung verantwortlichen halbmondförmigen Gameten vernichte. Um gleichzeitig die Ringform der Parasiten zu zerstören, wurde von den Farbenfabriken das *Plasmochin compositum* (Kombination von Plasmochin u. Chinin) hergestellt, das in allen Fällen von Malaria mit Erfolg angewendet wurde. (Naturwissenschaften 14. 1162—66. 1926.)

JOSEPHY.

S. R. Christophers, H. E. Shortt und P. J. Barraud, *Die Wirkung von Salzlösungen verschiedener Konzentrationen auf den Parasiten des indischen Kala-azar*. Kurzes Ref. nach Indian Medical Research Memoirs 4. 61; C. 1926. II. 775. Die Ergebnisse der Verss. werden dahin zusammengefaßt, daß der Parasit im Flagellatenstadium recht widerstandsfähig gegen Änderungen des osmot. Druckes ist u. selbst in verhältnismäßig niedriger Salzkonz. gezüchtet werden kann, daß aber keine Wahrscheinlichkeit für eine Vermehrung oder auch nur für Fortleben in W. besteht. Unterhalb 0,3% NaCl wurde kein Kulturerfolg beobachtet. *Milch*, obwohl bzgl. Salzkonz. günstig, scheint kein geeignetes Züchtungsmittel für den Parasiten zu sein. (Indian Journ. Medical Research 13. 177—82. 1925.)

SPIEGEL.

E. Fournneau, Herr und Frau Tréfoüel und Frau de Lestrangle-Trévisse, *Die Derivate der Phenylarsinsäure (fünfwertiges Arsen) bei der Behandlung der Trypanosomiasen. Beziehung zwischen der therapeutischen Wirkung der aromatischen Arsinsäuren und ihrer Konstitution*. II. Mitt. (I. vgl. FOURNEAU, NAVARRO-MARTIN, Herr u. Frau TRÉFOUËL, Ann. Inst. Pasteur 37. 551; C. 1923. III. 1052.) Es wird zunächst mit besonderer Betonung der Erfolge des *Stovarsols* das Suchen nach neuen As-Verb. gerechtfertigt, die, wenn selbst nicht in der Wrkg. besser als *Salvarsan*, doch in der Anwendung bequemer sein könnten. Außerdem steht aber auch nicht fest, daß *Salvarsan* tatsächlich das beste Arsenikal sein muß, u. wenn dies der Fall ist, welches der dominierende Einfluß für seine privilegierte Stellung ist. Von den 10 möglichen *Amino-oxyarsinsäuren* waren z. Z. der ersten Mitteilung erst 7 bekannt. Vff. haben inzwischen die 3 fehlenden hergestellt. Es wurden nun die früheren Ergebnisse durch Prüfung dieser Säuren u. ihrer Deriv. ergänzt, außerdem Lücken bei den anderen ausgefüllt. Besonders wird der Einfluß der Stellung, von Alkylen, Halogenen, der Einfluß einer Blockierung der NH₂-Funktion untersucht. Über die Herst. der einzelnen Präparate finden sich nur ganz kurze Angaben; der chem. Teil soll ausführlicher an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Aus den in Tabellen wiedergegebenen Ergebnissen der Verss. an Mäusen bei Infektion mit *Tr. Brucei* läßt sich folgendes schließen: *Methylierung* im Kern hat fast durchgehend ungünstigen Einfluß, nur *3,4-Diamino-6-methylphenylarsinsäure* (304) zeigte sich wirksamer als die unmethylierte Säure, was auf Verzögerung der sonst bei den Diaminoderiv. sehr schnell erfolgenden Ausscheidung zurückgeführt wird. Die Stellung des CH₃ in 5 (Besetzung beider Nachbarstellungen zum OH) führt zu stärkerer Verminderung der Wrkg. als in 6. — *Einführung von Cl* erhöht im allgemeinen die Giftigkeit, so daß, wenn auch die Heildosis etwas vermindert wird, der chemotherapeut. Index sich meist verschlechtert. Nur bei *3-Amino-6-chlorphenylarsinsäure* (425) u. bei *4-Glycinamid-2-chlorphenylarsinsäure* (429) wird er günstiger. — *Acidylie rung* in der NH₂-Gruppe macht fast stets die Substanzen auf peroratem Wege wirksamer, als auf subcutanem. In der Reihe der *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* läßt Acetylierung oder Schaffung einer Urethan- oder sonstigen Amidfunktion die trypanocide Wrkg. fast völlig verschwinden, während das *Dimethylglycinaminoderiv.* (415) u. besonders das *Acetylactylaminoderiv.* (192) einen deutlich positiven chemotherapeut. Index aufweisen. Im übrigen bestätigt sich die frühere Feststellung, daß die Blockierung des NH₂ im allgemeinen den Index erhöht, wenn sie sich in p-Stellung befindet, u. ergibt sich wieder die Überlegenheit der *Deriv. von 4-Amino-2-oxyphenyl-*

arsinsäure über alle Isomeren. Wie wenig spezif. die NH₂-Gruppe wirkt, ergibt sich daraus, daß durch Einführung einer solchen in die *Resorcinarsinsäure* jede Heilwrkg. schwindet. — **Einfluß der Stellung.** Einführung einer *Glycinamidgruppe* gibt, wie die von unsubstituiertem NH₂, beste Wrkg. in p-Stellung. Das Studium der sämtlichen Aminooxyphenylarsinsäuren u. ihrer Acetylderiv. ergibt, daß lediglich *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* (189) u. *4-Acetylamino-2-oxyphenylarsinsäure* (270) von Interesse sind, doch ist das letzte nach Verss. am Kaninchen u. Menschen dem Stovarsol in der Behandlung des Syphilisangriffs stark unterlegen. — **Einzelne Funktionen.** Mit Hinsicht auf *Albert 102* wurden Verbb. mit Acetophenonfunktion hergestellt. *4-Acetophenonarsinsäure*, obwohl ohne OH- u. Aminogruppen, ist bei Tieren wirksamer als Atoxyl u. Oxyphenylarsinsäure. *Brenzcatechinarsinsäure* ist fast ebenso wirksam u. ebenso wenig tox. wie *Resorcinarsinsäure* trotz der Giftwrkg. des Brenzcatechins an sich. Ersatz der H-Atome im NH₂ des Atoxyls steigert dessen Giftigkeit im *N-Dimethylatoxyl* auf das ca. 30-fache. — Im ganzen scheinen die wirksamsten Präparate den disubstituierten mit je einem Substituenten in o- u. p-Stellung zu sein, wobei NH₂ stets in p-Stellung. — Dasjenige Deriv., das Mäuse zu Tanzmäusen bei der von der tödlichen Dosis am meisten entfernten Gabe macht, ist *Benzoxazolonsarsinsäure*. (Ann. Inst. Pasteur 40. 933—51. 1926.) SPIEGEL.

K. Tiling, *Chronische Arsenvergiftung durch eine Tapete, Purpura rheumatica*. Klin. Bericht über einen von Vf. an sich selbst beobachteten Fall einer chron. As-Vergiftung durch langjährigen Aufenthalt in einem mit einer As-haltigen Tapete bekleideten Zimmer. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 2126—27. 1926. Neuwied a. Rh.) FK.

Georg Pinkus, *Entgegnung auf die Veröffentlichung von Alfred Stock über die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes und der Amalgame*. (Vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. 39. 790; C. 1926. II. 1070.) Die Angaben des Vfs. werden von anderen Beobachtern bestätigt u. beruhen auf übereinstimmenden Erfahrungen mehrerer Amalgamfabrikanten im Zeitraum von 30—40 Jahren. — Erwiderung von STOCK. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1534. 1926.) JUNG.

J. Fedotow, *Wirkung der Gifte auf die Lungengefäße des Frosches. Chlf., Sulfonal, Amylnitrit, Strychnin, Morphin, Ä., A.* in schwachen Konz. erweitern die Froschlungengefäße. *Cocain* erweitert nur in höheren Konz., *Physostigmin A.* u. *Ä.* verengern in stärkeren Konz. (Žurnal eksperimental'noj biologii i medicini 1926. 60—69; Ber. ges. Physiol. 36. 823. Astrachan, pharmakol. Labor., med. Institut. Ref. FEDOTOV.) OPPENHEIMER.

J. Barcroft, H. Dryerre, J. C. Meakins, T. R. Parsons und W. Parsons, *Über die Wasserstoffionenkonzentration und einige anderen Eigentümlichkeiten des Blutes in zwei Fällen von autotoxischer, enterogener Cyanose*. (In zwei Fällen von autotoxischer, enterogener Cyanose (STOKVIS, 1902) wurde gefunden, daß das Blut bei gleicher CO₂-Spannung einen höheren H-Ionengehalt besitzt als n. Blut. Bei gleichem pH war auch der CO₂-Gehalt niedriger. Die Pufferungskapazität ist vermindert. Die O₂-Sättigung bei 40 mm CO₂-Druck war 91 statt 96%. Das arterielle Blut war bis zu dem Punkt, der dem Alveolarluftdruck entsprach, mit O₂ gesättigt. (Quart. Journ. of med. 19. 257—72; Ber. ges. Physiol. 36. 833. 1926. Edinburgh, Dep. of therap. univ. Ref. BÜTTNER.) OPPENHEIMER.)

W. Feilchenfeld, *Tintenstiftverletzungen des Auges*. In das Auge gelangte Splitter von Tintenstiften können zu schweren Nekrosen, Perforation der Hornhaut, Iritis u. anderen Schädigungen führen. Verursacht werden diese Erscheinungen durch das Methylviolett des Tintenstiftes. Nach mechan. Entfernung der Splitter wird das Auge mit dünner Tanninlg. ausgewaschen u. nach Anästhesierung mit Psikain oder Novokain so lange mit A. behandelt, bis keine Färbung des A. mehr wahrzunehmen ist. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 2124. 1926. Berlin-Charlottenburg.) FRANK.

Guido Tizzoni und Giovanni de Angelis, *Die Wirkung des Radiums auf das Sarcom der Ratte (vom Typus Jensen)*. Das spindelförmige Sarcom, dessen Verimpfung auf Ratten mit ganz wenigen Ausnahmen, bedingt durch Rasseneinflüsse oder unter bestimmten Bedingungen eintretende Abschwächung des Impfstoffs, stets gelingt, ist unter gleichen Bedingungen in vitro wesentlich weniger widerstandsfähig gegen Ra-Strahlung als das Adenocarcinom der Ratte, während sich dieses Verhältnis im Organismus umkehrt. Dieselbe Differenz wie im 2. Falle findet sich auch bei Einw. der Kälte, aber ohne daß der letzte Einfluß sich bei der Ra-Wrkg. geltend machen kann. Immunität gegen das Sarcom erreicht man leicht durch Absorption eines vorher eingepflichten Tumorstückchens oder durch sekundäre Absorption des anfangs entwickelten Tumors. Die wesentliche Bedingung dabei ist die Schwächung des eingepflichten Materials bezw. des Tumors. Unter den Bedingungen für richtige Abschwächung scheint die Ra-Bestrahlung während bestimmter Zeit am schnellsten u. sichersten zu wirken. (Annali d'Igiene **36**. 716—33. 1926. Bologna, Univ.) SPIEGEL.

—, *Krebsbehandlung mit kolloidalem Blei*. Die Herst. der kolloidalen Pb-Lsg. zur Behandlung von Carcinomen, ihre klin. Verwendung u. Dosierung wurden in Laboratoriumsvorträgen u. Krankendemonstrationen einem größeren Kreise englischer Ärzte vorgeführt. Der bisherige Erfolg der Pb-Behandlung ist, besonders bei operierten Fällen, ein recht günstiger. (Lancet **211**. 1237—38. 1926. Liverpool.) FRANK.

Wilhelm Neumann, *Über Sanocrysinbehandlung*. Klin. Bericht. Im ganzen günstiger Bericht über die Wrkg. des *Sanocrysin*s bei Tuberkulose. Dauererfolge wurden bisher noch nicht erzielt. (Wien. med. Wchschr. **76**. 1447—48. 1926. Wien, Wilhelminenspital.) FRANK.

Kurt Radicke, *Das Chinin-Campher-Ölpräparat „Transpulmin“ in Anwendung bei Lungenerkrankungen*. Die nach seiner Zus. an das Präparat geknüpften Erwartungen haben sich bei den bisherigen Nachprüfungen erfüllt, auch bei prophylakt. Anwendung in Fällen von Krankheiten, die sonst leicht zu Lungenerscheinungen führen. (Therapie d. Gegenwart **67**. 537—39. 1926. Königsberg i. Pr., Städt. Krankenhaus.) SPIEGEL.

J. H. Austin und G. E. Cullen, Hydrogen ion concentration of the blood in health and disease. London: Bailliere 1926. 8°.

L. Danel, La chimiothérapie anti-infectieuse moderne spécialement en dermato-syphiligraphie. Paris: Impr.-éditions les presses universitaires de France 1926. (303 S.) 8°.

Zacharias Dische, Chemie des Muskels. (Berlin: W. Junk 1926.) (S. 438—453.) gr. 8°.

Georg Grimpe, Chemie der Körperflüssigkeiten der Echinodermen. (Berlin: W. Junk 1926.) (S. 402—410.) gr. 8°. Aus: Tabulae biologicae Bd. 3, (1926).

Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie mit Berücks. d. experimentellen Pharmakologie. Hrsg. von **Albrecht Bethe**, **Gustav v. Bergmann**, **Gustav Embden**, **Alexander Ellinger** †. [17 Bde.] Bd. 7. Hälfte I, Tl. 1. Berlin: Julius Springer 1926. gr. 8°. 7, 1. Blutzirkulation. Tl. 1. Herz. Bearb. von **L. Asher**, **A. Bethe**, **H. Dietlen** [u. a.]. (X, 862 S.)

Philip B. Hawk und Olaf Bergeim, Practical physiological chemistry. 9th ed., rev. and enl. London: Churchill 1926. (949 S.) 8°.

Alfred Loewy, Gas- und Energie-Wechsel. (Berlin: W. Junk 1926.) (S. 461—514.) gr. 8°. Aus: Tabulae biologicae Bd. 3, (1926).

Albert Müller-Deham, Zur Methodik und Indikationslehre der Tuberkulinbehandlung. Wien: J. Springer 1926. (12 S.) 8°.

G. Analyse. Laboratorium.

Franz Simon, *Ein neues einfaches Verfahren zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen*. Nach Versuchen gemeinsam mit **F. Lange**. Vf. benutzt zur Überbrückung der Lücke zwischen der mit fl. N₂ erreichbaren Temp. u. der krit. Temp. des H₂ u. der ähnlichen Lücke zwischen H₂ u. He die Adsorptionswärme. Er preßte in ausgeglichte Adsorptionskohle, die mit fl. H₂ gekühlt wurde, unter Druck He ein, stellte nach Ab-

gabe der Adsorptionswärme an den H_2 therm. Isolation her u. pumpte dann das adsorbierte He ab. Bei 13° abs. nahmen 15 g Kohle unter 1,3 Atm. 8 l He auf; beim Auspumpen sank die Temp. im Kohle-Heliumgefäß unter 7° abs., nach einigen Minuten auf 4° , wo sie lange konstant gehalten werden kann. Bei noch günstigerer Wahl der Vers.-Bedingungen wird man die Temp. noch weiter erniedrigen können. Auch für die H_2 -Verflüssigung wird auf diesem Prinzip ein handlicher App. konstruiert. Der Prozeß läßt sich allerdings nicht oder nur mit sehr großen Schwierigkeiten (Bewegung der Adsorptionskohle) zu einem kontinuierlichen gestalten. (Physikal. Ztschr. **27**. 790—92. 1926. Berlin.) R. K. MÜLLER.

A. Quintana y Mari, *Die quantitative organische Mikroanalyse*. Kurze Darst. der Methoden u. ihrer Vorzüge gegenüber makrochemischen. (Quimica e Industria **3**. 290—92. 1926. Tarragona.) R. K. MÜLLER.

W. Koch, *Meßgenauigkeit armierter Thermometer für Flüssigkeiten und gesättigte Dämpfe*. Die Versuchsanordnung für die Prüfung von Thermometern, die nach DJN-Normen hergestellt waren, wird beschrieben, die Ergebnisse werden mitgeteilt. (Arch. f. Wärmewirtsch. **7**. 349—50. 1926. München.) FRIEDMANN.

H. Sichel, *Ein neues Rückschlagventil für Evakuierungen mittels der Wasserstrahl- saugpumpe*. Das Rückschlagventil (Vertrieb durch die Hallesche Laboratoriumsgeräte- Ges. m. b. H., Halle a. S., Bergstr. 6) stellt ein zwischen Rezipienten u. Pumpe zwischen- geschaltetes Hg-Vakuummeter dar. (Chem.-Ztg. **50**. 926—27. 1926. Halle a. S.) JUNG.

A. Gutbier und Rudolf Fahr, *Ein neues Modell des Schnelldialysators*. Ab- bildung u. Beschreibung eines neuen Modelles eines *Schnelldialysators*, welcher von der Firma WAGNER & MUNZ (München) in zwei Größen mit einem Fassungsvermögen des Pergamentpapiersackes von 1000 u. von 100 ccm zu beziehen ist. (Vgl. GUTBIER, HUBER u. SCHIEBER, Chem.-Ztg. **47**. 109; C. **1923**. II. 705. GUTBIER u. OTTENSTEIN, Biochem. Ztschr. **169**. 427; C. **1926**. I. 3168.) (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **157**. 345—48. 1926. Jena, Univ.) ULMANN.

Fritz G. Hoffmann, *Zur Gefahr der Vergiftung durch Quecksilber im Laboratorium*. Bei der Best. des *Erweichungspunktes* nach KRÄMER-SARNOW findet eine besonders gefährliche Hg-Verdampfung (vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 461; C. **1926**. I. 3214) statt. Vf. empfiehlt die Verwendung einer Nadel von bestimmtem Gewicht; als Erweichungspunkt gilt die Temp., bei der die Nadel um ein bestimmtes Maß eingesunken ist. (Chem.-Ztg. **50**. 927. 1926. Lugau i. Sa.) JUNG.

H. Klinkhardt, *Eine neue Methode zur Bestimmung wahrer spezifischer Wärmen bei hohen Temperaturen*. Vf. verwendet zur Best. von wahren spezif. Wärmen, Schmelz- u. Umwandlungswärmen die Heizung durch *Elektronenbombardement*. Elektronen- quelle: glühendes Erdalkalioxyd oder thoriertes Wo-Draht. Anode: nahe gegenüber angebrachte Versuchskörper in Form eines kurzen Zylinders mit möglichst blanker Oberfläche, an dem ein Cu- u. ein Konstantandraht als Thermolement befestigt sind. Das Ganze ist von einem elektrostat. Schutzkäfig umgeben; ein elektr. Ofen, der über das evakuierte Glasgefäß gestülpt ist, heizt den Block auf die gewünschte Temp. — Mittlere Fehler bei blanken Metallen ungefähr $\frac{1}{2}\%$. Isolatoren u. Stoffe mit hohem Dampfdruck müssen in einen Metallbehälter eingelötet werden. Vorläufiger Meßbereich — 450° . (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 534—35. 1926. Breslau, Techn. Hochsch.) EISN.

Herbert Weide und F. Russell Bichowsky, *Methoden zur Untersuchung der Strömung von Gasen*. Die Strömungsgeschwindigkeit eines reinen Gases durch eine kleine Öffnung in einen evakuierten Raum hängt nur von der mittleren Geschwindigkeits- komponente der Gasmoll. in der Richtung der Öffnung u. von der Anzahl der Moll./ccm mit dieser Geschwindigkeit ab. Es ist $N = (N_0 P \cdot S \cdot t) / \sqrt{2 \pi k m T}$; N = Anzahl der in t Sek. durch die Öffnung strömenden Moll., P = Gasdruck in Dyn/qcm, N_0 = Avogadrosche Zahl, T = absol. Temp. in einem einzelnen Mol., S = Oberfläche der Öffnung in qcm. Die Größen sind alle bestimmbar. Vff. beschreiben die Anordnung,

mit der das Gesetz geprüft wurde. Die Verss. wurden mit H_2 u. trockner Luft ausgeführt. Das Mol.-Gewicht des Wasserstoffs ergab sich danach zu 2,048, für Luft ergab sich ein mittleres Mol.-Gew. von 28,88. Die Methode gestattet außer der *Mol.-Gew.-Best.* auch die *Best. von Temp.* Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit u. konstanter Öffnung ist für ein Gas, das nicht dissoziiert, der Druck direkt proportional der Quadratwurzel aus der absol. Temp. Das gilt auch für hohe Temp. Andererseits läßt sich nach dieser Methode auch der *Dissoziationsgrad* eines Gases bei hohen Temp. bestimmen. Wenn ein Gas in der Nähe der Öffnung nach der Gleichung $A_2 = 2A$ dissoziiert, werden die verschiedenen Moleküllarten mit einer Geschwindigkeit fortströmen, die gleich der Summe der Geschwindigkeiten, mit denen sie einzeln bei derselben Temp. u. denselben Druck wie ihrem Partialdruck im Gemisch strömen würden, ist. Nach dieser Methode wurde eine vorläufige Best. der Dissoziationskonstanten des *Jods* bei 740° ausgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2529—34. 1926. Baltimore [Md.], Johns Hopkins Univ.) JOSEPHY.

John M. Ort, *Apparatur zur Bestimmung von Oxydations-Reduktionspotentialen*. Vf. gibt eine ausführliche Beschreibung der Apparatur, die zu den bereits mitgeteilten (Journ. Biol. Chem. **68**. 611; C. 1926. II. 1277) Unterss. von Oxydations-Reduktionspotentialen nach der Methode von CLARK benutzt wurde. (Journ. Opt. Soc. America **13**. 603—08. 1926. Rochester [Minn.], Mayo Clinic and The Mayo Foundation.) LE.

Charles James Martin und **Elizabeth Herdman Lepper**, *Beobachtungen über das Maß, in dem die elektrometrische Bestimmung der $[H^+]$ in Bicarbonatlösungen durch die Bildung von Ameisensäure an der Elektrode beeinflusst wird*. Bei der $[H^+]$ -Best. in sehr verd. Dicarbonatlgg. (0,0002-m $NaHCO_3$) mit der H-Elektrode entsteht unmittelbar an der Elektrode eine saure Zone, die von einer weiter entfernten alkal. Zone umgeben ist (mit Phenolrot oder Neutralrot als Indicator). Die letztere beruht auf der Absorption von CO_2 durch das Pt-Schwarz der platinieren Elektrode, die erstere auf der Red. des absorbierten CO_2 zu Ameisensäure. In konzentrierteren als 0,005-m. Dicarbonatlgg. wird die elektrometr. $[H^+]$ -Best. durch diese Säurebildung jedoch nicht beeinflusst. (Biochemical Journ. **20**. 1077—81. 1926. London, Lister Inst.) LOHMANN.

H. Konen, *Die Lage der quantitativen Spektralanalyse*. Allgemeines u. Krit. über quantitative Spektralanalyse. (Naturwissenschaften **14**. 1108—14. 1926. Bonn.) JOS.

A. Reis, *Beiträge zur Erprobung der quantitativen Spektralanalyse*. Mit Hilfe der quantitativen Spektralanalyse wurden kleine Beimengungen von *Pb* u. *Bi* in *Au* u. *Au-Legierungen* bestimmt. Es wurde besonders der Einfluß von *Cu* als Legierungsbestandteil auf die spektralanalyt. Empfindlichkeit der *Pb*-Best. geprüft, dabei zeigte sich, daß es zulässig ist, die *Pb*-Gehalte in *Au-Legierungen* mit mäßigen *Cu*-Zusätzen spektralanalyt. durch Vergleich mit *Cu*-freien Goldproben zu bestimmen. Ähnliches gilt auch für *Bi*. Nähere Angaben über die Empfindlichkeit sollen a. a. O. gemacht werden. (Naturwissenschaften **14**. 1114—16. 1926. Karlsruhe.) JOSEPHY.

Paul Günther, *Die quantitative Röntgenspektralanalyse*. Theoret. u. prakt. Grundlagen u. die Methoden der quantitativen Röntgenspektralanalyse. (Naturwissenschaften **14**. 1118—24. 1926. Berlin.) JOSEPHY.

B. A. Lomakin, *Neue Vorrichtung zur Erzeugung des Funkenspektrums von Lösungen*. Der App. besteht im wesentlichen aus einem Reagensglas, welches durch eine aufgeschliffene Kappe, in die ein Pt-Draht eingeschmolzen ist, geschlossen wird u. in dessen Boden sich eine feine Öffnung befindet, u. einem tassenförmigen Untertheil, in dessen Boden ein Pt-Draht mit aufgesetzter Quarzcapillare eingeschmolzen ist. Reagensglas u. Tasse werden teilweise mit der zu untersuchenden Lsg. gefüllt. Die Entladung geht zwischen dem aus der Öffnung des Reagensglases austretenden Tropfen u. dem Tropfen am Ende der Quarzcapillare vor sich. (Ztschr. f. Physik **40**. 548—50. 1926. Leningrad, Opt. Labor. d. Hauptkammer für Maße u. Gewichte.) KRÜ.

D. A. Mac Innes und **Paul T. Jones**, *Eine Methode für differentielle potentiometrische Titration*. Es wird eine einfache Methode für die Ausführung differentieller potentiometr. Titrationsen (vgl. COX, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2138; C. 1925. II. 1880) angegeben, bei der nur ein Elektrodentyp gebraucht wird. Die eine der Elektroden umgebende Lsg. kann während der Titration durch eine Schutzhaube vor Vermischung mit der übrigen Lsg. bewahrt werden, u. die Messung der so erhaltenen Konz.-Kette liefert eine scharfe Best. des Endpunktes. Die Methode ist sehr genau u. für alle potentiometr. Titrationsen anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2831—36. 1926. Cambridge [Mass.]). LESZYNSKI.

Josef Lindner, *Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse. II. Das Verbrennungsrohr*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2561; C. 1926. II. 3102.) Ein völlig CO₂-freier Luftstrom ist bei Verbrennungen nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zu erreichen. Verss. haben gezeigt, daß manche Hartglasröhren bei starkem Erhitzen CO₂-Spuren abgeben können, die aber prakt. ohne Belang sein dürften. Zufuhr von Spuren organ. Substanzen aus dem Luftbehälter u. dem Leitungssystem wird durch die Wärmewrkg. des Verbrennungsofens auf die Umgebung gefördert, ist also bei Gasheizung viel eher möglich als bei elektr. Heizung. Käufliches CuO zur Analyse kann alkal. Verunreinigungen enthalten, die als CO₂-Quelle um so mehr ins Gewicht fallen, je geringer die angewandten Substanzmengen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2806—12. 1926. Innsbruck, Univ.) LINDENBAUM.

Paul E. Klopsteg, *Über die Korrektur für den Wärmeaustausch zwischen einem Calorimeter und seiner Umgebung*. Es wird eine Methode zur graph. Best. der vom Wärmeaustausch zwischen dem Calorimeter u. seiner Umgebung herrührenden Temp.-Veränderung im Calorimeter angegeben. An einem Beispiel wird die Überlegenheit über eine der bisher üblichen Methoden aufgezeigt. (Journ. Opt. Soc. America 13. 589—95. 1926. Chicago, Illinois, Developm. Lab.) LESZYNSKI.

Wilhelm Steuer, *Zur calorimetrischen Heizwertbestimmung von Brennstoffen. I. Geschichtlicher Überblick über die Entwicklung der calorimetrischen Methoden*. In einem geschichtlichen Überblick werden die ersten von LAVOISIER u. LAPLACE, DALTON, DULONG angewandten Methoden zur Heizwertbestimmung u. die Verbesserungen von ANDREWS aufgeführt, ferner wird die Arbeitsweise von FAVRE u. SILBERMANN, LEWIS THOMPSON u. FRANKLAND erwähnt. Die verschiedenen Konstruktionen der Bomben von BERTHELOT, MAHLER, HEMPEL, LANGBEIN werden beschrieben, ebenso die Calorimeter von FERDINAND FISCHER, CARPENTER, v. WARTENBERG u. HUSEN u. von W. A. ROTH. (Brennstoffchemie 7. 357—59. 1926. Breslau.) FRIEDMANN.

Wilhelm Steuer, *Zur calorimetrischen Heizwertbestimmung von Brennstoffen. II. Vorschläge zur Verbesserung der Heizwertbestimmung*. Es lassen sich ebensogut Bomben mit Emailfutter wie solche mit Platinfutter oder aus säurebeständigem Material verwenden. Der Brennstoff soll in Form eines feinen Pulvers u. nicht in Brikettform gepreßt zur Verbrennung gelangen. Die Platin- oder Silber-Zuführungsdrähte können durch solche aus dickem Nickeldraht ersetzt werden. Als Verbrennungschälchen eignen sich am besten flache Schälchen aus Quarz. Als Zündungsdraht ist fast ebensogut wie Platindraht dünner Nickeldraht zu verwenden. Es ist überflüssig, beim Einfüllen des Sauerstoffs in die Bombe erst die Luft aus derselben zu verdrängen. — Die vom Vf. ausgearbeitete Methode zur direkten Bestimmung des unteren Heizwertes in der Bombe beruht darauf, daß das bei der Verbrennung entstehende W. in Absorptionsgefäßen durch die starken hygroskop. Absorptionsmittel P₂O₅, Al(OH)₃ restlos aufgenommen wird. (Brennstoffchemie 7. 375—78. 1926. Breslau.) FRIEDMANN.

Hudler, *Sogenannter und wirklicher Heizwert*. Die Begriffe des unteren u. oberen Heizwertes sind ungenügend zur Bewertung eines Brennstoffes. Der wirkliche Heiz-

wert verschiedener Brennstoffe kann nur bestimmt werden in Verbindung mit dem zu erzielenden Höchst-Wirkungsgrades einer Teuerungsanlage bei gleicher Stundenleistung u. verschiedener Abgastemperatur. (Feuerungstechnik 15. 49—52. 1926.) NEI.

—, *Elektrischer Ofen für gasvolumetrische Kohlenstoffbestimmungen im Laboratorium.* Bei dem Ofen (zu beziehen durch EMIL GREINER, Düsseldorf, Volksgartenstr. 3—6) sind Schaltungen u. Widerstände am Ofen selbst angebracht; der Anschluß erfolgt durch Stecker. (Chem.-Ztg. 50. 891. 1926.) JUNG.

A. Kultjugin und E. Gubarew, *Die schnellste Mikromethode der Stickstoffbestimmung.* Bei der Best. des N nach ACÉL (vgl. Biochem. Ztschr. 121. 120; C. 1921. IV. 1031) kann der sonst stets eintretende N-Verlust vermieden werden durch Anwendung von H_2O_2 beim Veraschen. Dies kann in gewöhnlichen Reagensgläsern vorgenommen werden. Bei N-Bestst. in genau zubereiteten Lsgg. von Harnstoff, Alanin u. Asparagin betrug der mittlere Fehler $\pm 4,3\%$. (Biochem. Ztschr. 164. 437 bis 441. 1926. Saratow, Univ.) FRANK.

Elemente und anorganische Verbindungen.

E. Tassilly und R. Savoie, *Über die spektrophotometrische Bestimmung der Nitrite und der Nitrate mit Diphenylaminsulfat.* Herst. der Vergleichslsgg. für Nitritbest.: 15 ccm einer Lsg. von 0,20 g Diphenylamin in reiner, 66-grädiger H_2SO_4 , werden tropfenweise unter Kühlung (wesentlich!) mit 0,3 ccm titrierter Nitritlsg. versetzt. Nach 15 Min. wird abgelesen, die Rk. ist bei der Wellenlänge von $0,684 \mu$ am empfindlichsten. Genauigkeit u. untere Grenze der Bestst. 0,1 mg Nitrit. Die Diphenylaminlsg. hält sich etwa 1 Monat. — Für Nitrate ist die Rk. in dieser Form nicht anwendbar, weil die Entstehung der blauen Färbung den Übergang von Nitrat in Nitrit voraussetzt. Versetzt man H_2SO_4 , der Harnstoff zugesetzt ist, ohne Kühlung mit KNO_3 -Lsg., so bleibt die Blaufärbung mit Diphenylamin aus. Wird unter diesen Bedingungen statt KNO_3 Nitrit angewandt, so tritt ebenfalls keine Färbung auf. Wird jedoch unter Kühlung gearbeitet, so tritt der Harnstoff nicht in Rk., u. die Blaufärbung erscheint sowohl bei Nitrit wie bei Nitrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 887—88. 1926.) OSTERTAG.

Walter Toeldte, *Zur Analyse des Steinsalzes.* Vom Vf. ausgeführte Steinsalzanalysen (Tabelle u. Diagramme im Original) zeigten, daß die gefundene SO_3 der Summe Ca u. Mg im allgemeinen äquivalent ist. Es empfiehlt sich daher, Ca u. Mg möglichst als Sulfate zu berechnen. (Chem.-Ztg. 50. 933—34. 1926. Berlin.) JUNG.

H. Pinsl, *Beitrag zur Siliciumbestimmung im Roheisen und Guß.* Bei der Si-Best. nach dem Verf. von RUBRICIUS (vgl. LEDEBURS „Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien“, 10. Auflage, 103) bewirkt ein weitgehendes Abrauchen der H_2SO_4 eine erhebliche Erleichterung der Filtration. — Nach der H_2SO_4 -Methode erhält man im Roheisen u. Guß beim Arbeiten mit Schnellfiltern u. gerippten Trichtern zwar eine rückstandsfreie SiO_2 , aber zu niedrige Werte. — Für genaueste Bestst. u. bei Bestst. in Erzen u. Aufschlüssen ist ein nochmaliges Eindampfen des Filtrats u. Waschwassers nicht zu umgehen. Für laufende Betriebsbestst. kann man den Fehler bei Verzicht des Eindampfens verringern, wenn man nach dem Abdampfen der H_2SO_4 mit verd. HCl aufnimmt, nochmals abdampft, trocknet, ferner die Filtration durch glatte Trichter u. dichtere Filter vornimmt. Schließlich wird noch eine Korrektur von $+0,05\%$ empfohlen. — Bei dem HNO_3 - u. HCl-Verf. führt einmaliges Eindampfen keine quantitative Abscheidung herbei. Die Verunreinigungen der SiO_2 sind erheblich höher. (Chem.-Ztg. 50. 924—25. 1926. Amberg.) JUNG.

Lawrence T. Fairhall, *Die colorimetrische Bestimmung von kleinsten Nickelmengen. Kaliumdithiooxalat als empfindliches Reagens.* K-Dithiooxalat hat vor anderen Ni-Reagentien eine Reihe von Vorzügen. Bei äußerst großer Empfindlichkeit ist die entstehende Färbung hinreichend beständig, u. sie entwickelt sich in neutralen oder

sauren Lsgg.; nur bei $< 0,05$ mg Ni muß die Acidität geregelt werden, so daß sie nicht $> 0,01$ Mol Säure entspricht. Fe muß beseitigt werden ebenso Co u. Mn, wenn es in größerer Menge zugegen ist. Da verschiedene Präparate des Dithiooxalats Unterschiede in der Art der Rk. ergaben, wird die Vorschrift zur Darst. von JONES u. TASKER (Journ. Chem. Soc. London 95. 1906; C. 1910. I. 608) in modifizierter Form angegeben: Zu 2 g-Moll. C_2H_5-SH wird 1 g-Mol. $C_2O_2Cl_2$ in kleinen Anteilen gegeben, nach anscheinend beendeter Rk. gelinde erhitzt, der verbleibende Dithiooxalester in A. gel. u. mit 1 Äquivalent alkoh. KHS-Lsg., durch Einleiten von H_2S in die alkoh. KOH-Lsg. u. Filtrieren nach Stehen über Nacht bereitet, unter starkem Rühren versetzt. Die nach 1 Stde. abgeschiedenen Krystalle werden nach Abgießen der überstehenden Fl. auf Büchnertrichter gebracht, gut mit k. A. gewaschen, getrocknet u. in bernsteinfarbigen Flaschen verwahrt. Sie halten sich dann mehrere Monate. — Das Vorgehen bei der Analyse ist eingehend beschrieben. (Journ. Ind. Hygiene 8. 528—33. 1926. HARVARD School of Public Health.) SPIEGEL.

R. Ripan, *Neue mikrochemische Methode zur Trennung des Zinks von Kupfer*. Die Methode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von $[ZnPy_2][SCN]_2$ u. $[CuPy_2][SCN]_2$ in W. Zu 40—50 ccm einer Lsg. mit 0,004—0,005 g Zn u. 0,005—0,010 g Cu werden 5—10 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. NH_4CNS -Lsg. u. 5—6 Tropfen Pyridin zugesetzt, erhitzt, einige Sek. im Sieden erhalten, wobei die Zn-Verb. in Lsg. geht, 150 ccm k. W. zugegeben u. 1 Stde. stehen lassen. Den grünen Nd. von $[CuPy_2][SCN]_2$ abfiltrieren, mit 100—150 ccm einer Lsg. von 3 g NH_4CNS u. 30 Tropfen Pyridin auf 1000 ccm W. waschen, Glühen zu CuO. Eindampfen des Filtrats auf 10—12 ccm, das durch Zusatz einiger Tropfen Pyridin gefällte $[ZnPy_2][CNS]$ mit einer Lsg. von 0,3 g NH_4CNS , 0,2 g $(NH_4)_2SO_4$ u. 0,25 g Pyridin auf 100 ccm W. waschen u. durch Glühen in ZnO überführen. (Bulet. Societat da Stiinte din Cluj 3. 45—48. 1926. Cluj, Univ.) KRÜGER.

G. Spacu, *Zwei sehr empfindliche Reaktionen für Kupfer*. (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 67. 27; C. 1925. II. 2283.) Bei Zusatz von einigen Tropfen Alkalirhodanidlsg. u. 1—2 Tropfen 2%ig. alkoh. *Tolidin*lsg. zu einer stark verd. Cu-Salzlsg. u. Schütteln entsteht ein flockiger, blauer Nd. der Zus. $[Cu(C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2)_2][SCN]_2$; in W. unl. u. nicht verändert, in A. zl. — Bei Behandlung einer neutralen wss. Cu-Salzlsg. mit 1 ccm KJ-Lsg. u. 2—3 Tropfen einer 1%ig. alkoh. *Benzidin*lsg. unter Schütteln fällt sofort ein flockiger, voluminöser, dunkelblauer Nd. der Zus. $[Cu(C_6H_4(NH_2)_2)_2]J_2$ aus; in A. weniger l. als die Tolidinverb., durch W. weder gel. noch verändert. Nach beiden Rkk. können noch 0,00002 g Cu in 10 ccm W. an der Bldg. eines charakterist. Nd. erkannt werden. (Bulet. Societat da Stiinte din Cluj 3. 16—17. 1926. Cluj, Univ.) KRÜ.

S. C. Ogburn jr., *Einige neue analytische Reaktionen der Platinmetalle*. Vf. untersucht die Rkk. von Ru, Rh, Pd, Os, Ir u. Pt mit 120 anorgan. u. organ. Verb. Zur Unters. wurden verd. Lsgg. der Metallchloride angewandt. Die reaktionsfähigsten Klassen anorgan. Verb., die unter B. metall. Ndd. reagieren, sind Sulfide, Thiosulfate, Hydroxyde, Halogenide, Reduktionsmittel wie Hydrazin, Hydroxylamin, P u. stärker elektropositive Metalle als Pt wie Zn oder Mg. Die reaktionsfähigsten Typen organ. Verb. sind Alkaloide, Oxime, arom. Amine, nicht substituierte Nitrosooxyverb., arom. Nitrosoamine, reine Oxyverb. u. Aminoxyverb. Einzelheiten vgl. in den Tabellen des Originals. Die Leichtigkeit, mit der die Metalle mit diesen Verb. reagieren, fällt in der Reihenfolge Pd, Pt, Rh, Os, Ru, Ir. Diese Reihenfolge steht in Beziehung mit der Besetzungszahl der vorletzten Elektronenbahn, u. mit Ausnahme von Ir gilt für die Pt-Metalle, daß ihre Neigung zur B. von Koordinationsverb. um so größer ist, je mehr die Besetzung der vorletzten Elektronenbahn sich der Sättigung nähert. — Zum qualitativen Nachweis der Pt-Metalle nützliche Farbrkk. wurden gefunden: Ru gibt mit *Phloroglucin* in mit KNO_2 alkal. gemachter Lsg. beim Kochen dunkelviolette Lsg., mit *Allylthioharnstoff* beim Erwärmen blaue Lsg., mit *p-Nitrosophenol* dunkelviolette Lsg., K-Osmiat gibt mit *Anilinsulfat*lsg. rosa Lsg., K-Chloroosmiat mit

Anilinsulfatlg. eine violette Lsg., mit β -Naphthylaminhydrochlorid, Pyrocatechin oder Pyrogallol blaue Lsg., Pt mit Pyrocatechin oder Pyrogallol blutrote Lsg., die beim Kochen braunrot wird, in ammoniakal. Lsg. dieselbe Farbkr. mit Resorcin. Beim Nachweis eines dieser Metalle durch die genannten Rkk. wirkt das Vorhandensein einer großen Menge der andern Metalle dieser Gruppe störend. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2493—2507. 1926. Chapel Hill [N. C.], Univ.) JOSEPHY.

S. C. Ogburn jr., *Eine qualitative Trennung der Platinmetalle.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt ein Verf. zur Trennung der Pt-Metalle, das für jedes der Metalle auf 2,5%₀ genau ist. Aus der Ausgangslsg., welche die Chloride oder Doppelchloride enthält u. eine HCl-Konz. besitzt, die 7 oder 8 ccm konz. HCl in 100 ccm Lsg. äquivalent ist, wird das Pd durch eine 1%₀ig. alkoh. Lsg. von Dimethylglyoxim in der Kälte entfernt. Aus dem Filtrate wird das Pt durch Fällung mit einer 2%₀ig. alkoh. Lsg. von α -Furildioxim in der Siedehitze entfernt. Nach Konz. des Filtrates durch Eindampfen u. Zusatz von HCl u. NaClO₄ zur Entfernung des Oximüberschusses wird Rh mit alkoh. KNO₂-Lsg. beim Erhitzen gefällt u. über Nacht stehen gelassen. Der Rückstand wird in sd. Königswasser gel., mit konz. HCl eingedampft, verd. u. das metall. Rh durch Mg-Drehspäne niedergeschlagen. Das Filtrat wird mit konz. HCl sauer gemacht, fast zur Trockne eingedampft, verd. u. Ru mit alkoh. NaOH-Lsg. kochend ausgefällt. Der Nd. wird in HCl gel. u. metall. Ru durch Zn-Staub gefällt. Der A. wird aus dem Filtrat durch Verdampfen entfernt, aus dem sauer gemachten Filtrat werden Ir u. Os in fein verteiltem Zustand durch metall. Zn niedergeschlagen. Die beiden Metalle werden dann mit einer frischen Lsg. von NaOCl behandelt, dadurch wird Os gel., während Ir nicht angegriffen wird, dieses wird abfiltriert. Das metall. Os wird aus salzsaurer Lsg. durch Zn-Staub abgeschieden. Jeder Metallnd. wird getrocknet, an der Luft geglüht (Os nur bis 190°), im H₂-Strom erhitzt, abgekühlt u. als Metall gewogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2507—12. 1926. Chapel Hill [N. C.], Univ.) JOSEPHY.

Organische Substanzen.

H. D. Gibbs, *Prüfung auf Phenol.* I. *Eine Klassifizierung der Verfahren und eine Literaturübersicht.* Zusammenfassung der zum Nachweis von Phenolen benutzten Verff. (Chem. Rev. 3. 291—319. 1926.) KINDSCHER.

Ernst Börnstein, Herbert Schlieviensky und Georg Victor Szczeny-Heyl, *Über Fritzsches Reagens (β -Dinitroanthrachinon).* β -Dinitroanthrachinon, C₁₄H₈O₆N₂, F. 290—291° unter Zers. gibt mit einer Reihe der verschiedensten organ. Verbb., nicht nur mit KW-stoffen, sondern auch mit O₂- u. N₂-haltigen Körpern mehr oder weniger sl. Doppelverb., die durch charakterist. Farbe u. Krystallform ausgezeichnet sind. (Vgl. FRITZSCHE, Journ. f. prakt. Ch. [I] 101. 340 [1867]. 105. 129 [1868]). Um sie zu erhalten, genügt es meist, die h. Lsgg. der Komponenten zu vereinigen, worauf sich die Verbb. krystallin. ausscheiden. Als Lösungsmm. kommen Bzl., Toluol, Xylol oder Eg. in Frage. Die Unters. der Molekularverhältnisse ergab, daß bei allen dargestellten Doppelverb. das einfache Molekularverhältnis 1:1 besteht. Mit Anthracen entstehen aus Bzl. violette Blättchen, F. 263—264°. — α -Methylantracen: aus Bzl. orangerote Warzen, F. 259°. — β -Methylantracen: aus Bzl. violettgrüne Nadeln u. flache Prismen, F. 219°. — 1,6- oder 1,7-Dimethylantracen: aus Eg. violette Nadeln, F. 224—225°. Zerfällt beim Umkrystallisieren aus Bzl. unter Grünfärbung u. Abscheidung von sehr reinem β -Dinitroanthrachinon in goldgelben Nadeln. — 1,3,6,8-Tetramethylantrachinon gibt in Bzl. eine Doppelverb., die in langen tiefgrünen Nadeln krystallisiert, F. 260 bis 261° unter Zers. — Dibrom- β -methylantracen: aus Xylol blutrote lange Nadeln, F. 241° unter Zers. — Phenanthren: in Toluol orangerote Nadeln, F. 218—219°. — Acenaphthen: aus Eg. gelbrote Nadeln, F. 227—230°. — Carbazol: in Bzl. violette Blättchen, F. 260—261°. — Stilben: in Bzl. ziegelrote, rechtwinklige Tafeln, F. 248°. — Chrysen: in Bzl. orangerote Nadeln, F. 302—302°. — Reten: in Bzl. oder Toluol orange-

rote Nadeln, F. 225—226°. — *Diphenylamin*: in Xylol schwarze, in der Durchsicht braune Blättchen u. Prismen, gepulvert dunkelgrün, F. 243—244° unter Zers. — *Di-p-tolylamin*: in Bzl. dunkelgrüne, rechteckige Blättchen, F. 212—213°; beim Umkrystallisieren Zers. — *Di-β-naphthylamin*: in Xylol grüne, verzweigte Nadeln, F. 176 bis 177°. — *Xenylamin*: aus Bzl. olivgrüne Prismen, F. 241°. — *Benzidin*: aus Xylol violette Blättchen, F. 240—241°. — *o-Tolidin*: aus Xylol schwarzbraune, glänzende Nadeln, F. 202°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2812—15. 1926. Berlin, Techn. Hochschule.)

SIEBERT.

J. W. Sale, *Bestimmung von Vanillin*. Vf. empfiehlt die Anerkennung der colorimetr. Schnellmethode von FOLIN u. DENIS als offizielle Untersuchungsmethode. Die verd. Standardlsg. muß täglich aus 1%_{ig}. Vorratslsg. neu bereitet u. sofort verglichen werden, da sie sich durch Stehen verändert. (Amer. Perfumer 21. 493. 1926.)

HELLER.

M. Wagenaar, *Reaktion von Dénigès auf Citronensäure*. Vf. überprüfte die Rk. von DÉNIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 680 [1899]) u. gelangt nach Besprechung der einschlägigen Literatur zu folgendem Ergebnis. Die Rk. ist sehr brauchbar, auch in geklärten Fl. organ. Ursprungs, falls keine wesentlichen Mengen Chloride anwesend sind; sind letztere vorhanden, dann muß man sie durch Klärung mit AgNO₃ entfernen. Die entstandene HCl ist, da sie mit dem Oxydationsmittel Cl₂ liefert, an der Oxydation der Citronensäure weiter als bis Acetondicarbonensäure beteiligt. Der amorphe oder mikrokristalline Nd. des acetondicarbon-sauren Hg läßt sich durch verd. HCl in eine viel weniger voluminöse reguläre kristalline Verb. überführen. Man reagiere mit einer kleinen Menge DÉNIGÈS' Reagens u. oxydiere mit verd. Permanganat. Will man in irgendeiner Fl. organ. Ursprungs nach DÉNIGÈS auf *Citronensäure* prüfen, so ist vor allem festzustellen, ob in dem geklärten Filtrat große Chloridmengen enthalten sind. (Mit AgNO₃ darf kein Nd., höchstens eine schwache Trübung entstehen.) Entsteht ein Nd., so wird die Rk. in *Wein, Fruchtwein oder Saft* folgendermaßen ausgeführt: 20 ccm Fl. werden geklärt mit 2 ccm AgNO₃ (± 5%) + 2 ccm DÉNIGÈS' Reagens + 0,5 g Norit. Nach tüchtigem Schütteln wird in dem klaren Filtrat mit 0,1-n. Permanganat oxydiert. Durch obiges Ergebnis läßt sich die Methode nach MUTTELET (Ann. des Falsifications 16. 392; C. 1924. I. 972) erklären; möglicherweise störende Chloride werden unschädlich gemacht. (Pharm. Weekblad 63. 1293 bis 1299. 1926. Rotterdam.)

K. WOLF.

I. M. Kolthoff, *Die Reaktion von Dénigès auf Citronensäure*. Es wurde gefunden, daß Ggw. von Cl die Empfindlichkeit der Rk. etwas beeinträchtigt, aber nicht in dem Maße wie von WAGENAAR angegeben. Eine Lsg. von 0,02% Citronensäure neben 25 mg NaCl in 10 ccm gab noch positive Rk. (Pharm. Weekblad 63. 1322—23. 1926. Utrecht, Univ.)

GROSZFELD.

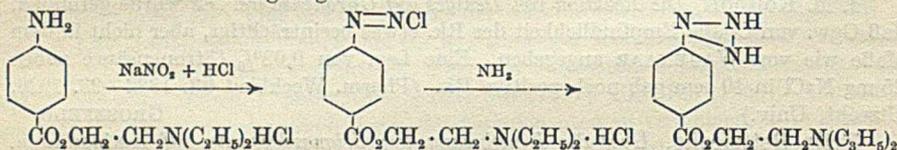
Fritz Bettzieche, *Über die Einwirkung von Grignardreagens auf Aminosäuren*. 12. Mitt.: *Die Bestimmung der freien Carboxylgruppen in Peptiden*. (11. vgl. S. 427.) Als bester Weg zur Best. der freien Carboxylgruppe in Peptiden erweist sich Phenylgrignard verbunden mit Säurespaltung; das Rk.-Prod. befindet sich nach der Zers. in der HCl-sauren Lsg. u. kann nach dem Alkalisieren mit Ä. extrahiert werden, — bei benzoilylierten Peptiden in der äther. Lsg. u. wird nach einer Wasserdampfdest. isoliert. Die bei endständigem Glykokoll auftretenden Schwierigkeiten können beseitigt werden, indem der Aldehyd während der Spaltung sofort mit Wasserdampf abgeblasen wird; hat man speziell auf Glykokoll als endständige Aminosäure zu prüfen, so kann Bombenrohrspaltung mit 40%_{ig}. H₂SO₄ zum Desoxybenzoin vorteilhaft sein; in anderen Fällen ist auch eine Alkalispaltung anwendbar. — Die Methode beschränkt sich auf Aminosäuren, deren entsprechende Aminole sich leicht aus dem Verband des Peptidaminols herauslösen. Außerdem ist ihre Anwendbarkeit von der Grignardierfähigkeit des Peptidesterchlorhydrats bestimmt; durch geeignete Maß-

nahmen läßt sich jedoch auch bei längeren Ketten die Rk. mit dem Grignardreagens erreichen.

Versuche. Bestst. in einem Arbeitsgang. *Glycylalanin* wird mit HCl in alkoh. Lsg. verestert, der rohe Ester mit C_6H_5MgBr in äther. Lsg. umgesetzt, mit k. verd. HCl zers. u. die Salzsäure-Schicht nach dem Versetzen mit NH_3 ausgeäthert, der Ä. mit 20%ig. H_2SO_4 ausgeschüttelt, die H_2SO_4 -Lsg. nach 3-std. Kochen mit Ä. extrahiert; man erhält mit 52% Ausbeute Diphenylaceton, F. 46°. — *Glycylphenylaminoessigsäure* liefert analog 59% Triphenyläthanon, aus A., F. 135—136°. — Bei der Zers. des *Benzoylglycylalanin* u. der *Benzoylglycylphenylaminoessigsäure* befindet sich das Rk.-Prod. in der äther. Schicht, die einer Wasserdampfdest. unterworfen wird; der Kolbenrückstand wird mit H_2SO_4 gespalten, wobei Diphenylaceton (F. 44—45°) bzw. Triphenyläthanon (F. 133—134°) entsteht. — Mikroversuche mit Aminosäuren. 0,1—0,05 g Aminosäure wird mehrmals verestert u. im Vakuum getrocknet, zu dem Esterchlorhydrat das aus 1 g Mg, 9 g C_6H_5Br bzw. 10 g $C_6H_5CH_2Br$ in 30 ccm Ä. bereitete Grignardreagens zugegeben, $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt, mit 40 ccm eiskalter 10%ig. H_2SO_4 zers.; weitere Behandlung wie oben. Auf diese Weise werden unter Verwendung von Phenyl- u. Benzyl-MgBr die Verb. *Phenylaminoessigsäure*, *Glykokoll*, *Alanin*, *Phenylalanin* u. *Leucin* untersucht. — Peptide mit freier NH_2 -Gruppe werden analog behandelt, bei solchen mit benzoyleierter NH_2 -Gruppe wird nach Zers. mit Eg. die Ä.- u. Wasserschicht gemeinsam mit Wasserdampf dest., angesäuert u. am Rückfluß gekocht; die entstandene Benzoessäure u. die Carbonylverb. werden in Ä. aufgenommen, diesem die Benzoessäure durch K_2CO_3 entzogen. Durchgeführt wurde das Verf. mit *Glycylglycin*, *Hippurylglycin*, *Glycylalanin*, *Glycylphenylaminoessigsäure* u. *Hippurylphenylaminoessigsäure*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 161. 178—90. 1926. Leipzig, Univ.)

W. WOLFF.

E. Raymond Riegel und John F. Williams, *Eine neue Farbreaktion für Procain sowie einige andere Lokalanästhetika und ihre Anwendung zur Bestimmung des Procains*. Vff. fanden, daß eine Lsg., die etwa 1 mg *Procainhydrochlorid* in 1 ccm enthält, eine intensiv gelbe Färbung gibt, wenn man sie nacheinander mit einigen Tropfen HCl, $NaNO_2$ -Lsg. u. konz. Ammoniak versetzt. Die gleiche Farbenrk. erhält man mit *Tutocain*, *Butyn*, *Butesin*, *Propaesin*, *Benzocain*, die p-Aminobenzoessäureester sind, sowie mit dem Aminosalicylsäureester *Orthoform*. Für den Mechanismus der Rk. nehmen die Vff. vorläufig folgendes an:



Eine weitere Kennzeichnung der genannten Lokalanästhetika kann durch die Löslichkeit erfolgen: Procain- u. Tutocainhydrochlorid sowie Butynsulfat sind in W. l., während die anderen unl. sind. *Saligenin* gibt schon mit HCl u. $NaNO_2$ ohne Ammoniak eine Gelbfärbung, während bei den vorst. Verb. die Farbe erst auf Zusatz von Ammoniak auftritt. Wie Procain verhält sich auch *Epinéphrin*, doch entwickelt sich die Färbung sehr langsam. *Morphin* u. *Apomorphin* gibt mit Säure u. Nitrit Rotfärbung, die auf Zusatz von Ammoniak mahagonibraun wird. Die nicht genannten Lokalanästhetika geben weder vor noch nach Zusatz von Ammoniak eine Färbung. Die Farbenrk. kann zur colorimetr. Best. von Procain verwendet werden, wobei als Vergleichslsg. K-Dichromatls. dient, die vorher mit Procain eingestellt wird. Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, muß die Temp. 20° sein u. die Procainkonz. zwischen 10 u. 15 mg in 10 ccm der Lsg. liegen. Die Resultate sind auf 10% genau. 10—15 mg Procain werden in 10 ccm W. gelöst, mit 0,5 ccm 10%ig. HCl, 1 ccm

2⁰/₁₀ig. NaNO₂-Lsg. u. 1 ccm konz. Ammoniak versetzt u. ca. 30 Sekunden stehen gelassen, bis die auftretende Trübung ein Maximum erreicht hat. Dann wird mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. Von dieser Lsg. werden 1, 1,25, 1,5, 2 u. 2,5 ccm in 50 ccm Nebleröhren abgemessen u. bis zur Marke mit W. verdünnt. Diese 5 Lsgg. werden mit der Standardlsg. verglichen, die durch Verdünnen von 8,5 ccm einer 0,1⁰/₁₀ig. K-Dichromatlsg. auf 50 ccm erhalten wird u. die 0,25 mg Procain entspricht. Codein, Heroin, Dionin, Thebain, Mekonin, Cinchonidin, Chinidin, Piperin, Strychnin, Theobromin, Caffein, Veratrin, Atropin, Hyoscyamin, Pilocarpin, Kreatin, Pikrotoxin, Acetanilid u. Milchsücker beeinträchtigen die Best., ebenso wie alle Substanzen, die in W. l., in wss. Ammoniak aber unl. sind. Die Methode eignet sich vor allem zur Analyse von Lsgg., Pulvern u. Tabletten, die reines Procain neben geringen Mengen in W. u. Ammoniak l., nicht reagierenden Füllstoffen enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2871—78. 1926. Buffalo [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

Pierre Thomas und Elena Maffei, *Über Farbreaktionen der Zucker in Gegenwart von Tryptophan*. Es ist bekannt, daß viele Zucker mit Tryptophan in starker HCl Farbrkk. geben. Besonders soll die Violettfärbung von Proteinen beim Erhitzen mit konz. HCl (LIEBERMANNsche Rk.) darauf beruhen. Vff. fanden, daß zur Erzielung vergleichbarer Resultate bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden müssen. Zunächst wurde eine 1⁰/₁₀₀ig. Lsg. von Tryptophan in konz. HCl benutzt. Erhitzt man 2 ccm derselben mit einigen mg Zucker 1 Min. auf 100°, so erhält man folgende Färbungen: Xylose, Rhamnose, Mannose, Fructose u. Sorbose mehr oder weniger intensiv rotbraun, Arabinose gelbbraun, Galaktose braun, Glykose amethystviolett. Besonders schnell u. intensiv ist die Rk. bei der Xylose. Nach geeigneter ist eine 1⁰/₁₀₀ig. Lsg. von Tryptophan in HCl 1:1 (Vol.), mit der man 5 Min. auf 100° erhitzt. Farbrkk.: Xylose hellbraun, Arabinose hellgrün, Rhamnose lachsrot, Galaktose u. Mannose gelblich, Glykose hellviolett, Fructose u. Sorbose tiefbraunrot. Holzgummi u. Xylan geben die Xyloserk., Ribose, Arabin u. Bierhefe die Arabinoserk., Maltose, Trehalose, Glykogen u. Stärke die Glykoserk., welche bei Stärke allerdings etwas röter ausfällt, Saccharose u. Raffinose die Fructoserk. — Das Reagens leistet in Verb. mit bekannten Reagenzien wie Resorcin-HCl, Orcin-HCl, β -Naphthol-H₂SO₄ (vgl. THOMAS, Bl. Soc. Chim. biolog. 7. 102; C. 1925. II. 77) wertvolle Dienste, wenn es sich um den Nachweis eines bestimmten Zuckers handelt. Zuckerderiv., z. B. Glykosamin, Lävulinsäure, geben keine Farbrkk. — Mit einer Lsg. von Indol in HCl 1:1 liefern nur Xylose, Fructose u. Sorbose Tiefbraunfärbung, die anderen Zucker Hellorangefärbung. Nach 16 Stdn. waren schwarze Melanoidine ausgefallen, bei den ersten 3 Zuckern reichlich, bei den anderen weniger. Die Ansicht von FÜRTH u. LIEBEN (Biochem. Ztschr. 116. 224; C. 1921. III. 231) über die Melanoidinbildung erfährt dadurch eine Stütze. (Bulet. Societat da Stiinta din Cluj 3. 41—44. 1926. Cluj, Univ.) LINDENBAUM.

Walter R. Campbell und M. J. Hanna, *Bestimmung von Fructose, Rohrzucker und Inulin*. Vff. übertragen die zur Best. von Dioxyceton ausgearbeitete Methode (Journ. Biol. Chem. 67. 59; C. 1926. II. 1555) auf andere Ketosen, speziell Fructose. Nach dem Verf. wird Mo in phosphorsaurer Lsg. reduziert u. mittels $\frac{1}{2000}$ n. KMnO₄ oder colorimetr. bestimmt. Da auch andere Stoffe die Rk. geben, läßt sich das Verf. nicht zur Best. von Zucker im Urin, dagegen zur Blutzuckerbest. anwenden. Rohrzucker u. Inulin werden wahrscheinlich durch die Säure hydrolysiert u. die Lävulose reduziert dann. Glucose, Lactose u. Maltose reduzieren wenig; daher kann man neben diesen Fructose, Inulin u. Rohrzucker bestimmen. Die Reduktion ändert sich erst nach 1 $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen im W.-Bad nicht mehr, wie aus mehreren Vers.-Reihen hervorgeht.

Versuche. 2 ccm einer Kohlehydratlsg., die $\frac{1}{2}$ mg pro ccm enthält, wurden mit 2 ccm einer Phosphormolybdänlsg. versetzt, im mit Bleifolie verschlossenen

Reagensglas $1\frac{1}{2}$ Std. im W.-Bade gekocht, mit W. abgekühlt u. nach Zusatz von 1 ccm 50%ig. H_2SO_4 mit $\frac{1}{200}$ -n. $KMnO_4$ titriert. Der durch Blindvers. mit W. erhaltene Wert ist von den beobachteten abzuziehen. Es wurden verbraucht bei Fructose 8,75, Rohrzucker 4,85, Inulin 8,68, Glucose 0,40, Lactose 0,40, Maltose 0,45 ccm $\frac{1}{200}$ -n. $KMnO_4$. Nach Abzug von 0,05 ccm $\frac{1}{200}$ -n. $KMnO_4$ entsprechen diese Zahlen 1 mg Kohlehydrat. Die Bestst. waren bei Konz. von 0,25—100 mg pro 100 ccm bei Fructose bezw. 0,25—200 mg pro 100 ccm bei Rohrzucker von der Konz. unabhängig. Bei normalem Blutzuckerspiegel (0,1%) werden 0,60 ccm $\frac{1}{200}$ -n. $KMnO_4$ verbraucht, für je 0,1% mehr Blutzucker 0,08 cm mehr. Bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Zucker läßt sich aus der verschiedenen Reduktionskraft u. -geschwindigkeit gegenüber alkal. Cu-Tartratslg. nach Folin-Wu bezw. saurer Mo-Lsg. eine angenäherte Best. durchführen. — Ein Teil der Red. von Mo-Lsg. durch Blut ist sicher durch das V. von Glutathion u. einer noch nicht weiter untersuchten Substanz (HUNTER u. EAGLES, Journ. Biol. Chem. 65. 623; C. 1926. I. 1438) hervorgerufen. (Journ. Biol. Chem. 69. 703—11. 1926. Toronto, Univ. u. Gen. Hosp.) OHLE.

N. Bordin, *Die Orthooxybenzoesäure und eine Methode zur Erkennung in Gegenwart von Digallussäure*. Nach einer Übersicht über chem. u. therapeut. Bedeutung der *Salicylsäure*, über ihren Nachweis usw. berichtet Vf. über den Weg, den er einschlug, um sie in Ggw. von Gerbsäure mittels der $FeCl_3$ -Rk. nachzuweisen. Er fällt diese mit Eiweiß, worauf im Filtrat die Rk., wie sonst eintritt. (Boll. Chim. Farm. 65. 642—45. 1926. Voghiera [Ferrara].) SPIEGEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Thomas R. Fairbrother, *Die Chemie und Anwendung der mikroskopischen Farben*. Eigenschaften u. Anwendung der Farben für mkr. Zwecke. (Ind. Chemist and Chem. Manufacturer 2. 101—07. 1926.) JUNG.

Rudolf Loetze, *Zur Kenntnis der Bülowischen Acetonreaktion*. In Nachprüfung der Fällung des Acetons als Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon (Pharmazeut. Berichte der J. G. 1926. Nr. 1) mit einer w. Lsg. von 5 g (BÜLOW: 0,33 g) 2,4-Dinitrophenylhydrazon in 250 ccm A. + 25 ccm 25%ig. HCl fand Vf. den Acetongehalt ca. $\frac{1}{2}$ % zu niedrig. Das Kondensationsprod. scheint in W. nicht absol. unl. zu sein, in A. u. großem Überschuß des Reagenses wl. Sofortiges Abfiltrieren ist nötig. Zur ersten Orientierung über den Acetongehalt des Harns vergleicht Vf. die Schnelligkeit u. Stärke der Fällung mit Harn bzw. 0,05, 0,1 u. 0,5%ig. Acetonlsg. (Pharm. Ztg. 71. 1490. 1926. Usingen.) HARMS.

P. Girardi und C. Cipriani, *Über den diagnostischen Wert des Cl-Gehaltes im Magensaft*. Bei nüchternem Magen verläuft die Kurve (prolongierte Sondierung) des Gesamt-Cl parallel der freien HCl. Der Parallelismus wird bei Einnahme des Probenfrühstücks unterbrochen. Niedrige Gesamt-Cl-Werte deuten auch bei nüchternem Magen auf Achylie. (Arch. per le scienze med. 47. 359—77; Ber. ges. Physiol. 36. 820. 1926. Turin, Istit. di clin. med. gen. Ref. JASTROWITZ.) OPPENHEIMER.

G. Cappelli, *Die Identifizierung der Milchsäure als Hilfsmittel für die Frühdiagnose des bösartigen Magentumors*. Empfehlung der bereits an anderer Stelle (Annali Chim. Appl. 16. 53; C. 1926. I. 3259) angegebenen Methode. Nur, wenn der zur Verfügung stehende Mageninhalt in außerordentlich kleiner Menge, frei von HCl u. stark hypoacid (0,2—0,5%₀₀ Gesamtsäure, als HCl berechnet) vorliegt, muß man notgedrungen von der vorherigen Isolierung der Milchsäure absehen u. auch deren Nachweis direkt im Mageninhalt auf die Farbkr. mit 1%ig. alkoh. Lsg. von p-Kresol nach Erhitzen mit konz. H_2SO_4 u. Abkühlen beschränken. (Lo Sperimentale 80. 8 Seiten. 1926. Sep. Firenze, Scuola di Sanità milit.) SPIEGEL.

Julius v. Mikó, *Bemerkung zu dem Artikel „Untersuchung des Antipyrinum Coffeino-citricum“*. (Vgl. Pharm. Acta Helvetiae 1. 149; C. 1926. II. 2000.) Gegenüber

einer Beanstandung (Pharm. Acta Helvetiae 1. Nr. 9) verweist Vf. darauf, daß die vorgeschlagene Vereinfachung nur dann Sinn hat, wenn der A. tatsächlich abs. ist, da andernfalls eine unreine Amalinsäure entsteht. Auch die Oxydation mit $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ hält er für bedenklich, da zurückbleibendes KCl die Farbe der Amalinsäure beeinflussen kann. Erhitzen über freier Flamme läßt die Säure auch zu leicht anbrennen. (Pharm. Acta Helvetiae 1. 209. 1926. Debreceen.) HARMs.

J. A. Sinton, *Eine klinische Methode zur Bestimmung der Menge von Chinin in Arzneilösungen*. Das Verf. beruht auf der relativen Trübung, die in Chininlsgg. verschiedener Stärke durch die Tanretsche Modifikation von MAYERS Reagens hervorgerufen wird. Es können auch zum Vergleich die Brownschen BaSO_4 -Trübungs-röhrchen verwendet werden. (Indian Journ. Medical Research 13. 25—28. 1925. Kasauli, Indian Res. Fund Assoc.) SPIEGEL.

E. C. M. J. Hollman, *Über die quantitative Morphinbestimmung in Opium*. Eine Nachprüfung der vorgeschlagenen Verff. ergab, daß nicht für alle Opiumsorten ein bestimmtes Verf. angegeben werden kann. Empfehlenswert erscheint die gleichzeitige Best. des Morphins nach dem NH_3 - u. dem CaO -Verf. unter gleichzeitiger Prüfung des abgeschiedenen Morphins auf Reinheit. (Pharm. Weekblad 63. 1337—49. 1370—80. 1393—1408. 1926. Amsterdam, Univ.) GROSZFIELD.

Arbeiten aus dem Staatsinstitut für experimentelle Therapie und dem Georg Speyer-Hause zu Frankfurt a. M. Begr. von Paul Ehrlich. Hrsg. von **Wilhelm Kolle**. H. 18. Jena: G. Fischer 1926. 4°.

18. **W. Kolle** u. **F. Leupold**, Die staatliche Prüfung der Salvarsanpräparate und ihre experimentellen Grundlagen, nebst Anh.: Vorschriften über Schutz- u. Heilmittel, die e. staatl. Prüfng. unterliegen, im Staate Preußen. (57 S.)

Hans Thacher Clarke, A handbook of organic analysis; qualitative and quantitative; introd. by **J. NORMAN COLLIE**; 4th. ed. New York: Longmans 1926. (375 S.) 12°.

E. J. Holmyard, Test papers in chemistry. London: Pitman 1926. (107 S.) 8°.

Wilfred Welday Scott, Inorganic quantitative chemical analysis; a laboratory manual for colleges. Easton, Pa.: Chemical Pub. Co. 1926. (184 S.) 8°.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

K. Russ, *Diphenyloxyd — ein neuer Betriebsstoff für Dampfkräftenlagen*. Um den therm. Wirkungsgrad über 52,9% zu erhöhen, müßte man die Dampfmaschine mit einem Stoff betreiben, der bei hohen Tempp. geringere Dampfdrucke hat als Wasserdampf u. dessen krit. Temp. erheblich höher liegt. Unter Darlegung der betrieblichen Nachteile der Zweistoffdampfmaschine, bei der in der ersten Stufe Quecksilber, in der zweiten Wasser als Betriebsstoff benutzt wird, wird auf das von H. Dow (Mechanical Engineering, August 1926) empfohlene *Diphenyloxyd* als Betriebsstoff hingewiesen. Dieser Körper ist in therm. Hinsicht dem Quecksilber fast gleichwertig, in betriebstechn. diesem überlegen. Die wirtschaftlichen Aussichten der Zweistoffkraftmaschinen werden erörtert. (Die Wärme 49. 856—58. 1926. Berlin.) FRIED.

C. E. Mc Quigg, *Chromlegierungen bei der Ausrüstung chemischer Fabriken*. (Metal Ind. [London] 29. 543—44. 560. 1926. — C. 1926. II. 2015.) WILKE.

J. A. Reavell, *Wärmeübertragung durch Flüssigkeiten für hohe Temperaturen bei industriellen Prozessen*. Vf. setzt die Vorteile der Heizung mit h. Öl gegenüber der Heizung mit überhitztem Dampf auseinander u. beschreibt eine Ölzirkulationsheizung (Patent MERILL). (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 367—76. 1926.) JUNG.

G. Gerber, *Die zur Massengüterverarbeitung verwendeten industriellen Feuerungsanlagen*. Beschreibung u. Abbildung neuzeitlicher Industrieöfen, die der Vorbereitung gestalteter Teile für die weitere Verarbeitung, der Vergütung u. Verfeinerung ge-

stalteter Teile dienen soweit Massengüter in Frage kommen. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 339—42. 362—66. 371—73. 384—85. 1926. Düsseldorf.) NEI.

Hans Hirsch, *Die feuerfeste Industrie als chemisches Problem*. Bericht über feuerfeste Rohstoffe u. die Einteilung der Erzeugnisse, der Fortschritte der feuerfesten Forschung der letzten Jahre mit besonderer Berücksichtigung der Prüfung auf Erweichung unter Belastung u. Wärmedehnung. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1437—43. 1926. Berlin.) SALMANG.

Pailly, *Mischen, Kneten, Schütteln*. Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Herst. von Gemischen von Gasen, Fl. u. festen Stoffen, von Gasen mit fl. bzw. festen Stoffen u. von Fl. mit festen Stoffen u. über die techn. Verff. zur Dosierung der Mischungsbestandteile. (Rev. gén. des Colloids **4**. 295—98. 1926.) KRÜGER.

K. Würth, *Über die Verwendung von Zentrifugen an Stelle von Filterpressen für Öle, Lacke, Benzin usw.* Übersicht. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1375—77. 1926. Schleichbusch.) JUNG.

H. Edler, *Die Elektro-Gasreinigung im Großbetriebe*. Ein Meinungs-austausch über die Betriebsergebnisse der Elektro-Gasreinigungsanlagen verschiedener Herkunft. (Stahl u. Eisen **46**. 1514—16. 1926. Kaiserslautern.) LÜDER.

G. Weißenberger und **L. Piatti**, *Graphische Methoden der Betriebskontrolle bei Absorptionsanlagen*. Vff. zeigen, wie durch geeignete Aufzeichnung der Betriebsdaten einer Absorptionsanlage ein anschauliches Bild des Wirkungsgrades einer solchen Anlage erzielt werden kann. (Chem. Apparatur **13**. 233—34. 260—62. 1926.) NEI.

W. Graulich, *Die Wärmewirtschaft bei der Trocknung mit direkten Feuergasen*. Vf. berechnet den Wärmebedarf u. Brennstoffverbrauch von 3 Anlagearten von Trockentrommeln. (Chem.-Ztg. **50**. 921—22. 1926. Berlin.) JUNG.

A. Pouillard, *Die Kühlung des Wassers. Vervollkommnung in den Kühlanlagen mit Schornstein*. Besprechung an Hand von Abbildungen der neuesten künstlichen Wasserkühlanlagen wie sie die Entw. der großen elektr. Zentralen nötig gemacht hat. (Ind. chimique **13**. 412—14. 1926.) RÜHLE.

Ja. Ssyркин, *Katalyse*. Zusammenfassende Übersicht. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **3**. 1034—39. 1926.) BIKERMAN.

Harold Goodwin, *Autoclaves and high pressure work*. New York: Van Nostrand 1926. (166 S.) 12°.

R. J. Kaula und **I. V. Robinson**, *Condensing plant* (bibl. footnotes). New York: Pitman 1926. (413 S.) 8°.

Allen Rogers, *Elements of industrial chemistry*. 2nd. ed. New York: Van Nostrand 1926. (690 S.) 8°.

III. Elektrotechnik.

Westinghouse Electric and Mfg. Co., übert. von: **Joseph Slepian**, **Wilkinsburg**, und **Earl J. Haverstick**, **Oakmont, V. St. A.**, *Elektrolyt für Gleichrichter u. dgl.* Den üblichen, auf den Aluminiumelektroden einen Belag bildenden, vorzugsweise alkal. Elektrolyten wird eine kleine Menge der Lsgg. von Salzen, wie Fluoriden, Fluorsilicaten, -boraten, -arseniaten, -titanaten u. dgl. oder Nitraten, zugefügt, welche solche Beläge nicht bilden. (A. P. **1 602 951** vom 9/12. 1919, ausg. 12/10. 1926.) KÜHL.

Siemens & Halske A.-G., **Berlin-Siemensstadt**, *Schmelzsicherung*, 1. dad. gek., daß sie aus einem gut leitenden Metall, wie Cu, mit einem Überzug aus Cr oder Co bestehe. — 2. dad. gek., daß der Überzug auf elektrolyt. Wege hergestellt ist. — Der Sicherungstreifen kann noch durch Walzen, Ziehen o. dgl. mechan. bearbeitet werden. (D. R. P. **437 053** Kl. 21c vom 7/10. 1923, ausg. 11/11. 1926.) KÜHLING.

P. Burger, **Berlin**, *Elektroden*, bestehend aus MnO₂ u. Ruß, der durch Zers. einer Mischung von C₂H₂ u. Öl-gas oder vergastem Bzl. oder Bzn. hergestellt worden ist. (E. P. **259 220** vom 30/9. 1926, Auszug veröff. 1/12. 1926. Prior. 30/9. 1925.) KÜHL.

Patent-Treuhand Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Franz Skaupy**, Berlin-Lichterfelde), *Leuchtkörper für elektrische Glühlampen*, mit einem Zerstäubung zurückhaltenden, aus schwer schmelzbaren u. gleichzeitig schwer verdampfbaren Verb. schwer schmelzbarer Metalle bestehenden Mantel, dad. gek., daß der Kern aus schwer schmelzbaren Metallen, vorzugsweise W, der Mantel dagegen aus einer mit dem schwer schmelzbaren Kern nicht reagierenden Verb. besteht, deren Flüchtigkeit geringer ist als die des Kernmetalls, z. B. Tantalcarbid oder -nitrid. — Für die Seele des Drahtes verwendet man zweckmäßig Drähte, welche bereits durch Rekrystallisation in den stabilen Zustand übergegangen sind. (D. R. P. 437 165 Kl. 21f vom 26/9. 1924, ausg. 15/11. 1926.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Paul Mc Allister**, Bloomfield, V. St. A., *Nicht durchhängende Glühfäden*. Die Fäden werden mit einem stark reduzierend wirkenden Stoff von verhältnismäßig niedrigem Kp., wie P oder As, behandelt, zweckmäßig in der Weise, daß man sie durch eine Suspension dieser Stoffe zieht u. vor dem Einbringen in die Birne innerhalb eines mit N₂ oder Ar gefüllten Gefäßes erhitzt oder sie ohne weiteres in die Birne einbringt, wobei die Einw. der reduzierenden Stoffe während des Brennens erfolgt. Diese Behandlung macht Stoffe, wie Feuchtigkeit, O₂ u. dgl. unschädlich, welche die physikal. Gleichmäßigkeit der Fäden beeinträchtigen. (A. P. 1 605 192 vom 23/12. 1922, ausg. 2/11. 1926.) KÜHL.

Friedr. Krupp A.-G. (Erfinder: **Fritz Stäblein**), Essen-Ruhr, *Thermoelement zur Messung hoher Temperaturen*, 1. dad. gek., daß der eine Schenkel in an sich bekannter Weise aus einer hitzebeständigen Chromnickellegierung u. der andere Schenkel aus einer hitzebeständigen Chromnickeleisenlegierung, mit mindestens 20% Gehalt an Fe, besteht. — 2. dad. gek., daß die Schenkel aus Legierungen von der ungefähren Zus. 60% Ni, 25—30% Fe, 10—15% Cr, bzw. 84—88% Ni u. 12—16% Cr bestehen. — Die Thermoelemente gemäß der Erfindung halten Temp. von 1300° lange Zeit aus. (D. R. P. 438 019 Kl. 42i vom 24/6. 1924, ausg. 3/12. 1926.) KÜHLING.

David Pepper, Philadelphia, V. St. A., *Sammler*. Die Gitter werden mit einem Brei von PbO₂ oder schwammförmigem metall. Pb gefüllt; der Elektrolyt besteht aus verd. H₂SO₄, welche geringe Mengen ZnSO₄ enthält. (A. P. 1 603 291 vom 30/7. 1924, ausg. 19/10. 1926.) KÜHLING.

G. F. Downer, Cleveland, V. St. A., *Herstellung von Sammlerplatten*. Die Gitter werden mit einem Brei gefüllt, welcher aus einer Mischung von 40—75% PbO, 25 bis 60% Pb₃O₄ u. W. u. gegebenenfalls Porosität veranlassenden Stoffen, wie MgSO₄ oder porigen organ. Stoffen besteht. Die gefüllten Gitter werden dann, gegebenenfalls nach Durchziehen zwischen mit rauhem Stoff bekleideten Walzen in H₂SO₄-Lsg. getaucht u. nach genügender Einw. in W. oder sehr verd. Säure eingehängt u. geladen. (E. P. 257 019 vom 20/5. 1925, ausg. 16/9. 1926.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., übert. von: **Emilio Romanelli**, Bloomfield, V. St. A., *Einschmelzdrähte für elektrische Glühlampen*. Stäbe von Nickelstahl werden, gegebenenfalls nach vorangehender Verzinkung, elektrolyt. mit einer Schicht von Cu überzogen, wobei aus einer cyankal. Kupferlsg. mit Strömen von 0,3—1 Amp. je qdm ein dünner u. dann aus einer schwefelsauren Lsg. von CuSO₄ mit Strömen von 5—10 Amp. je qdm ein Kupferbelag von je nach den Eigg. des Birnenglases wechselnder Stärke erzeugt wird. Die Stäbe werden dann durch Düsen zu Drähten ausgezogen. Durch passende Stärke der Kupferschicht gelingt es, Drähte zu erhalten, welche den gleichen Ausdehnungskoeffizienten besitzen wie das Glas, in welches sie eingeschmolzen werden, u. welche luftfrei sind. (A. P. 1 601 982 vom 4/1. 1921, ausg. 5/10. 1926.) KÜHLING.

Hardy M. Fredriksen, Seattle, V. St. A., *Legierung*. Gleiche Mengen Cu u. Ag werden zusammengeschmolzen u. unter andauerndem Erhitzen so viel Graphit u. Ag zugegeben, daß die schließliche Zus. der Legierung 1% Graphit, 12% Cu u. 87% Ag ist.

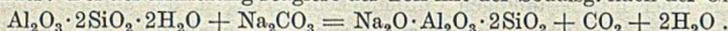
Die Legierung eignet sich zur Herst. elektr. Kontakte. (A. P. 1 605 432 vom 2/8. 1923, ausg. 2/11. 1926.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Georges Chamagne, *Die Bromfrage*. Frankreich ist für den Bezug von Br wie vor dem Kriege so auch wieder nach diesem von Deutschland abhängig, da das vom Vf. angegebene Verf. bisher nicht die Beachtung an den zuständigen Stellen Frankreichs gefunden hat, die es verdient. Dieses Verf. ist auf alle Br-haltigen Wässer, insbesondere auf Meerwasser anwendbar; es besteht darin, daß man das Br durch Cl in Freiheit setzt, aus der wss. Lsg. durch Einleiten eines Luftstromes entführt u. diesen in 4%ig. NaOH oder über Eisendrehspäne leitet. (Ind. chimique 13. 494—95. 1926.) RÜHLE.

Auguste Hollard, *Die Fabrikation des Jods*. Beschreibung der Herst. aus Algen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 37. 674—79. 1926. Paris.) JUNG.

Heinrich Kassler, *Über ein neues Verfahren zur Herstellung von Tonerde aus natürlichen Silicaten*. Das neue Verf. besteht darin, daß Ton, Kaolin, Letten oder andere schwer aufschließbare Tonerdesilicate mit einer Sodalsg. unter Druck behandelt u. ebenso erkalten gelassen wird. Der seiner Zus. nach beinahe unveränderte Ton wird abfiltriert u. mit Säure aufgeschlossen, während die Sodalsg. nach Ersatz der geringen Verluste erneut in den Betrieb zurückgeht. Es gelingt bei diesem Verf. beinahe den ganzen Gehalt des Tones an Tonerde in Lsg. zu bringen. — Der Mechanismus des Verf. ist folgender: Bei der Erhitzung reagiert der Ton mit der Sodalsg. nach der Gleichung:



Da der Vorgang reversibel ist, reagiert bei der Abkühlung CO₂ wieder mit dem Na-Al-Silicat unter B. von Tonerde u. Kieselsäure, die bei der hohen Temp. schnell altern u. sich in der Sodalsg. nur wenig lösen. — Die Verarbeitung der erhaltenen Lsgg. von z. B. Al-Sulfat u. Fe-sulfat erfolgt durch Fällung mit NH₃, wobei eine Tonerde erhalten wird, die weniger als 0,1% Eisenoxyd enthält. Als Nebenprod. entsteht Ammonsulfat, das einen großen Teil des Kaligehaltes aus dem Ton enthält u. als Mischdünger Verwendung finden kann. (Chem.-Ztg. 50. 917. 1926.) GOTTFRIED.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München, *Gewinnung von konzentriertem Schwefeldioxyd* durch Verbrennen von S mit O₂, dad. gek., daß die Verbrennung des S zwecks Erniedrigung der hierbei auftretenden Temp. bei Ggw. eines Überschusses von S-Dampf gegebenenfalls unter Überdruck vorgenommen wird. (D. R. P. 437 910 Kl. 12i vom 14/3. 1925, ausg. 30/11. 1926.) KA.

Georg Ornstein, Berlin, *Lösen von flüssigem Chlor in Flüssigkeiten*, dad. gek., daß man das fl. Cl₂ unmittelbar in eine hinreichende Menge von in fließendem Zustande befindlicher Absorptionsfl. eintreten läßt. — Man kann auf diese Weise ohne Zuhilfenahme von großen Absorptionstürmen oder sonstigen Hilfsmitteln fl. Cl₂ unmittelbar in W., noch leichter natürlich in alkal. Fl. zur Absorption bringen. (D. R. P. 437 689 Kl. 12i vom 12/4. 1925, ausg. 25/11. 1926.) KAUSCH.

F. Uhde, Bövinghausen, *Ammoniaksynthese*. In den Katalysator ragen eine Anzahl weiterer Röhren, welchen das Frischgas durch engere Röhren zugeführt wird, welche im Innern der vorher erwähnten Röhren münden. Die Einrichtung dient dazu, unerwünscht hohe Erhitzung des Katalysators durch das Gasgemisch zu vermeiden, welches nach Austritt aus den weiteren Röhren durch den Katalysator strömt. (E. P. 259 230 vom 30/9. 1926, Auszug veröff. 1/12. 1926. Prior. 2/10. 1925.) KÜHLING.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Herstellung von Körpern aus Siliciumcarbid* durch Formen von Siliciumcarbidpulver mit oder ohne andere Zusätze, insbesondere von SiC bildenden Stoffen, wie Si, Siliciumoxydcarbid, SiO₂ u. Kohle o. dgl., dad. gek., daß die zu formende M. mit Tragant plast. gemacht u. auf der Strangpresse

geformt wird. — Dem Tragant kann man noch Wasserglas zusetzen. (D. R. P. 438 065 Kl. 80b vom 13/5. 1924, ausg. 8/12. 1926.) KÜHLING.

Gräflisch Schaffgotsch'sche Werke G. m. b. H., Gleiwitz, *Verhütung von Explosionen in Carbidmahlräumen* unter Durchleiten von Rauchgasen, dad. gek., daß die Rauchgase durch Überleiten von getrockneter Luft durch eine glühende Kohlsäule gewonnen werden u. mit einer Temp. von über 150° durch die Mahlräume geschickt werden. — Eine Acetylenbildung kann bei Verwendung so hergestellter Rauchgase nicht eintreten. (D. R. P. 437 750 Kl. 26b vom 18/9. 1925, ausg. 26/11. 1926.) OELKER.

Siemens & Halske, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Bruno Fetkenheuer**, Berlin-Reinickendorf), *Gewinnung von Hafnium aus hafniumhaltigen Mineralien*, wobei diese durch Einw. von Cl₂ oder einem anderen Halogen u. einem Reduktionsmittel, insbesondere C, bei erhöhter Temp. aufgeschlossen werden, 1. dad. gek., daß die sich bildenden hafniumreichen Chloride getrennt aufgefangen u. weiterbehandelt werden. — 2. dad. gek., daß aus den hafniumreichen Gasgemischen die Hafniumverb. unter Benutzung ihrer kleineren Diffusionsgeschwindigkeit abgetrennt werden. — Die Trennung kann durch Dampf von CCl₄ bewirkt werden. (D. R. P. 437 352 Kl. 40a vom 17/2. 1924, ausg. 16/11. 1926.) KÜHLING.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

W. Kerstan, *Zur Frage der Kühlung von Spezialemails*. Mangelhafte Kühlung ist eine der häufigsten Ursachen der Haarrisie u. des Abplatzens des Emails. Der idealste Brennofen ist der Tunnelofen, der ohne weiteres auch die Kühlung mit besorgt. (Keram. Rdsch. 34. 817—18. 1926.) SALMANG.

L. R. Mernagh, *Antimon als Bestandteil von Emaille*. Vf. erörtert die Verwendung von Sb₂O₄ u. NaSbO₃ als Trübungsmittel für Emaille u. die Frage der Giftigkeit. Aus Bestst. der Menge Sb, die aus Emaille durch saure Lsgg. gel. werden, u. physiolog. Tierverss. folgert Vf. die Unbedenklichkeit der Verwendung reiner Sb-Verb. in gut gesinterter Emaille. (Chemistry and Ind. 45. 815—16. 1926.) JUNG.

Hans Melzer, *Antimon-Weißemails*. Um ein gutes Sb₂O₃-Email zu erschmelzen, sind folgende Bedingungen nötig: sehr leichte Schmelzbarkeit des reinen Versatzes im richtigen Verhältnis zu dem verwendeten Grundemail, richtiger Ausdehnungskoeffizient, möglichst hohe Zugfestigkeit u. dadurch bedingter hoher Widerstandskoeffizient, gute Vortrübung des Versatzes u. nicht zu große Zusatzmengen von Sb₂O₃ (höchstens 8%), nicht zu hoher Tonzusatz zur Mühle (höchstens 7%), richtige Auswahl der Stellmittel. (Keram. Rdsch. 34. 801—03. 1926.) SALMANG.

D. Lew, *Über die „Betriebsgeheimnisse“ unserer Emaillefabriken*. Die empir. Vorschriften der Emailleherst. müssen durch wissenschaftliche ersetzt werden. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 864—66. 1926.) BIKERMAN.

—, *Neuzeitliche Fabrikanlagen der Keramik, Glas- und Emailindustrie*. In 6 Grundrissen werden moderne amerikan. Anlagen für Email-, Steingut-, Tafelglas-, Sanitärwaren- u. Flaschenindustrie gezeigt. (Keram. Rdsch. 34. 820—22.) SALMANG.

Erich Felsner, *Eisen und seine Verbindungen als Farbstoff für die Glasschmelze*. Vf. gibt eine große, wertvolle u. übersichtliche Tabelle an, nach der die Färbung von 10 Glassätzen mit Fe u. Zusatzstoffen in den verschiedensten Farbtönen ermittelt werden kann. (Keram. Rdsch. 34. 818—20. 1926.) SALMANG.

Ludwig Kroeber, *Zur Prüfung der Arznei- und Ampullengläser nach den Angaben des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe*. Vf. schlägt vor, an Stelle der Einteilung des D. A. B. 6 in „Arzneigläser“ u. „Ampullengläser“ die Gefäße nach „a) Arzneigläsern, b) Gläsern zur Aufnahme für Alkaloidsalzlsgg. (Ampullen, Tropf- u. Weithalsgläser) u. c) diesen hinsichtlich der Anforderung gleichzusetzendes Geräteglas“ zu trennen, da nach seinen Unterss. gerade Tropf- (Patent- u. Homöopathen-), Opodeldoc- u. Glasstopfengläser sehr zur Alkaliabgabe neigen. Braunes Glas pflegt besser als weißes

zu sein. Den Anforderungen des D. A. B. 6 war aus einem großen Unters.-Material keine Glassorte gewachsen. Dagegen lassen sich gewöhnliche Glasstopfengläser mit 1% HCl gefüllt, durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen im Wasserbad oder Dampfstrom so verbessern, daß sie dem D. A. B. 6 genügen. Den Prüfungen für Ampullengläser hielt nur Fiolaxglas (Schott u. Gen.) stand. — Vf. schlägt folgende Formulierungen der ANNELERSCHEN Prüfung vor: Die vorher gut gereinigten Probegefäße werden mit einer in Jenaer Normalglas frisch hergestellten u. sorgfältig filtrierten 0,1%ig. Lsg. von Narcotinhydrochlorid (MERCK) gefüllt, größere Gefäße nur zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$. Erfolgt eine flockige Abscheidung der Narcotinbase sofort oder in der ersten $\frac{1}{4}$ Stde., so ist das Glas unter allen Umständen abzulehnen. Wenn erst nach $\frac{1}{2}$ Stde. feinste Nadelchen oder Blättchen sich abscheiden (Prüfung auf dunkler Unterlage), so ist das Glas für die meisten Zwecke geeignet. Das Auftreten vereinzelter, in der Schwebe bleibender Nadelchen oder Blättchen nach 24 Stdn. genügt als Kriterium der Eignung von Tropf- u. Weithalsgläsern. Lsgg. der gebräuchlichsten Alkaloidsalze waren in solchem Glase nach $\frac{1}{4}$ Jahr noch unverändert. Medizinalflaschen- oder Ampullenglassorten, in denen sich nach 3 Tagen noch keine Flimmerchen zeigten, sind den höchsten Anforderungen gewachsen, genügen jedoch auch noch nicht dem D. A. B. 6. Für zur Aufnahme von Alkaloidsalzlsgg. bestimmte Tropf- u. Weithalsgläser will Vf. die Vorschriften des D. A. B. 6 gelten lassen. Für gewöhnliche Medizingläser sind sie weitaus zu scharf. Für diese dürfte genügen, wenn die Entfärbung der mit 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. 5 Tropfen Methylrot im l hergestellte Probelsg. nach $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen im Wasserbad oder Dampfstrom nicht eintritt. Einfaches Medizinflaschenglas sollte zugelassen werden, wenn es bei obiger Behandlung nicht mehr als 1 mg Alkali für je 100 ccm Fassungsraum abgibt. (Apoth.-Ztg. 41. 1406—07. 1926. München-Schwabing.) HARMs.

W. Miroljubow, *Zum Bau einer Fabrik feuerbeständiger Geräte im Moskauer Kohlegebiet*. Es werden mehrere Analysen von Ton aus dem Moskauer Kohlegebiet (Zeche „Bobrik“) mitgeteilt, die die Eignung desselben zur Herst. von feuerbeständigen Geräten dartun. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 867—69. 1926.) BIKERMAN.

Albert Vasel, *Studie über Haarrisse und Glasurabsprengungen bei Steingut*. Es werden Eigenschaften u. Analysen von Rohstoffen u. 20 Versätzen für Steingut angegeben, die mit 2 Glasuren versehen u. gebrannt werden. Die Verdichtung eines Scherbens mit Feldspat allein führt zu Haarrissen, deshalb muß ein früh sinternder Ton zugegeben werden. Quarzgehalt über $\frac{2}{3}$ führt zu Absprengungen. Die chem. Zus. des Scherbens hat keinen Einfluß auf Glasurfehler. Nur das physikal. Verh. des Scherbens, vor allen Dingen Einhalten einer Porosität von 8—13%, ist ausschlaggebend für ein gutes Tragen der Glasur. (Keram. Rdsch. 34. 803—06. 1926. Könnern-Saale.) SALM.

Richard Grün, *Die Verbindungen des Systems Kieselsäure, Kalk, Tonerde, ihre Eigenschaften und ihre technische Bedeutung*. Vf. legt die Bedeutung des Dreistoffsystems Kalk, Tonerde u. Kieselsäure für die Technik dar. Es werden zuerst die 3 Zweistoffsysteme u. das Dreistoffsystem, dann die techn. wichtigsten Stoffe des Dreistoffsystems: Hochofenschlacke u. Hüttenzement, Portlandzement, die hartesten Zemente, die Naturzemente, der Tonerdezement, die feuerfesten Stoffe, das Porzellan, die Backsteine, der Traß u. das Glas kurz behandelt. (Naturwissenschaften 14. 869—73. 1926. Düsseldorf.) JOSEPHY.

P. H. Bates, *Hochtonerdereiche hydraulische Zemente*. Der neue hochtonerdereiche Schmelzzement wird nach seiner Geschichte, seiner Lage im 3-Stoffsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ u. seinen chem., physikal. u. mechan. Eigg. beschrieben. Er ist von allen anderen Zementen durch seine hohen Anfangsfestigkeiten u. seine Beständigkeit gegen sulfathaltige Wässer ausgezeichnet. Selbst wenn sich diese Eigg. bei langdauernden Verss. nicht bewähren sollten, wird er immer für Bauwerke, bei denen auf hohe Anfangsfestigkeiten Wert gelegt wird, Bedeutung haben. (Ind. and Engin. Chem. 18. 554—59. Bur. of Standards.) SALMANG.

Neumann, *Neuere amerikanische Zementfabriken mit Abwärmeverwertung*. Es werden 3 neuere Anlagen der Zementindustrie in Amerika beschrieben, in denen die Abgase der Brennöfen in Abhitzekeßeln zur Kraftdampferzeugung ausgenutzt werden. (Die Wärme 49. 840—42. 1926. Berlin.) NEIDHARDT.

I. Alexandrow, *Über die Anwendbarkeit des Portlandzements zum Tamponieren der Bohrlöcher*. Es kann kein für alle Bohrlöcher geeigneter Zement hergestellt werden, weil die chem. Zus. des Bohrlochwassers zu verschieden ist. Die Härtung des Zementes wird durch geringe Mengen von Erdölteer, Gips, Zucker, Gummi arabicum, Soda, Gerbstoffe gehemmt, u. zwar oft stärker, als durch größere Zusätze. Durch Masut, Zylinderöl oder Rohöl wird die Festigkeit des aus dem natürlichen Mergel auf nassem Wege hergestellten u. geblühten Zements weniger beeinträchtigt, als die des aus einem künstlichen Gemisch auf trockenem Wege hergestellten. Die organ., namentlich die Oxyssäuren verzögern, CaCl_2 u. viele Mineralsäuren beschleunigen das Härten. In der Praxis wird man stets den gewöhnlichen Portlandzement benutzen, dem aber für jede Bohrung besondere „Katalysatoren“ zugesetzt werden, die die schädlichen Bestandteile des Bohrlochwassers usw. neutralisieren u. das Härten beschleunigen werden. (Petroleum-Industrie [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 196—99. 1926.) BKM.

E. Sieurin, *Über die Veränderung von Silicasteinen während des Betriebes im Martinofen*. Die Erweichungstemp. von Silicasteinen wird durch Imprägnieren mit Eisenschlacken nicht oder nur wenig beeinflusst. Die Kegelschmelztemp. wird herabgesetzt, was aber nicht schadet. Das Wärmeleitvermögen wird durch die Schlackenaufnahme erhöht. Die Beständigkeit des Steins gegen Schlackenangriff wird durch Beimengung großer Mengen von Eisenoxyd herabgesetzt. Die Umwandlung eines unvollkommen gebrannten Steins im Martinofen geht so langsam vor sich, daß der Betrieb nicht gefährdet wird. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 7. 241—48. 1926. Höganäs, Schweden, Höganäswerke.) SALMANG.

K. Kuprejanow, *Chemie im Wegebau*. Analysevorschriften für die Rohmaterialien u. die fertigen Straßenpflaster usw. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 897—98. 1926.) BKM.

Heinrich Mallison, *Teerstraßenbau mit Emulsionen*. Kurze Besprechung der Oberflächenteerung u. der Innenteerung von Straßen u. deren Nachteilen, die hauptsächlich in ungleichmäßiger Verteilung des Teeres in der Steindecke bestehen. Dieser Übelstand soll durch das Kitionverf. (RASCHIG) u. das Magnonverf. (Rütgerswerke) beseitigt werden. Ersteres besteht darin, daß der lehmhaltige Sand, der den Schotter verbindet, mit Teer angemacht wird, wodurch die Erweichung des Sandes bei Regen verhindert wird. Bei dem Magnonverf. wird der zur Innenteerung dienende Teer mit anorgan. Stoffen zu einer Paste verührt, die mit W. eine Emulsion bildet, die auf der Straße verspritzt wird. Der Teer wird an den Oberflächen der Steine als Film festgehalten u. kann nicht abgespült werden. Beide Verff. werden angewandt. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1450—51. 1926. Charlottenburg.) SALMANG.

Georg Lockemann, *Über die Prüfung von Glas und Porzellan auf Arsengehalt*. Der Nachweis kleinster Spuren As in Gläsern oder Porzellan erfolgt durch Auskochen der Gefäße mit As-freier 2-n. NaOH (aus Natrium hydricum purissimum e Natrio). Das As wird nach Neutralisation durch Adsorption mittels einer Ferrilsg. u. NH_3 abgeschieden. Im Nd. wird es durch die MARSHSche As-Probe nachgewiesen. Der As-Gehalt betrug bei Jenaer Glas etwa 0,4%, bei gewöhnlichen Gläsern 0,003—0,01%, bei Porzellan war er kaum nachweisbar. (Keram. Rdsch. 34. 815—16. 1926. Berlin, ROBERT KOCH-Inst.) SALMANG.

—, *Anforderungen an Geschirrporzellan in den Vereinigten Staaten*. Normen u. Lieferungsbedingungen für gesintertes Porzellan. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 7. 272 bis 277. 1926.) SALMANG.

R. Rieke und Liselotte Mauve, *Die mechanische Prüfung von Gebrauchsgeschirr*. Beschreibung eines App. zur Best. der Kantenfestigkeit u. der Bodenfestigkeit von

Geschirr u. von Versuchsergebnissen an Porzellan u. Steingut. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 7. 248—71. 1926. Charlottenburg, Versuchsanstalt der Staatl. Porzellanmanufaktur.) SALMANG.

Ingenieurgesellschaft für Wärmewirtschaft A.-G., Köln a. Rh., *Rauchverbrennung an keramischen Rundöfen* nach Patent 424717, dad. gek., daß die Regelung der Zusatzmenge u. die Verschiebung der Zusatzstelle der w. Zusatzluft selbsttätig unter dem Einfluß von Rauchgasprüfern u. Temperaturmeßvorr. erfolgt. — Der Rauchgasprüfer kann im Schornstein hinter der letzten Luftzuführungsstelle angeschlossen werden. (D. R. P. 437 587 Kl. 80c vom 6/1. 1924, ausg. 25/11. 1926. Zus. zu D. R. P. 424717; C. 1926. I. 2228.) KÜHLING.

Chance Bros. & Co., Ltd., P. V. W. Gell, C. E. Gould, W. M. Hampton und H. S. Martin, Smethwick, England, *Ultraviolette Strahlen zurückhaltende Gläser*. Dem Glasansatz werden mehrere ultraviolette Strahlen zurückhaltende Stoffe, z. B. Ce u. Didym, zugefügt, welche das Glas so färben, daß die Färbungen sich gegenseitig aufheben. (E. P. 256 737 vom 5/6. 1925, ausg. 9/9. 1926.) KÜHLING.

Soc. La Radiotechnique, Paris, *Gläser*. Gläser von niedrigem Ausdehnungskoeffizienten, welche besonders zur Herst. elektr. Vorr. geeignet sind, werden aus SiO₂, B₂O₃ u. Na₂CO₃ enthaltenden Mischungen erschmolzen, in denen SiO₂ u. B₂O₃ im Verhältnis 85:15 u. vorzugsweise weniger als 75% SiO₂ vorhanden sind. (E. P. 258 872 vom 21/9. 1926, Auszug veröff. 17/11. 1926. Prior. 22/9. 1925.) KÜHLING.

August Sidler, Schweiz, *Borsilicatgläser*. Die Gläser enthalten SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃ u. Na₂O, z. B. 85% SiO₂, 3,3% Al₂O₃, 8,4% B₂O₃ u. 3,3% Na₂O. Die SiO₂ wird ganz oder zum Teil in Form krystallinischer oder amorpher, gegebenenfalls gefällter Säure oder teilweise als Alkalisilicat, das Al₂O₃ in Form von Alaun oder einfachen Salzen des Al mit Säuren oder NaOH in den Ansatz eingeführt. Alle Ausgangsstoffe sollen sich im Zustand feinsten Verteilung befinden u. gut gemischt sein. Zwecks Verhinderung der Entmischung preßt man mit oder ohne Bindemittel zu Stücken. Die Häfen sollen aus stark sauren oder neutralen Stoffen, z. B. den Oxyden der seltenen Erden, wie ZrO₂, hergestellt sein. Bei Einhaltung dieser Bedingungen liegt die Herstellungstemp. mehrere 100° unter der üblichen. (F. P. 611 301 vom 17/2. 1926, ausg. 25/9. 1926. Schwz. Prior. 17/2. 1925.) KÜHLING.

W. Lothes Nachf. Max Stephan, Gera, Reuß, *Herstellung keramischer Massen*, 1. dad. gek., daß dem Masseversatz durch den Silo nur ein Teil gemahlener Ton zugeführt wird, der mit der Schamotte vermischt wird, während der übrige Tonversatz der M. in dünnfl. Zustand dem Mischtrog zugeführt wird, u. zwar an Stelle von reinem W. — 2. Einrichtung zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß neben der Naßmischmethode eine Auflösevorr. für den Ton angeordnet ist, in welcher der Ton aufgeschlämmt wird. — Es werden beträchtliche Ersparnisse an Brennstoff u. Geräten erzielt. (D. R. P. 437 189 Kl. 80b vom 27/2. 1925, ausg. 12/11. 1926.) KÜHLING.

Urbain Bellony Voisin, Cette, Frankreich, *Herstellung ungefärbter Tonerde-Kalksteinzemente*. (D. R. P. 437 186 Kl. 80b vom 30/4. 1925, ausg. 15/11. 1926. Zus. zu D. R. P. 427895; C. 1926. II. 100. — C. 1926. II. 2997.) KÜHLING.

Friedr. Krupp Grusonwerk A.-G., Magdeburg-Buckau, *Herstellung von Tonerdeschmelzzement*, 1. dad. gek., daß kieselsäurereichem Ton in der Hitze durch Zusatz von kieselsäurelösenden oder kieselsäurebindenden Stoffen die SiO₂ mindestens bis zu dem für Tonerdeschmelzzement zulässigen Gehalt an SiO₂ entzogen u. die M. dann in der für die Zementindustrie bekannten Weise behandelt u. bis zum Schmelzen erhitzt wird. — 2. dad. gek., daß zum Lösen der SiO₂ Flußsäure zugesetzt wird. — Das Schmelzen kann auch unter Zusatz von Metallsiliciden bildenden Metallen oder Metallverb. u. einem Reduktionsmittel erfolgen. (D. R. P. 437 242 Kl. 80b vom 8/4. 1925, ausg. 15/11. 1926.) KÜHLING.

U. B. Voisin, Hérault, Frankreich, *Aluminiumzement*. Aus weißem Bauxit u. reinem Kalkstein stellt man einen Zement her, der wenigstens 25% Al_2O_3 , geringe Mengen SiO_2 u. 3—3 $\frac{1}{2}$ -mal so viel CaO als SiO_2 enthält. Die Klinker zerfallen beim langsamen Abkühlen freiwillig zu Pulver. (E. P. 259 203 vom 23/9. 1926, Auszug veröffentlicht 24/11. 1926. Prior. 2/10. 1925.)

KÜHLING.

G. E. Heyl, Westminster, *Zement*. Müll wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Brennstoff oder h. Verbrennungsgasen zweckmäßig im Drehofen bei Temp. geblüht, welche den F. der zurückbleibenden Asche nicht übersteigen. Das Erzeugnis wird mit den Stoffen versetzt, welche noch erforderlich sind, um einen zur Zementbldg. brauchbaren Rohstoff zu geben, u. von neuem geblüht. (E. P. 259 503 vom 31/5. 1926, ausg. 4/11. 1926.)

KÜHLING.

National Lime Association, übert. von: **John W. Stockett jr.**, Washington, V. St. A., *Rasch abbindende Kalkmischung*. Gebrannter u. gelöschter CaO werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Füllstoffen, wie Holzmehl, gemischt. (A. P. 1 604 577 vom 17/8. 1925, ausg. 26/10. 1926.)

KÜHLING.

Johann Jakob, Seebach-Zürich, *Herstellung von Kunststeinen*. (D. R. P. 437 187 Kl. 80b vom 15/11. 1925, ausg. 15/11. 1926. Zus. zu D. R. P. 417 360; C. 1926. II. 2747. — C. 1926. II. 3112.)

KÜHLING.

Hugh W. Johnston und **Meade P. Miller**, Houston, V. St. A., *Kunststeine*. Zur Herst. von Kunstmarmor oder anderen Kunststeinen dient eine Mischung von Portlandzement, Schwefel, Talkum u. gegebenenfalls Farbstoff, welche mit einer wss., mit Fe_2O_3 u. Alaun versetzten Lsg. von CaCl_2 zum Brei angerührt wird. (A. P. 1 604 169 vom 31/5. 1924, ausg. 26/10. 1926.)

KÜHLING.

National Lime Association, übert. von: **Major E. Holmes** und **Gail J. Fink**, Washington, *Schnell abbindende Mörtel*. Den Mörteln oder ihren Bestandteilen werden etwa 5% der Carbonate des Zn, Mn, Fe oder, vorzugsweise, Mg zugesetzt, wodurch die Abbindezeit der Mörtel erheblich herabgesetzt wird. (A. P. 1 604 575 vom 28/5. 1923, ausg. 26/10. 1926.)

KÜHLING.

National Lime Association, Washington, übert. von: **Frank C. Mathers**, Bloomington, und **Russel L. Hardy**, Woodville, V. St. A., *Rasch abbindende Massen*. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird unter Bewegung u. gegebenenfalls Zufuhr von Wärme, mit CO_2 behandelt, bis die Menge der aufgenommenen CO_2 1 $\frac{1}{2}$ —6, zweckmäßig 2 $\frac{1}{2}$ —4 $\frac{1}{2}$ °/o beträgt. Die so vorbereitete M. wird mit höchstens $\frac{1}{60}$ eines geeigneten organ. oder anorgan. Sulfats, wie Anilinsulfat, MnSO_4 , FeSO_4 oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, und gegebenenfalls Füllstoffen, wie Sand, Haaren o. dgl. gemischt u. geformt. (A. P. 1 604 576 vom 25/7. 1923, ausg. 26/10. 1926.)

KÜHLING.

Dynamidon-Werk Engelhorn & Co. G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, *Herstellung hochfeuerfester Magnesitmassen*. (D. R. P. 437 106 Kl. 80b vom 21/2. 1923, ausg. 15/11. 1926. — C. 1924. II. 393.)

KÜHLING.

Carl Roschmann, Hennigsdorf b. Berlin, *Herstellung feuerfester Massen*, bei denen das Bindemittel u. die Magerung die gleiche physikal. u. chem. Zus. besitzen, dad. gek., daß die als Ausgangsstoffe benutzten Stoffe (Schamotte, Schieferton, Quarz u. a.) fein gemahlen u. innig gemischt werden u. ein Teil von ihnen auf trockenem Wege geformt, gebrannt u. hierauf gekörnt wird, worauf aus dieser gekörnten M. u. dem Rest der feingemahlten Mischung die gewünschten Formlinge (Steine usw.) hergestellt u. gebrannt werden. — Die Massen zeigen hohe Widerstandsfähigkeit gegen schnelle Erhitzung u. Abkühlung, chem. Einw. der Flamme u. geschmolzene Metalle u. Salze. (D. R. P. 437 107 Kl. 80b vom 16/1. 1923, ausg. 15/11. 1926.)

KÜHLING.

Spezialfabrik für Farbenzerstäuber G. m. b. H. (Erfinder: **Reinhold Reich**), Berlin, *Herstellung von Wand- u. dgl. -platten*, dad. gek., daß auf eine zweckmäßig imprägnierte, aus organ. Material von geringer D., wie Kork, bestehende Platte durch Aufspritzen, Tauchen oder Streichen ein äußerst feiner, Steingut nachahmender Über-

zug aus keram. oder ähnlichem Material gebracht u. letzterer mit einer bekannten Kaltglasur versehen wird, wobei der die Steingutm. imitierenden Schicht zwecks Bindung mit der Grundplatte u. Verleihung der Spritzfähigkeit ein Klebstoff, wie Wasserglas oder gehärtete Gelatinesg., zugesetzt wird. — Die Erzeugnisse sind bei sehr geringer D. stoß-, druck- u. bruchsicher. (D. R. P. 437 243 Kl. 80 b vom 4/7. 1924, ausg. 15/11. 1926.) KÜHLING.

Norton Co., übert. von: **Mac Donald C. Booze**, Worcester, V. St. A., *Fußbodenplatten*, welche das Ausgleiten verhindern, werden erhalten, wenn eine durch Brennen einer Mischung von Ton, Feuerstein u. Feldspat erhaltene porzellanartige M. gekörnt, mit einer zerkleinerten, aus Ton, Feuerstein u. einer größeren Menge Feldspat erbrannten glasartigen M. u. gegebenenfalls einem Farbstoff, wie Cr₂O₃, gemischt u. die Mischung gebrannt wird. (A. P. 1 600 925 vom 27/10. 1922, ausg. 21/9. 1926.) KÜHL.

Alonzo B. Turk, Okmulgee, V. St. A., *Wasserdichtmachen von Gebäudeteilen, Schützen von Eisen u. dgl.* Die zu schützenden Flächen werden mit einem l. Silicat (Wasserglas), dann mit einer Lsg. von CaCl₂ u. schließlich mit einer Lsg. von Wachs oder Paraffin in einem flüchtigen Lösungsm. oder mit geschmolzenem Wachs oder Paraffin überzogen. (A. P. 1 602 726 vom 16/6. 1924, ausg. 12/10. 1926.) KÜHLING.

Adrien Vesque, Frankreich, *Mittel zum Trockenhalten von Mauern u. dgl.*, bestehend aus reinem Paraffin, farblosem Petroleum u. Leinöl. (F. P. 613 275 vom 23/3. 1926, ausg. 13/11. 1926.) KAUSCH.

Frederick W. Chamberlain, Knoxville, V. St. A., *Rohstoff für Straßenbeläge*. Sand wird mit Bitumen gemischt, dem 50—70% Staub zugefügt worden sind. (A. P. 1 603 192 vom 12/8. 1924, ausg. 12/10. 1926.) KÜHLING.

Patrick Francis Connelly, Little Rock, V. St. A., *Mischung für Straßenbeläge*, bestehend aus Ca(OH)₂, Steinklein, Teeröl, Gasolin u. Bitumen. (A. P. 1 604 260 vom 30/9. 1924, ausg. 26/10. 1926.) KÜHLING.

Hermann Dinkelspiel, Mannheim, *Herstellung widerstandsfähiger Straßenbauten* nach Patent 427771, dad. gek., daß man Hartgesteinsmaterialien (Basalt, Porphy, Granit u. dgl.) in Schotterform einbettet oder ihre Zwischenräume ausfüllt mit einer Füllmasse, bestehend aus Feinschlag von Kalkgestein oder Kreide, MgO u. dgl., ferner Oxyden, Hydraten, Carbonaten der Erdalkali-, Erd- oder Schwermetallgruppe allein oder in Mischung mit wasserlöslichen Silicaten oder Silicatlsgg. — Zweckmäßig wird der Grobschlag vor dem Zusatz der l. Silicate mit einem Überzug von CaO, MgO o. dgl. versehen, der sich mit dem Silicat umsetzt. (D. R. P. 437 398 Kl. 80b vom 11/11. 1925, ausg. 16/11. 1926. Zus. zu D. R. P. 427771; C. 1926. II. 100.) KÜHLING.

Paul L. Geer, übert. von: **Harold F. Wiggins**, Oakland, V. St. A., *Herstellung oder Ausbesserung von Mauern, Straßen o. dgl.* In einer Düse wird eine Asphalt emulsion u. eine feinpulverige Mischung von Kork oder Holzmehl oder beidem mit Zement oder Sand oder beiden gemischt u. gegen die auszubessernde oder zu überziehende Fläche geschleudert. (A. P. 1 602 105 vom 23/11. 1925, ausg. 5/10. 1926.) KÜHL.

J. Arnold Fleming, Modelling and pottery painting. Intro. by R. ANNING BELL. Glasgow: Jackson, Wylie Simpkin 1926. (72 S.) 8°.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

P. Wischnewski, *Herstellung von Superphosphat aus dem Ssaratower Phosphorit*. Es werden Betriebsanalysen von aus Ssaratower Phosphorit u. Knochenmehl hergestellten Superphosphaten mitgeteilt. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 895—97. 1926.) BIKERMAN.

S. Gericke, *Der Einfluß hoher Kalkgaben auf die Wurzellöslichkeit der Nährstoffe Kali und Phosphorsäure im Boden*. Vorläuf. Mitt. Vf. untersucht den Einfluß der Kalkung mit CaO u. CaCO₃ auf die Aufnahme von P u. K durch die Keimpflanze

nach NEUBAUER u. SCHNEIDER. Der „Kalkbedarf“ der verwendeten Marsch- u. Geestböden wurde wie folgt ermittelt: 25 g Boden wurden unter häufigem Schütteln 2 Tage mit gesätt. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg. behandelt u. im Dekantat die Höhe der Absorption bestimmt. Der pH der CaO -Reihe war 8,0—8,8, der der CaCO_3 -Reihe 7,0—7,5. Der Einfluß der Kalkung auf die Wurzellöslichkeit von P u. K ist verschieden; bei den Geestböden wurde die K_2O -Aufnahme erhöht, bei den Marschböden verringert; die P_2O_5 -Aufnahme wurde teils erhöht, teils verringert. Je ärmer ein Boden jedoch an wurzellöslicher P_2O_5 war, desto günstiger wirkte die Kalkung auf die P_2O_5 -Aufnahme ein. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 774—77. 1926.) TRÉNEL.

P. Stuch, *Einfluß verschiedener Ernährung und des Mehлтаubefalls auf die Halmfestigkeit einiger Kulturpflanzen.* (Ernährung d. Pflanze 22. 294—96. 1926. — C. 1926. II. 2105.) TRÉNEL.

E. Reinau, *Der kleine Kreislauf der Kohlensäure beim Anbau von Leguminosen.* Leguminosen zeigen eine besonders hohe CO_2 -Bodenatmung; werden die grünen Pflanzenteile entfernt, so geht die Bodenatmung rasch zurück; an der Grüngrenze ist der hohe CO_2 -Gehalt der Luft innerhalb des Bestandes nicht mehr nachweisbar. Aus diesen Beobachtungen schließt Vf. auf einen sehr lebhaften kleinen Kreislauf der CO_2 zwischen den Knöllchenbakterien u. der Wirtspflanze. Es scheinen demnach die Knöllchenbakterien das zuckerhaltige Material ihrer Wirte zu verzehren u. ihnen als CO_2 wieder zur Verfügung zu stellen, wodurch die Leguminosen über eine natürliche CO_2 -Düngung verfügen. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 787—89. 1926.) TRÉNEL.

W. T. Mc George, J. F. Breazeale und P. S. Burgess, *Aluminiumhydroxyd und das „Einfrieren“ der Alkaliböden beim Urbarmachen.* Vorläuf. Mitt. Beim Urbarmachen der Schwarzkalkaliböden durch Bewässerung, um die Alkalisalze auszulaugen, tritt die Erscheinung ein, daß die Durchlässigkeit der überfluteten Böden plötzlich aufhört, daß der Boden — wie die Farmer sagen — „einfriert“. Vff. führen diese Erscheinung auf die Ggw. von l. Aluminium zurück, weil sie durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Perkolationsgläsern reproduziert werden konnte. In der Hitze trat das „Einfrieren“ der Alkaliböden nicht ein, weil das $\text{Al}(\text{OH})_3$ in der Hitze körnig ausfällt. Vff. empfehlen, Alkaliböden mit reinem W. auszuwaschen, bis sie „einfrieren“; völlig trocken zu lassen u. zu kultivieren. (Science 64. 504—05. 1926. Arizona Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

D. J. Hissink, *Einige Gesichtspunkte aus der Bodenkalkfrage.* Zwischen den Größen K (Ton) = g CaO an 100 g Ton bzw. K (Humus) = g CaO an 100 g Humus gebunden, V = Sättigungszustand, pH u. Kalkfaktor = g CaO auf 100 g Humus um die neutrale Rk. zu erreichen, bestehen Zusammenhänge. Je mehr CaO die Ton-Humussubstanz aufnimmt, desto mehr steigen K (Humus) bzw. K (Ton), V u. pH , sinkt dagegen der Kalkfaktor. Aus den Titrationsergebnissen mit NaOH lassen sich die Mengen CaO , nötig für eine bestimmte Kalkzustandszahl, nicht berechnen. Für die Wrkg. einer Kalkdüngung auf das Pflanzenwachstum ist allem Anscheine nach das Pufferungsvermögen des Bodens von erheblichem Einflusse. Beschreibung der wichtigsten chem. Unterschiede von Hoch- u. Tiefmoor. (Landbouwkundig Tijdschrift, Maandblad van het Nederl. Genootschap voor Landbouwwetenschap. 38. No. 457. 16 Seiten. 1926. Sep. Groningen, Bodenkundig Inst.) GROSZELD.

J. Bordas, *Die kolloiden Antikryptogame.* Allgemeine Betrachtungen über die Vorteile der Verwendung kolloider Gifte zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen. Übersicht über die bis jetzt techn. hergestellten Präparate von kolloidem S u. kolloiden Cu -, C -, Cu-Zn -, Cu-As - u. Hg -Verbb. u. damit angestellte prakt. Verss. (Rev. gén. des Colloids 4. 289—94. 1926. Avignon, Station d'agronomie et de phytopathologie.) KRÜGER.

C. H. Popenoe, *Thallium als ein Insektenbekämpfungsmittel.* Vf. wandte die bekannte Giftwrkg. von selbst sehr verd. Tl -Salzslgg. an, um verschiedene Ameisenarten zu vernichten. Die rote Ameise reagierte auf As -Behandlung nicht, wohl aber

auf mit mit Ti_2SO_4 versetzten Sirup. Aus dem langsamen Absterben der Tiere schließt Vf., daß der Giftstoff sich langsam im Körper anhäufe u. erst bei ausreichender Dosis tödlich wirke. Die Tiere fraßen den Sirup so lange, bis die ganze Kolonie vernichtet war. Auch die Wanderameise zeigte sich als empfindlich diesen Metallsalzen gegenüber. Auf $\frac{1}{2}$ kg Zucker wandte der Vf. ca. 1,5 g Ti_2SO_4 an. (Science 64. 525. 1926. U. S. Dept. of Agriculture, Bur. of Entomology.)

HAASE.

Arthur Skibbe, *Wässriger Tabakextrakt zum Bespritzen von Bäumen*. Ein Tabakextrakt kann sowohl mit k. als auch mit h. W. gewonnen werden. Mit k. W. sind bei Verwendung von fein gemahlenem Tabakstaub 2 Stdn., bei Verwendung von Blättern 3—5 Stdn. u. bei Verwendung von Stengeln, Zweigen u. Schalen 12 Stdn. nötig, um den größten Teil des Nicotins auszuziehen. Unter Sieden oder gelindem Kochen reichen je nach der Qualität des Tabaks 3—15 Min. Bei zu starkem Sieden kann Nicotin verloren gehen. Ein konzentrierterer Auszug wird erhalten, wenn zu der kochenden Lsg. successive Tabakmengen zugesetzt werden u. der feuchte Tabak nach der Extraktion entfernt wird. Der konz. Extrakt (0,65% Nicotin) verliert die Hälfte seines Nicotingehaltes, wenn er nicht fest verschlossen aufbewahrt wird. Kochendes W., zu dem Tabak zugesetzt, extrahiert das Nicotin sehr schnell. (Chem. News 133. 263—64. 1926. Muldersolei [Cape Province], Elsenburg School of Agr.)

JOSEPHY.

L. Löhr, *Eine Methode zur Bestimmung der rentabelsten Fütterung im Abmelk-stall*. Vf. verifiziert an Fütterungsverss. das „Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren“ von E. MITSCHERLICH. Bedeutet b die Menge des Futtermittels, A den Milchhöchst-ertrag, a den wirklichen Ertrag, c den Wirkungskoeffizienten des Futtermittels, so ist

$$b = \log \sqrt{\frac{c}{A-a}}$$
; c einer großen Reihe von Futtermitteln wurden experimentell

bestimmt. An einem Beispiel wird gezeigt, wie das Gesetz erlaubt, unrationelle Über- oder Unterfütterung der Milchkühe zu vermeiden. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 780—87. 1926.)

TRÉNEL.

A. Jacob, *Die Pflanzenanalyse als Mittel zur Bestimmung des Nährstoffgehaltes der Böden*. Vf. berichtet über die Methode von G. N. HOFFER u. TROST, Kalimangel an der Anhäufung des Eisens im Knotengewebe der Maispflanze nachzuweisen (Bull. 298 der Purdue Univ.). Die Probe wird wie folgt ausgeführt: Zur Zeit der Reife wird der Stamm von Pflanzen mit gesunden Wurzeln mit einem Messer aus nicht rostendem Stahl gespalten u. auf den Knoten einige Tropfen einer 10%ig. wss. KCNS-Lsg. u. einer verd. HCl gebracht. Aus der Tiefe der Rotfärbung läßt sich der Fe-Gehalt schätzen. Zeigt die Mehrzahl der Pflanzen einen hohen Fe-Geh., so hat der Boden Kalimangel. Kalkgaben allein erhöhen den Fe-Geh. des Knotengewebes, Superphosphat verringert ihn, wenn kein Kalk gegeben wird, Kainit setzt ihn herab, auch wenn gekalkt wird. Ein Überschuß von Kali im Böden wird im Markgewebe des Stengels mit PtCl_4 nachgewiesen. Auf N wird mit Diphenylamin geprüft. (Ernährung d. Pflanze 22. 300 bis 302. 1926.)

TRÉNEL.

Friedrich Frodl, *Jodometrische Phosphorsäurebestimmung in Pflanzenprodukten und Ackerböden*. (Vgl. PREISINGER u. FRODL, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 17. 92; C. 1914. II. 589.) Durch die Fällung nach v. LORENZ (Landw. Vers.-Stat. 55. 183) gelang es, den Nd. für die Titration zu benutzen. Das Artmannsche Verf. wurde dadurch verbessert, daß der Nd. in Goochziegeln, auf deren Böden sich Papierscheibchen befinden, aufgefangen wird. Der Zusatz von Alkaliphosphaten kann bei Verwendung von Oxalsäure an Stelle der H_2SO_4 gespart werden. Oxalate werden in alkal. Lsg. von Hypobromit nur langsam oxydiert. Bei der jodometr. P_2O_5 -Best. mit Alkalihypobromit zeitigt die Benutzung der Oxalsäure an Stelle der H_2SO_4 guten Erfolg, wenn die Oxydation im Moment des Ansäuerns verhindert wird. Dies gelingt: 1. bei kleinen Ndd., bei denen man mit einer schwachen Hypobromitlsg. auskommt, 2. in

Ggw. eines Überschusses von KJ, 3. bei Anwendung eines Überschusses von Oxalsäure. Oxalsäure bewirkt quantitative J-Ausscheidung u. B. eines farblosen, beständigen MoO₃-Komplexes, wodurch die Red. der MoO₃ verhindert wird. — Vf. teilt die Vorschrift des vereinfachten Verf. mit. (Chem.-Ztg. 50. 825—27. 839—40. 868—69. 1926. Brünn.)

JUNG.

H. J. Conn und W. C. Holmes, *Fluoresceinfarbstoffe zur Bakterienfärbung mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung für Bodenpräparate*. Vff. untersuchten die für direkte Unters. auf Mikroorganismen im Boden bereits empfohlenen Farbstoffe *Erythrosin* u. *Rose bengale* u. 11 weitere derselben Gruppe mit dem Ergebnis, daß so ziemlich alle tiefer färbenden Stoffe der Gruppe Bakterien in Reinkulturen befriedigend färben, daß aber in Bodeninfusen einige von ihnen solche Affinität für die tote organ. Substanz haben, daß die anwesenden Bakterien verdeckt werden. Die besten Resultate ergaben sich mit *Rose bengale B*, gute auch mit den *Phloxinen* u. *Erythrosinen*. Das Verh. eines jeden der untersuchten Farbstoffe wechselt bei Anwendung auf ein Bodenpräparat je nach der Natur des zu färbenden Materials. (Stain Technology 1. Nr. 3; Journ. Franklin Inst. 202. 386. 1926. New York, Agric. Exp. Stat. Bureau of Chem.)

SPIEGEL.

Anaconda Copper Mining Co., übert. von: Eldon L. Larison, Anaconda, V. St. A., *Superphosphat*. Rohphosphat wird mit einer Mischung von H₃PO₄ u. H₂SO₄ aufgeschlossen. (A. P. 1 604 359 vom 24/3. 1926, ausg. 26/10. 1926.) KÜHLING.

American Cyanamid Co., übert. von: George Barsky, New York, *Düngemittel*, bestehend aus einer Mischung von Superphosphat, NaNO₃ u. weniger als 50% CaCN₂, z. B. 1250 Teile Superphosphat, 750 Teile NaNO₃ u. 250 Teile CaCN₂. (A. P. 1 599 198 vom 28/7. 1923, ausg. 7/9. 1926.)

KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Düngemittel*. (NH₄)₂HPO₄ u. NH₄NO₃ werden gemischt, gegebenenfalls unter Zusatz von KCl, K₂SO₄, anderen K- oder Ca-Salzen. Die Salze können in festem Zustande oder in Lsg. gemischt werden; in letzterem Falle erhält man die festen Mischdünger durch Abkühlen oder Verstäuben der konz. Lsgg. (E. P. 256 972 vom 10/8. 1926. Auszug veröff. 13/10. 1926. Prior. 14/8. 1925.)

KÜHLING.

American Cyanamid Co., übert. von: Frederick W. Freise, Palmyra, V. St. A., *Düngemittel*. Stickstoffhaltige organ. Abfälle, wie Haare, Woll-, Lederreste u. dgl. werden in konz. H₂SO₄ gel., die Lsg. unmittelbar darauf zum Aufschließen von Rohphosphat verwendet u. anschließend mit Kalkstickstoff versetzt. Z. B. löst man 200 Teile stickstoffhaltige Abfälle in 1900 Teile H₂SO₄ von 52° Be', gibt 1000 Teile feingemahlene Rohphosphat u. nach Aufschluß des letzteren 500 Teile Kalkstickstoff hinzu. (A. P. 1 601 954 vom 23/7. 1923, ausg. 5/10. 1926.)

KÜHLING.

Compagnie de l'Azote et des Fertilisants S. A., Genf, *Entstauben und Geruchlosmachen von Kalkstickstoff*. Vor der Behandlung mit CO₂ u. überhitztem Dampf gemäß dem Hauptpatent wird der Kalkstickstoff mit W. oder wss. Lsgg., besonders von Klebmitteln, behandelt, z. B. mit solchen Mengen W. o. dgl., welche den im Kalkstickstoff enthaltenen freien CaO ablöschen. (Schwz. P. 116 520 vom 9/3. 1925, ausg. 1/9. 1926. Zus. zu Schwz. P. 116 161; C. 1926. II. 2841.)

KÜHLING.

Martin Lange, Heilbronn a. N., *Darstellung von gleichzeitig zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen und zur Düngung dienenden Mitteln*, aus Lsgg. von nitrirten KW-stoffen oder Phenolen in H₂SO₄, dad. gek., daß diesen Lsgg. in an sich bekannter Weise Phosphate o. dgl. zum Aufschließen zugesetzt werden. — Z. B. werden der zum Aufschließen von Phosphorit erforderlichen Menge H₂SO₄ 10% ihres Gew. einer oder mehrerer Mono-, Di- oder Polynitroverb. von KW-stoffen, Phenolen oder deren Homologen zugesetzt u. die Säure alsdann in einer geeigneten Vorr. mit dem Phosphat gemischt u. schließlich ein streufähiges, gleichzeitig düngend u. Pflanzenschädlinge ver-

tilgend wirkendes Pulver erhalten, das keine Schädigung der Pflanzenwurzeln bewirkt. (D. R. P. 438 006 Kl. 451 vom 10/12. 1920, ausg. 3/12. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Herbert Cave, *Fertilisers: their sources, manufacture, and uses*. London: Pitman 1926. (128 S.) 8°.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. J. Lowry, *Rationelle Kupfolenpraxis*. Eine Besprechung dieses Gegenstandes ohne neuere Unterss. u. Feststellungen. (Foundry 54. 936—38. 1926. Chicago, HICKMAN, WILLIAMS & Co.) WILKE.

C. H. Herty, jr., *Die Schwefelabsorption während des Schmelzens im Siemens-Martinofen*. Der S im Gase ist von großem Einfluß auf den S-Gehalt des Metalles in der Schmelzperiode; ein hoch-S-haltiges Gas läßt einen bedeutenden Teil S in den Schrott übergehen. Dagegen entschwefelt ein wenig-S-haltiges Gas teilweise den Schrott. Hält man alle anderen Bedingungen gleich, so ist der S-Gehalt des Endproduktes stets proportional dem S-Gehalt des benutzten Brennstoffs. (Mining and Metall 7. 444—47. 1926. U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

Th. Stassinot, *Versuche mit elektrischen Glühöfen*. Bei der Konstruktion von elektr. Glühöfen kommt es auf die Bemessung der Schamottewand- u. Isolierstärken an. Vf. berichtet über diesbezügliche Verss. an einem elektr. Glühofen u. gibt wichtige Betriebsdaten. (Stahl u. Eisen 46. 1537—49. 1926. Dinslaken.) LÜDER.

Friedrich Körber, Franz Wever und Heinz Neuhaus, *Über die Verwendung des Hochfrequenz-Induktionsofens für die Edeltahlerzeugung*. Es werden die elektr. Grundlagen der Hochfrequenzheizung erörtert u. die beim Frischen u. Desoxydieren im Hochfrequenzofen beobachteten metallurg. Eigenheiten beschrieben, wobei die starke Bewegung des Bades besonders auffällig ist. Die Möglichkeit der Verwendung dieser Öfen im Großbetriebe wird als gegeben angesehen. (Stahl u. Eisen 46. 1641—49. 1926. Düsseldorf.) LÜDER.

Rudolf Genwo, *Betriebserfahrungen mit einem Elektroofen im Gießereibetriebe*. An Hand von Betriebsergebnissen des elektr. Lichtbogenofens erläutert Vf. die Frage der wirtschaftlichen Anwendungsweise in den verschiedenen Zweigen der Gießerei. Danach ist der Elektroofen mit Vorteil bei Herstellung von *Stahlguß*, hochwertigem *Grauguß*, sogar von *Temperguß* zu verwenden, dagegen bei der Erzeugung von synthet. *Roheisen* nur dann, wenn die Strompreise genügend niedrig sind. (Stahl u. Eisen 46. 1697—1701. 1926. Wetter.) LÜDER.

J. Bronn, *Einiges über Hochfrequenzöfen*. Vf. berichtet über eine Reihe von techn. Grundlagen, die beim Bau von Hochfrequenzöfen zu beachten sind, so z. B. die Abhängigkeit der Wärmeaufnahme der zu erhaltenden Werkstoffe von ihrer elektr. Leitfähigkeit, von der Periodenzahl, von den Abmessungen des zu erhaltenden Körpers usw. Schließlich werden die Hochfrequenzöfen mit anderen Induktionsöfen bzgl. ihrer Wirtschaftlichkeit verglichen. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 333—38. 1926. Hannover.) LÜDER.

A. Sanfourche, *Die Zementation des Eisens durch Siliciumchlorid*. In der einen Vers.-Reihe wurden die Dämpfe von auf 40° erhitztem SiCl₄ durch einen N-Strom über die erwärmten Eisenstäbe geleitet. Eine Rk. tritt bei 800° ein, indem eine Oberflächenschicht einer Eisen-Siliciumlegierung entsteht, deren Dicke mit der Temp. u. der Arbeitsdauer steigt. Bei der 2. Versuchsserie erfolgte die Zuleitung der SiCl₄-Dämpfe durch H; die Wrkg. ist hierbei stärker. Die Kleingefügeprüfung zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen der Legierungsschicht u. dem unteren Metall. Beide sind, wenn die Behandlung im N-Strom erfolgte, durch eine dünne graphitreiche Lage voneinander getrennt, die von der Zers. des eutektoiden Zementits unter dem Einfluß des Si herührt. Bei den Proben im H-Strom kommt es vor, daß man keinen Graphit zwischen

den beiden Zonen feststellen kann; dies ist aber nicht immer der Fall. Man kann dann annehmen, daß der H, dessen entkohlender Einfluß bekannt ist, die Entfernung des C an der umgewandelten Stelle vor oder nach der Silizierung hervorruft. — Zu bemerken ist, daß die gebildete Legierungsschicht niemals mehr als 14% Si enthielt, auch dann nicht, wenn die Zementation bis zum Kern getrieben wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 791—93. 1926.)

KALPERS.

Oliver Smalley, *Untersuchungen über gegen Wärme- und Hammerschlagbildung beständiges Gußeisen*. I. Die verschiedenen Strukturzust., physikal. Eigg. usw. werden vom Vf. den Wrkgg. der eingeschlossenen Gase, der chem. Form der S-Verbb. u. dem mechan. suspendierten Eisenoxyd zugeschrieben. Nach einem geschichtlichen Überblick wurde der relative Einfluß von Fe-Si-, Ca-Si-, u. Zr-Si-Legierungen auf die Härte, Graphitabscheidung u. Festigkeit von Weißeisen mit 2,6% Gesamt-C, 0,90% Si, 0,15% P, 0,30% Mn u. 0,06% S besprochen. Die benutzte Ca-Si-Legierung bestand aus 25% Ca, 55% Si u. 5% Fe, das Fe-Si hatte 50% Si, die Mg-Si-Legierung 12% Mg, 40% Mn u. 40% Si u. die Zr-Si-Legierung 35% Zr, 45% Si u. 20% Fe. Jede dieser Legierungen wurde zerkleinert u. in die Gießpfanne unter stets gleichen Bedingungen zugegeben. Ein 1%ig. Zusatz der Ca-Si-Legierung macht einen Guß mit 1,9 cm gleichmäßig grau, Gußstücke mit geringerem Querschnitt besitzen weiße Ecken u. Kanten u. sind schwer mit der Maschine zu bearbeiten; mit weniger als 1 cm sind die Gußstücke rein weiß. Bei einem 1%ig. Fe-Si-Zusatz sind die entsprechenden Grenzen 5, 2,5 u. 1,3 cm; bei einem Zusatz von 0,50% Ca-Si + 2,5% Fe-Si wurden vollkommen graue Gußstücke mit 0,6 cm erreicht. Die Anwendung von 0,50% Mg-Si + 0,25% Fe-Si war nicht wirksamer als die Benutzung von 1% Fe-Si, das gleiche gilt für einen Zusatz von 0,75% Zr-Si + 0,50% Fe-Si, der sich gleich einem Zusatz von 1% Ca-Si erwies. Zum Schluß wird das Wagenrad-Fe besprochen. (Foundry **54**. 946—50. 1926. New York.)

WILKE.

Otto Heinz Lehmann, *Die Abnutzung des Gußeisens bei gleitender Reibung*. Vf. gibt einen allgemeinen Überblick über die bisherigen Verss. bzgl. der Abnutzungsfestigkeit von Gußeisen u. beschreibt eine einfache Prüfmaschine zur Durchführung von Verschleißverss. Die Verss. selbst erstrecken sich auf Grauguß u. Stahl. Es wird nachgewiesen, daß die Brinellhärteprüfung nicht zur Beurteilung des Verschleißes herangezogen werden kann, daß vielmehr auch die Gefügeprüfung nötig ist. Schließlich wird der Einfluß der verschiedenen Gefügeelemente, insbesondere des Perlits u. der Phosphideutektikums, erläutert. (Gießereiztg. **23**. 597—600. 623 bis 626. 654—56. Berlin. 1926.)

LÜDER.

R. D. Allen, *Brüchigwerden von Schwarzkern-Temperguß beim Erhitzen von überbeanspruchtem Material*. Das Brüchigwerden von Schwarzkern-Temperguß (Auftreten von weißen Bruchflächen) wird eingehend untersucht. Eine Erklärung der Erscheinung u. ein die Bruchgefahr beseitigendes Verf. der Wärmebehandlung werden angegeben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**. 630—37. 1926.)

KANGRO.

R. T. Rolfe, *Die Wirkung des Phosphors im Stahl*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von MCINTOSH (Mining and Metall **7**. 332; C. **1926**. II. 2014), daß man P als ein Legierungselement im Fe u. nicht als Verunreinigung zu behandeln habe; daran ändert auch nichts, daß in manchen Fällen P zum Stahl mit Absicht zugesetzt wird. (Mining and Metall **7**. 518—19. 1926. Bedford [England].)

WILKE.

Léon Guillet und **Albert Roux**, *Einfluß der Gase auf die Eigenschaften der Stähle*. Probestücke aus Stahl mit 0,04 bzw. 0,13 bzw. 0,44% C wurden nach Glühen teils an der Luft, teils im Vakuum hinsichtlich der mechan. Eigenschaften miteinander verglichen. Die Entweichungsgeschwindigkeit ist sehr gering, wenn die Temp. der Stäbe weniger als 700° beträgt. Bei den Gasen handelt es sich um CO₂, CO, H, N u. Spuren von CH₄; H u. CO herrschen vor u. erreichen ein Verhältnis von je 40% des Gasgemisches. Während der Zerreißfestigkeitsvers. nur geringe Abweichungen ent-

sprechend den unterzogenen Behandlungen aufweist, sind die Ergebnisse der Schlag-u. Härteverss. von größerem Interesse. Der elektr. Widerstand des Stabes mit 0,04% C beträgt nach einer Glühdauer von 2 Std., 30 Min. im Vakuum 10,20 Michrom/cm²/cm, nach Glühen an der Luft 13,23 Michrom/cm²/cm. Das kristallin. Gefüge ist bei dem im Vakuum erhitzten Stab weniger grob als bei dem an der Luft erwärmten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 717—19. 1926.)

KALPERS.

F. T. Sisco, *Die Konstitution von Stahl und Gußeisen*. IV. (III. vgl. Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**. 267; C. **1926**. II. 3115.) Der vorliegende Aufsatz behandelt: die Umwandlungspunkte von Stählen mit niedrigem u. mittlerem Kohlenstoffgeh., ihre Eigg. u. Konst. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**. 457—75. 1926.)

KANGRO.

A. Lissner, *Rüttelherd zur Vergütung von flüssigem Gußeisen und Stahl*. Eine Diskussion patentrechtlicher Art, welche sich auf den gleichnamigen Aufsatz von IRRESBERGER (Stahl u. Eisen **46**. 869; C. **1926**. II. 1180) bezieht. Entgegnung von IRRESBERGER. (Stahl u. Eisen **46**. 1705—06. 1926. Brünn, Spandau.)

LÜDER.

Keizō Iwasé, *Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff: Die Reduktion von Eisenerzen, Zementation und Gasaufnahme von Eisen und Stahl*. An Hand der vorhandenen Literatur stellt Vf. das ternäre System Fe—O—C theoret. zusammen. Dann werden Vorgänge bei der Red. von Fe-Erzen durch C, die Aufnahme von CO u. CO₂ durch Fe u. Stahl u. die Zementation aus diesem Diagramm zwanglos erklärt. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. **15**. 511—29. 1926.)

LÜDER.

Keizō Iwasé, *Die Aufnahme von Gasen durch Metalle und Legierungen im flüssigen und festen Zustande*. Es wurden die Löslichkeiten von H₂, N₂, CO u. CO₂ in den reinen Metallen Fe, Cu, Sn, Al, Zn u. in Silumin u. Bronze unter Atmosphärendruck bei verschiedenen Temp. untersucht. Im fl. Zustande lösen die Metalle im allgemeinen mehr Gase auf als im festen u. die Löslichkeit steigt mit der Temp., außer bei CO u. CO₂. — H₂ ist löslich in Fe, Cu, Zn, Sb, Sn, Al, Gußeisen, Silumin u. Bronze; N₂ in Fe, Cu, Al, Silumin u. Gußeisen, aber nicht in Zn, Sn u. Sb; CO u. CO₂ lösen sich in Fe, Cu u. Gußeisen, aber nicht in Zn, Sn u. Sb. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. **15**. 531—66. 1926. Sendai [Japan].)

LÜDER.

Hakar Masumoto, *Eine neue Umwandlung des Kobalts und die Zustandsdiagramme Nickel-Kobalt und Eisen-Kobalt*. Durch Messungen der elektr. Leitfähigkeit, therm. Ausdehnung, Wärmeentwicklung u. Änderung des magnet. Zustandes stellte Vf. fest, daß das Co oberhalb 400° einen Umwandlungspunkt besitzt. Durch Zusatz anderer Metalle, besonders Fe, wird die Umwandlung weitgehend beeinflusst. Die Röntgenuntersuchung des Co zeigte bei niedriger Temp. ein raumzentriertes, oberhalb der Umwandlung ein flächenzentriertes Gitter, beide von ferromagnet. Charakter. Weitere Messungen gleicher Art erstreckten sich auf Legierungen von Fe-Co u. Ni-Co. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. **15**. 449—77. 1926. Sendai [Japan].)

LÜDER.

J. V. W. Reynders, *Die russischen Manganvorkommen*. Besprechung der Vork. u. bildliche Darst. der primitiven Abbaumethoden, die bis jetzt dort ausgeführt wurden. (Mining and Metall **7**. 515—17. 1926. New York.)

WILKE.

L. Silpert, *Über die Wirtschaftlichkeit des Regenerierens von Manganablauge im Veldonprozeß*. Erörterung der Frage, bei welchen Preisen auf Mn, HCl usw. das Regenerieren von Mn wirtschaftlich ist. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 1051—54. 1926.)

BIKERMAN.

Alfred Petersen, *Die moderne Forschung auf dem Gebiete der Nichteisenmetalle, insbesondere der Leichtmetalle*. Vf. behandelt zusammenfassend die wirtschaftliche u. techn. Bedeutung der Leichtmetalle, ihre Anwendung u. die Entw. der Forschung ihrer mechan. Eigg. u. ihrer Korrosionsbeständigkeit. (Naturwissenschaften **14**. 1049 bis 1058. 1926. Frankfurt a. M.)

JOSEPHY.

Hikoroku Shōji, *Über die Plastizität von Metallen*. Vf. gibt eine mathemat. Definition der Plastizität, hat die Plastizität an einigen Metallen gemessen u. ordnet dieselben in folgender Reihe: *Cd, Pb, Sn, Au, Zn, Ag, Al, Cu*. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. 15. 427—43. 1926.) LÜDER.

Hikoroku Shōji und **Yoshio Mashiyama**, *Über die Plastizität von Metallen bei hohen Temperaturen*. Es wurde die Plastizität von *Pb, Sn* u. *Cd* bei verschiedenen Temp. gemessen. Die Plastizität von Metallen steigt sehr schnell mit Erhöhung der Temp. u. wird beim F. sehr groß. Die Elastizitätsgrenze der Metalle sinkt mit steigender Temp. u. wird beim F. gleich Null. Die Elastizitätsverhältnisse mehrerer Metalle zueinander ändern sich ebenfalls, wenn man andere Temp. in Betracht zieht. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. 15. 443—47. 1926. Sendai [Japan].) LÜ.

Carl Benedicks und **Per Sederholm**, *Die anomale Ausdehnung von Invar*. Daß ZERNIKE (vgl. S. 349) den anomalen Ausdehnungseffekt an *Invar* (vgl. Arkiv f. Mat., Astron. o. Fysik 19. B. Nr. 1; C. 1925. II. 1892) nicht beobachtet hat, führen Vff. auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurück, die bei der Unters. von ZERNIKE besonders ungünstig waren. (Nature 118. 842. 1926. Stockholm, Metallograph. Inst.) JOSEPHY.

G. Doan, *Über das System Aluminium-Calcium-Silicium*. Vf. untersuchte das System *Al-Ca-Si* therm. u. mkr. u. stellte nach der Guertlerschen Klärkreuzmethode die Gleichgewichtsverhältnisse fest. Die beiden Schnitte *Al-CaSi₂* u. *CaAl₃-CaSi₂* wurden dabei als quasibinär erkannt. Auf dem Schnitt *Al-CaSi₂* liegt ein Eutektikum mit dem F. 637° u. dem Gehalt von 4,6% *CaSi₂*. Die FF. der binären Eutektika *Al-Si* u. *Al-Ca* werden durch Zusatz von *Ca*, bezw. *Si* nicht verändert. Sämtliche hergestellten Legierungen waren an der Luft beständig, solche mit höherem *Ca*-Gehalt waren spröde. Die Möglichkeit künstlicher Härtung nach Art des Duralumins kommt bei diesen Legierungen nicht in Frage. — Der Arbeit sind eine Reihe von Schlibildern beigelegt. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 350—55. 1926. Berlin.) LÜDER.

M. Hansen, *Der Aufbau des Rotgusses*. Vf. gibt eine Übersicht über die Konst. der *Cu*-reichen *Cu-Sn-Zn*-Legierungen, die in der Praxis als „Rotguß“ bezeichnet werden, an Hand der vorhandenen Literatur über dieses Gebiet. Dem Aufsatz sind eine Reihe von Diagrammen beigelegt. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 347—49. 1926. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

J. C. Kielman, *Schmieden durch Stauchungsverfahren*. Das Schmieden von Kugellagern, die Herst. von Matrizen u. Werkzeugen wird besprochen. Die in Anwendung kommenden Stahllarten, ihre Besonderheiten, Härtungsverf. u. die Vorzüge der Stauchungsverfahren werden eingehend erörtert. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 10. 599—614. 1926.) KANGRO.

L. E. Everett, *Die Auswahl eines Schweißverfahrens*. Die Arbeitsverf. in der Nugent Steel Castings Company, Chicago, Illinois, werden beschrieben. (Acetylene Journal 28. 277—79. 1926.) WILKE.

Norbert Metz, *Experimentelle Untersuchungen des Materialflusses beim Walzen von Trägern*. (Stahl u. Eisen 46. 1577—82. 1926. Luxemburg.) LÜDER.

Charles H. Proctor, *Elektroplattierung mit Zinn*. Neuerdings hat sich im Großbetrieb folgendes Bad gut bewährt: 780 g Natriumstannat, 57 g wasserhaltiges Zinnoxyd, 3,5 g pulverige weiße Stärke u. 454 l W. Kaliumresinate sind ein hervorragendes kolloidales Hilfsmittel für diese Bäder. Badtemp. 70—80°, Anoden 70% *Sn* u. 30% *Stahl*, 4—6 Volt. Es werden außerdem noch einzelne Betriebsdaten gegeben. (Metal Ind. [New York] 24. 502—03. 1926.) WILKE.

Jean Cournot und **Jean Bary**, *Über einige elektrolytische Überzüge des Aluminiums und der Leichtlegierungen, ihr Anhaften und ihren Widerstand gegen die Korrosion durch Seewasser*. An *Al* u. *Duralumin* wurden elektrolyt. Ndd. von *Cd, Co* u. *Cr* nach vorherigem Überziehen mit *Cu* untersucht. Es wurden Überzugsdicken erreicht beim *Cu*

von 0,013 mm (Stromstärke 1 Amp./dm², Arbeitsdauer 30 Minuten), beim Cd von 0,012 mm (Stromstärke 0,8—0,4 Amp./dm² am Beginn bis zur Beendigung des Prozesses, Arbeitsdauer 40 Minuten), beim Co von 0,012 mm (Stromstärke 2 Amp./dm², Arbeitsdauer 40 Minuten), beim Cr von 0,07—0,08 mm (Stromstärke 8—15 Amp./dm², Arbeitsdauer 40—45 Minuten.) Die Anhaftung all dieser Proben war sehr befriedigend, nachdem jedesmal die Vorsichtsmaßregeln für die Ausführung der Arbeiten u. das Beizen streng eingehalten wurden. Bei den Verss. zur Feststellung des Widerstandes gegen Korrosion durch künstliches Seewasser wurde beobachtet, daß der Angriff an der Badoberfläche ausgeprägter ist als in dem eingetauchten Metallteil. — Andererseits wurde in manchen Fällen eine Härtung der Metalloberfläche infolge des Nd. nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 789—91. 1926.) KALPERS.

W. S. Patterson, *Der Einfluß gewisser Verunreinigungen im Zink auf die Korrosion desselben in Säuren und Sauerstoff enthaltenden Lösungen.* Es werden Verss. über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Korrosion von Zn in 0,5% H₂SO₄ in SO₂-Atm. u. in KCl-Lsgg. angestellt. — Die Korrosion in 0,5%ig. H₂SO₄ wird durch Sb, Fe u. Cu beschleunigt. Cd u. Pb setzen die Korrosionsgeschwindigkeit herab, was wahrscheinlich auf die Bldg. von festen Lsgg. mit dem Zn u. Herabsetzung des Lösungsdrucks zurückzuführen ist. — In einer SO₂-Atm. sind reines Zn u. Zn mit Pb-Zusatz am widerstandsfähigsten, während Zn mit Cu- u. Fe-Zusatz am schnellsten angegriffen wird. — In Sauerstoff enthaltenden 0,5%ig. KCl-Lsgg. ist der Einfluß der Verunreinigungen weniger ausgesprochen. Fe-Zusatz verlangsamt, Sb-Zusatz beschleunigt die Korrosion; Cd, Pd u. Cu sind ohne Wrkg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T 325—30. 1926.) KANGRO.

Industrial Development Corp., Portland, übert. von: **Matthew M. Merritt**, Middleton, V. St. A., *Elektrolytische Metallgewinnung.* Innerhalb von mit Pb oder einem anderen Metall, welches während der Elektrolyse nicht angegriffen u. als Anode geschaltet wird, ausgeschlagenen Trögen werden an den Enden kon. verjüngte Holzzylinder gedreht, auf deren Oberfläche ein Bleibelag angeordnet ist, der als Träger eines als Kathode dienenden Belages von Cu o. dgl. dient. Dieser Belag ist zwecks besseren AblöSENS des auf ihm niedergeschlagenen Metalls mit einer Schicht von Kupferamalgame bedeckt. Der aus einer beliebigen Metalllsg., z. B. schwach angesäuerter Kupfervitriollsg. bestehende Elektrolyt wird im stetigen Strom an dem langsam gedrehten Zylinder vorbeigeführt. Das niedergeschlagene Metall wird stetig von einer den Zylinder umgebenden Vorr. in dem Maße abgel., in dem es entsteht. (A. P. 1 601 690, 1 601 691 u. 1 601 692 vom 20/8. 1925, ausg. 28/9. 1926.) KÜHLING.

I. Baschilow, Moskau, *Behandlung kalkhaltiger Erze.* Die gegebenenfalls geglühten Erze werden fein gemahlen u. dann mit der Lsg. eines Ammoniumsalses, wie NH₄Cl, behandelt. Cu u. Ca gehen dabei in Lsg. Die Lsg. wird mit NH₃ u. mit CO₂ behandelt, vorzugsweise mit den beim Glühen u. der Behandlung mit dem Ammoniumsals entstandenen Nebenerzeugnissen, wobei das Ammoniumsals zurückgebildet wird u. CaCO₃ entsteht. (E. P. 257 084 vom 31/7. 1925, ausg. 16/9. 1926.) KÜHLING.

Brück, Kretschel & Co. und **Otto Kippe**, Osnabrück, *Brikettieren von Feinerzen, Gichtstaub, Kiesabbränden, Kokslein und sonst verhüttbaren Stoffen.* (D. R. P. 437 681 Kl. 18a vom 9/8. 1924, ausg. 25/11. 1926. — C. 1926. I. 2142.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Metallurgisches Verfahren.* Schwefelhaltige Kupfererze werden durch Schaumschwimmverf. o. dgl. in einen kupferreichen u. einen kupferarmen Teil zerlegt, der kupferarme geröstet, um möglichst viel Kupfer in Form von CuSO₄ zu gewinnen, das Erzeugnis mit verd. Säure ausgelaugt, die eisenhaltige Lsg. mit SO₂ u. gegebenenfalls gefälltem CuS behandelt, elektrolysiert, wieder mit SO₂ u. gegebenenfalls gefälltem CuS behandelt, von neuem elektrolysiert usw. Der kupferreichere Anteil wird in einer sauerstofffreien, gegebenenfalls reduzierenden

Atm. auf Weißglut erhitzt, wobei sich metall. Cu u. Schwefel bildet, der zum Teil schon hierbei in H₂S überseht, zum Teil mittels H₂ in H₂S verwandelt wird. Dieser H₂S wird zur Fällung der noch Cu enthaltenden Ablaugen der vorher erwähnten Elektrolyse verwendet. Aus dem beim Glühen entstandenen metall. Cu werden Anoden gegossen, welche bei der Elektrolyse der oben erwähnten Lsgg. von CuSO₄ verwendet werden. (A. P. 1 602 795 vom 31/1. 1925, ausg. 12/10. 1926.) KÜHLING.

Vereinigte Werke Dr. R. Alberti & Co., Goslar a. Harz, *Aufarbeitung Zink, Eisen und Kieselsäure enthaltender Schlacken*. Die feingepulverten Schlacken werden mit gepulvertem Steinsalz gemischt u. die Mischung unter stetigem Rühren mit H₂SO₄ behandelt. Das Erzeugnis wird im Luftstrom geröstet u. mit W. ausgelaugt. Die Lsg. enthält ZnCl₂ u. Na₂SO₄, welche in bekannter Weise getrennt werden. Das rückständige Fe₂O₃ kann als roter Farbstoff verwendet werden. (E. P. 259 188 vom 25/8. 1926, Auszug veröff. 24/11. 1926. Prior. 29/9. 1925.) KÜHLING.

Evan James Lewis, Canonsburg, V. St. A., *Enthärten von Stahl*. Der zu enthärtende Stahl wird auf Dunkel- bis Hellrotglut erhitzt, sofort in eine etwa 65° w., wss. Lsg. getaucht, welche NaOH u. Seife enthält u. 5—10 Min. in dieser belassen. Er läßt sich dann leicht mechan. bearbeiten u. wird, wenn das geschehen, von neuem gehärtet. (A. P. 1 602 274 vom 5/5. 1922, ausg. 5/10. 1926.) KÜHLING.

Lucien Paul Basset, Paris, *Unmittelbare Herstellung von kohlenstoffhaltigem oder kohlenstoffreiem Eisen im Drehrohrofen*. (D. R. P. 437 912 Kl. 18a vom 23/6. 1920, ausg. 1/12. 1926. F. Prior. 3/9. 1918. — C. 1922. IV. 318.) KÜHLING.

Metal Research Corp., übert. von: **Charles E. Parsons**, New York, und **Samuel Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Reines Eisen aus seinen Erzen*. Die zerkleinerten Erze werden bei Temp. zwischen 815 u. 975° der Einw. von im Gegenstrom zugeführter, schwefelfreier, reduzierender Gase ausgesetzt, abgekühlt u. das entstandene Metall magnet. von der Gangart geschieden. Als reduzierende Gase können H₂, Generatorgas, Leuchtgas o. dgl. verwendet werden. Die Reduktionstemp. liegt oberhalb derjenigen, bei der pyrophores Fe entsteht u. unterhalb derjenigen, bei welcher Fe sintert oder schm. u. deshalb Schlacken oder andere Verunreinigungen einschließt. Das Erzeugnis rostet schwer, läßt sich leicht mechan. bearbeiten u. ist vor allem zur Herst. von Stahllegierungen geeignet, welche frei von Gasbestandteilen u. eutekt. Beimengungen sind. (A. P. 1 603 710 vom 17/10. 1923, ausg. 19/10. 1926.) KÜHLING.

Rheinisch-Nassauische Bergwerks- & Hütten A.-G. und Alfred Spieker, Stolberg, Rhld., *Entzinken von Bleischlacken, Muffelrückständen, armen Zinkerzen, zinkhaltigen Kiesabbränden usw.* (D. R. P. 437 055 Kl. 40a vom 18/3. 1920, ausg. 11/11. 1926. — C. 1921. IV. 119.) KÜHLING.

Gilbert Rigg, Melbourne, Australien, *Verfahren, vorgeröstete Zinkblende u. dgl. auf dem Gebläserost fertig zu rösten*. (D. R. P. 437 104 Kl. 40a vom 11/3. 1920, ausg. 6/11. 1926. Aust. Prior. 30/10. 1917. — C. 1922. II. 571.) KÜHLING.

Filip Tharaldsen, Oslo, *Erzeugung von Zink im Lichtbogen-Strahlungssofen*. (D. R. P. 437 196 Kl. 40c vom 22/11. 1921, ausg. 13/11. 1926. — C. 1923. IV. 453.) KÜHLING.

Helene Schumacher, München, *Scheidung Zink und Eisen enthaltender Pyrite in ihre Bestandteile*, dad. gek., daß die abgerösteten Kiese mit Eisenerz bzw. den eisenreichen Rückständen der Kupferextraktion gemischt u. unter Zugabe weiterer Mengen Grünkies in solchem Verhältnis agglomeriert werden, daß die anfallenden Röstgase durch Vermischen mit den Röstgasen der Pyritöfen auf den für die Gewinnung von H₂SO₄ zweckmäßigen Gehalt an SO₂ gebracht werden u. daß das Agglomerat, für sich allein im Hochofen auf Fe verarbeitet, ein so hochprozentiges ZnO liefert, daß dieses als hochwertiges Prod. Verwendung finden kann. — Die bisher schwer verwertbaren zinkhaltigen Pyrite werden restlos ausgenutzt. (D. R. P. 437 891 Kl. 40a vom 29/2. 1924, ausg. 1/12. 1926.) KÜHLING.

Fr. Curtius & Co., Duisburg, *Gewinnung des Kupfergehaltes von Schwefelkiesabbränden*. (D. R. P. 438 049 Kl. 40a vom 25/10. 1924, ausg. 3/12. 1926. Zus. zu D. R. P. 427 011; C. 1926. I. 3181. — C. 1925. II. 2028.) KÜHLING.

R. Appel, Berlin, *Elektrolytische Gewinnung von Chrom*. Als Elektrolyt wird eine Lsg. von CrO_3 oder eines Chromates verwendet, welche mit einer kleinen Menge, z. B. 0,5 g je l, Na_2SO_4 versetzt u. gegebenenfalls mit H_2SO_4 schwach angesäuert wird. Elektrolysiert wird bei 35–40° mit 0,6 Amp. je qcm Elektrodenfläche u. 3–4 V. Als Anoden benutzt man gewalztes Pb, gegossenes Pb ist nicht brauchbar. (E. P. 259 118 vom 19/3. 1926, ausg. 28/10. 1926. Prior. 26/11. 1925.) KÜHLING.

A. C. Jessup, Paris, *Elektrolytische Reinigung von Magnesium und anderen Metallen*. Die Reinigung erfolgt innerhalb eines luftdicht geschlossenen Metallbehälters, dessen Innenwände mit keram. M. ausgekleidet sind u. dessen Boden als Anode dient, als Kathode dienen Stäbe von Kohle, Fe o. dgl. oder ein zylindr. Blech aus einem mit Mg mischbaren Metall, das auch bei Verwendung anderer Kathoden gebraucht wird, um Emporkriechen des Elektrolyten zu verhüten. Als Elektrolyt werden geschmolzene Metallchloride oder Mischungen von solchen verwendet, welche eine höhere D. als Mg u. eine geringere D. als andere kathod. gebrauchte Metalle haben. (E. P. 259 554 vom 27/9. 1926, Auszug veröff. 8/12. 1926. Prior. 9/10. 1925.) KÜHLING.

Arthur Kirchoff, Meerane, Sa., *Schweißbarmachen von Aluminium*, dad. gek., daß geschmolzenem Al gepulvertes CaCO_3 , z. B. gepulverte Muschelschale, unter Umrühren zugesetzt wird. — Das im Al vorhandene Al_2O_3 u. andere Verunreinigungen werden beseitigt. (D. R. P. 432 304 Kl. 40a vom 8/3. 1924, ausg. 6/12. 1926.) KÜHL.

General Motors Research Corp., Dayton, V. St. A., *Herstellung von Legierungskörpern*. (D. R. P. 437 019 Kl. 40b vom 11/1. 1924, ausg. 11/11. 1926. A. Prior. 19/1. 1923. — C. 1924. I. 2305.) KÜHLING.

W. C. Heraeus G. m. b. H. (Erfinder: **Ernst Haagn**), Hanau a. M., *Legierungen aus Platinmetallen, die sich insbesondere für Federspitzen eignen*, gek. durch einen Gehalt von 40–60% Ru, 35–50% Os u. 5–15% Pt. — Die Legierungen können auch für Kompaßpinnen u. dgl. verwendet werden. (D. R. P. 437 173 Kl. 40b vom 17/9. 1925, ausg. 11/11. 1926.) KÜHLING.

Soc. Française de Monnayage, Paris, *Legierungen*. Die Legierungen enthalten 30–70% Ag neben Ni, Cu u. Zn. Das Zn kann teilweise oder ganz durch Cd ersetzt werden. Zur Herst. gibt man eine fertige Legierung von Cu u. Ni in festem Zustand zu einer geschmolzenen Legierung von Ag u. Zn oder Cd. Man gießt die Schmelze in auf etwa 150° erhitze Kupferformen. (E. P. 259 108 vom 5/3. 1926, ausg. 28/10. 1926. Prior. 2/2. 1926.) KÜHLING.

W. Mathesius und **M. W. Neufeld**, Berlin, *Legierungen*. Die besonders als Lagermetall geeigneten Legierungen enthalten neben Pb geringe Mengen von Ca, Na, Ba, Mg u. Al, z. B. 0,5% Ca, 0,5% Na, 0,1% Ba, 0,1% Mg u. 0,04% Al. (E. P. 259 211 vom 28/9. 1926, Auszug veröff. 24/11. 1926. Prior. 1/10. 1925.) KÜHLING.

Metallisation, Ltd. und **W. E. Ballard**, Dudley, England, *Schutzüberzüge für oxydierbare Metalle*. Die gereinigten Metallgegenstände werden mit einem sehr dünnen Überzug von Al u. dieser mit einem aus einem Reduktionsmittel bestehenden oder beim Erhitzen ein Reduktionsmittel bildenden Überzug versehen. Die Gegenstände werden dann auf eine in der Nähe des F. des Al liegende Temp. erhitzt. (E. P. 259 289 vom 4/7. 1925, ausg. 4/11. 1926.) KÜHLING.

A. C. Barlow, Hayes, England, *Metallbeläge auf Aluminium, Magnesium oder ihren Legierungen*. Die zu überziehenden Metalle werden mit einer höchstens 1%ig. Lsg. von HF behandelt u. dann elektrolyt. mit Metall überzogen, wobei das zu überziehende Metall als Kathode, das Metall, welches den Belag bilden soll, als Anode geschaltet u. eine Lsg. von H_3BO_3 als Elektrolyt benutzt wird. Der Belag kann als

Schutzüberzug oder als Träger eines weiteren Metallbelages dienen. (E. P. 259 307 vom 8/7. 1925, ausg. 4/11. 1926.) KÜHLING.

Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., Westminster, übert. von: **W. J. Merten**, Pittsburgh, V. St. A., *Metallbeläge auf anderen Metallen*. Auf Gegenständen aus Fe, Ni, Cu oder ihren Legierungen wird nach sorgfältiger Reinigung u. gegebenenfalls Verkupferung, eine Schicht von Co u. auf dieser eine Schicht von Cr niedergeschlagen. Die Erzeugung der Schichten erfolgt vorzugsweise elektrolyt. (E. P. 259 563 vom 1/10. 1926, Auszug veröff. 8/12. 1926. Prior. 10/10. 1925.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **P. P. Alexander**, Marblehead, V. St. A., *Autogenes Schweißen*. Das Schweißen im Lichtbogen erfolgt innerhalb einer N₂ u. H₂ enthaltenden Atmosphäre, welche durch Spaltung von NH₃ oder Aminen oder dadurch erzeugt wird, daß man Luft mittels überschüssigem H₂ oder anderer W. bildender Reduktionsmittel verbrennt. Das Verf. ist besonders zum Löten von Nickelchromlegierungen geeignet. (E. P. 259 590 vom 7/10. 1926, Auszug veröff. 8/12. 1926. Prior. 7/10. 1925.) KÜHLING.

Aeronautical Research Committee, Reports and memoranda. 1028, Study of mechanical properties of silicon-aluminium alloys, pts. 1—2. London: H. M. S. O. 1926.

J. Grunwald, Technologie chimique des matières premières de l'émail. Traduit par H. HIRSCH et M. THIERS. Paris: Dunod 1926. (324 S.).

William Guertler, Metallographie. Bd. 2. Tl. 2, Abschn. 5: Das Volumen; Lfg. 2: Die thermische Ausdehnung, von **Alfred Schulze**. Berlin: Gebr. Borntraeger 1926. (XV S., S. 81—336) 4°.

Adolf Krebs und Carlos Krebs, Cutting with oxygen. Boston: Wyman-Fogg Co. 1926. (76 S.) 12°.

Scientific and Industrial Research Dept., The Anodic oxidation of aluminium and its alloys, as a protection against corrosion. London: H. M. S. O. 1926.

IX. Organische Präparate.

W. G. Cass, *Die Fabrikation von Aceton*. Vf. beschreibt das Gärverf. von BAKONIJ u. bespricht die neuen italien. Unterrs. auf diesem Gebiet. (Ind. Chemist and Chem. Manufacturer 2. 200—201. 1926.) JUNG.

E. Gelz, *Zur Frage der Herstellung von Ameisensäure in der U. d. S. S. R.* Übersicht der einschlägigen Patentliteratur u. Erörterung der Möglichkeit, Ameisensäure in Rußland zu fabrizieren. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 820—22. 1926.) BKM.

F. Muhlert, *Die Herstellung von geschmolzenem Alkalicyanid aus Rohcyanid und Blutlaugensalz*. Die zur Herst. von geschmolzenem Alkalicyanid erforderliche Apparatur wird beschrieben u. durch Abbildungen erläutert. (Chem. Apparatur 13. 221—22. 269—71. 1926. Göttingen.) NEIDHARDT.

Walter Schoeller, Berlin-Westend, *Herstellung von β, β' -Dihalogenäthern* aus Olefinen mit Hilfe von Hg-Salzen, dad. gek., daß man Hg-Salze in Form konz. wss. Suspensionen in Schüttelvorr. mit Olefinen, am besten unter Druck, behandelt, die so gewonnenen dimercurierten Prodd. in an sich bekannter Weise in die entsprechenden Halogenquecksilberverb. überführt u. diese in gleichfalls an sich bekannter Weise mit 2 Moll. Halogen behandelt, wobei man zweckmäßig in nicht hydrolysierenden organ. Lösungsm. arbeitet. — Z. B. wird eine wss. HgSO₄-Suspension mit C₂H₄ unter erhöhtem Druck kräftig geschüttelt, wobei es sich empfiehlt, die zuvor in der Vorr. u. im W. vorhandene Luft durch scharfes Evakuieren zu entfernen. Die Suspension absorbiert stürm. C₂H₄ unter Aufnahme von 1 Äquivalent des Gases u. B. des Sulfats des dimercurierten Äthers. Der dicke Brei wird abfiltriert u. in Alkali gel. Aus der Lsg. fällt wss. KJ-Lsg. den *Dijodquecksilberäther*, JHg·CH₂·CH₂·O·CH₂·CH₂·HgJ in einer Ausbeute von 95% der Theorie. Durch Auswaschen mit A. läßt

er sich leicht von wenig beigemengtem *Jodquecksilberäthanol* befreien. Nach dem Trocknen wird der *Dijodquecksilberäther* in Essigester suspendiert u. mit 2 Moll. J. vorteilhaft unter Erwärmen, behandelt, wobei unter Abscheidung von HgJ_2 der *Dijodäther* gebildet wird. Man filtriert das Hg-Salz u. verjagt den Essigester. Der *symm. Dijodäther* geht unter 1 mm Druck bei 93—94° in einer Ausbeute von 95% der Theorie als leicht gelb gefärbtes Öl über. — In analoger Weise lassen sich aus dem Sulfat des Dimercuriäthers der *symm. Dichlor-* u. *s-Dibromäther* gewinnen. *Propylen* u. andere *Olefine* führen nach demselben Verf. zu den entsprechenden *höher dialkylierten Ätherderiv.* (D. R. P. 437 159 Kl. 12 o vom 8/7. 1923, ausg. 18/11. 1926.) SCHOTTL.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz i. B., *Verfahren zum Chlorieren von Methan.* (D. R. P. 437 450 Kl. 12 o vom 28/3. 1922, ausg. 22/11. 1926. — C. 1924. I. 1866.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von halogenhaltigen Alkoholen aus halogenhaltigen Aldehyden.* Zu den Ref. nach A. P. 1572742; C. 1926. I. 3627 u. E. P. 251890; C. 1926. II. 1097 [Farbenfabriken vorm FRIEDR. BAYER & Co. u. MEERWEIN] (vgl. auch MEERWEIN, SCHMIDT, MIGGE, VON BOCK u. LENZ, LIEBIGS Ann. 444. 221; C. 1925. II. 2314) ist folgendes nachzutragen: Der durch Einw. von $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ auf in A. gel. *Chloral* erhaltliche *Trichloräthylalkohol* ist ein bei 17° erstarrendes Öl, Kp.₁₇₀ 111°. — Erhitzt man in absol. A. bezw. Propylalkohol gel. *Bromal* mit $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ bezw. Al-Propylat unter Durchleiten von N_2 8 Stdn. auf 110—115° bezw. 120—125°, so geht es in *Tribromäthylalkohol*, aus Lg. Krystalle, F. 80°, Kp.₁₀ 92 bis 93°, über. — Durch 15-std. Erhitzen von in A. gel. α -*Chlorcrotonaldehyd* mit $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ unter Durchleiten von H_2 am Rückflußkühler gewinnt man den α -*Chlorcrotonylalkohol*, Kp. 158—161°. (D. R. P. 437 160 Kl. 12 o vom 13/6. 1924, ausg. 18/11. 1926.) SCHO.

Paul Baumgarten, Berlin, *Herstellung einer Natriumverbindung des Glutaconaldehyds*, dad. gek., daß man Chlorsulfonsäureester auf Pyridin in wss. Lsg. bei Ggw. von Alkalien einwirken läßt. — (Hierzu vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1622; C. 1924. II. 2156.) (D. R. P. 438 009 Kl. 12 o vom 10/9. 1924, ausg. 7/12. 1926.) SCHO.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges. und Emil Franke, Berlin-Grünau, *Herstellung von festem, in Wasser löslichem, basischem Aluminiumacetat und Aluminiumformiat*, dad. gek., daß wss. Lsgg. von Al-Acetat u. Al-Formiat in fein zerstäubter Form getrocknet werden. — Z. B. wird eine techn. *Al-Formiatlsg.*, 10—12° Be', mit einem der üblichen Zerstäubungstrockenapparate zerstäubt, wobei die Temp. in weiten Grenzen schwenken kann. Selbst bei 130° läßt sich ein völlig klar l. Prod. erzielen. Will man die Korngröße des Pulvers noch weiter heruntersetzen, so kann man die Lsg. vor dem Zerstäuben verdünnen. Es lassen sich in dieser Weise sowohl durch Umsetzung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ u. Pb-Acetat oder von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, HCO_2H u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, als auch nach anderen Verff. gewonnene Lsgg. von bas. Al-Acetat u. Al-Formiat in feste, unverändert in W. l. Prodd. überführen. (D. R. P. 437 637 Kl. 12 o vom 16/10. 1921, ausg. 24/11. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Henri Gouthière, Paris, *Verfahren zur Entfärbung und Reinigung von technischer Milchsäure.* Die Reinigung u. Entfärbung der rohen Milchsäure erfolgt durch Behandlung mit HNO_3 u. pflanzlicher oder tier. Entfärbungskohle. Die rohe Milchsäure wird in einem Kessel auf 85—90° erhitzt u. langsam 40%ig. HNO_3 hinzugefügt, es tritt Aufschäumen u. Erwärmung ein; 105° dürfen aber nicht überschritten werden. Die humösen, färbenden Stoffe u. schleimigen Verunreinigungen werden durch die HNO_3 oxydiert. Nun setzt man die gepulverte Entfärbungskohle zu, die die Entfärbung vervollständig u. die letzte Spur von freier HNO_3 beseitigt. Das Material wird auf einer Filterpresse abgepreßt. Man erhält eine farblose, von durch W. fällbaren Stoffen freie *Milchsäure*. Der Preßkuchen von Entfärbungskohle wird mit W. ausgewaschen u. erneut verwendet. (F. P. 582 402 vom 6/9. 1923, ausg. 18/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Valentin Popoff, Montpellier, *Verfahren zur Extraktion von gereinigtem Weinstein*. Weintraubentrester werden teils mit Alkali, am besten Na_2CO_3 , teils mit Säure, am besten H_2SO_4 , versetzt; der sauren Lsg. wird, um die Fällung des Ditartrats zu erleichtern u. Verluste durch Löslichkeit zu vermeiden, KCl zugesetzt. Die alkal. u. sauren Lsgg. werden energ. miteinander gemischt. Der Weinstein fällt in guter Ausbeute u. einer Reinheit von 95—97% aus. (F. P. 579 472 vom 8/3. 1924, ausg. 17/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Fernando Tallada, Spanien, *Verfahren zur Extraktion von Citronensäure*. Der Saft von Citronen, sauren Orangen, grünen Maulbeeren u. anderen sauren Früchten wird mit Zn oder einem Zn-Salz behandelt. Die Lsg. des durch kurzes Aufkochen des Fruchtsaftes gebildeten u. ausfallenden Zn-Citrats in sehr verd. wss. Citronensäure wird elektrolyt. in Citronensäure, O_2 u. Zn gespalten. Die so erhaltene konzentriertere Citronensäurelsg. wird zur Lsg. neuer Mengen Zn-Citrat verwendet u. elektrolysiert bis schließlich eine gesätt. Lsg. der Säure vorhanden ist, die man eindampft. Man kann das Zn-Citrat auch in stark verd. H_2SO_4 , HNO_3 oder HCl lösen, diese Lsg. der Elektrolyse unterwerfen u. durch Wiederholung des Lösungsvorganges u. der Elektrolyse unter Verwendung derselben geringen Menge anorgan. Säure zu einer konz. Citronensäurelsg. langen. (F. P. 570 557 vom 5/9. 1923, ausg. 3/5. 1924. Span. Prior. 13/12. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Otto Liebknecht**, Frankfurt a. M., *Trennung von Blausäure von Ammoniak und Kohlensäure*. Die 3 Bestandteile enthaltende Gase werden durch eine wss. Lsg. geleitet, welche das Salz eines Metalles enthält, dessen Carbonat schwerer l. ist, als das angewendete Salz. Geeignete Salze sind CaSO_4 , CaCl_2 , SrSO_4 , MgCl_2 u. dgl. Enthält das Gas mehr als die dem CO_2 äquivalente Menge NH_3 , so fügt man ihm entweder die berechnete Menge CO_2 zu oder leitet das kohlensäurefreie, noch NH_3 enthaltende Gasgemisch durch H_2SO_4 . Überschüssiges CO_2 enthaltendes Gas leitet man nach dem Verlassen der Salzlsg. durch eine Lsg. von NaOH, welche die dem CO_2 äquivalente Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthält. (A. P. 1 606 767 vom 8/11. 1924, ausg. 16/11. 1926. D. Prior. 26/11. 1923.) KÜHLING.

Georg Bredig und Egon Elöd, Karlsruhe, *Blausäure*. Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent werden als Katalysatoren Verbb., besonders Oxyde des V für sich oder in Gemeinschaft mit anderen Katalysatoren, wie Ce_2O_3 , La_2O_3 , Di_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o. dgl. verwendet. Zweckmäßig bringt man die Katalysatoren auf Trägern, z. B. Carbiden oder Siliciden zur Anwendung. (Schwz. P. 116 726 vom 10/3. 1924, ausg. 16/9. 1926. D. Prior. 13/3. u. 5/6. 1923; E. Prior. 1/12. 1923. Zus. zu Schwz. P. 116 151; C. 1926. II. 2848.) KÜHLING.

Georg Bredig und Egon Elöd, Karlsruhe, *Blausäure*. Als Katalysatoren beim Verf. gemäß dem Hauptpatent werden Carbide, z. B. des Si, Ti oder Zr, für sich oder in Gemeinschaft mit anderen Katalysatoren, wie Verbb., besonders Oxyden des V oder Oxyden des Al, Th, Ti, Zr usw. verwendet. Die Arbeitstemp. liegen zwischen 400 u. 800°, vorzugsweise zwischen 500 u. 600°. (Schwz. P. 116 727 vom 10/3. 1924, ausg. 16/9. 1926. D. Prior. 13/3. u. 5/6. 1923. E. Prior. 1/12. 1923. Zus. zu Schwz. P. 116 151; C. 1926. II. 2848.) KÜHLING.

Hubert Schulz, Braunschweig, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff*. 1. Verf. zum Betriebe von Vorr. zur Herst. von CS_2 nach D. R. P. 407656, 1. dad. gek., daß der S im oberen Teil des Ofens in Dampfform zugeführt, der CS_2 aber am unteren Teile des Ofens abgezogen wird. — 2. dad. gek., daß die Ableitung des CS_2 derart erfolgt, daß in dem Ofen ein geringer Überdruck besteht. — 3. Einrichtung, dad. gek., daß der S durch zwei am Boden miteinander in Verb. stehende Behälter oder Röhren zugeführt wird. (D. R. P. 438 037 Kl. 12i vom 3/4. 1925, ausg. 4/12. 1926. Zus. zu D. R. P. 407656; C. 1926. II. 827.) KAUSCH.

E. Merck Chemische Fabrik (Erfinder: **Horst Maeder** und **Wilhelm Krauß**), Darmstadt, *Darstellung von N-monomethylierten aromatischen Aminen*, dad. gek., daß man die entsprechenden N-Methylenverbb. oder deren Polymerisationsprodd. mit berechneten Mengen H₂ in Ggw. von Metallkatalysatoren behandelt. — Das bei 15° ausführbare Verf. liefert die N-monomethylierten Amine in nahezu quantitativer Ausbeute u. hoher techn. Reinheit. Z. B. wird *N-Methylen-p-aminophenol* in alkoh. Lsg. in Ggw. von Pd-Kohle ca. 1 Stde. mit der berechneten Menge H₂ behandelt, der Katalysator abfiltriert, das Filtrat schwefelsauer gemacht u. im Vakuum eingengt, worauf das Sulfat des *N-Methyl-p-aminophenols* auskristallisiert. — Analog geht in A. suspendiertes *Anhydroformaldehydamin* bei der katalyt. Red. in fast quantitativer Ausbeute in *Monomethylanilin* über. (D. R. P. 437 975 Kl. 12q vom 13/9. 1924, ausg. 4/12. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Genossenschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Diarylaminen*. Man läßt Kernhalogensubstitutionsprodd. von KW-Stoffen der Bzl.-Reihe auf Alkalimetallverbb. prim. aromat. Amine, bei Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren, einwirken, wobei eine der beiden Komponenten oder jede neben dem Halogenatom oder der NH₂-Gruppe mindestens noch einen Kernsubstituenten enthalten muß. — Als Katalysatoren eignen sich Cu oder Cu-Verbb. Das Verf. bietet den Vorteil der B. einheitlicher Prodd. u. ermöglicht die glatte u. wirtschaftliche Herst. bisher schwer zugänglicher Substitutionsprodd. des Diphenylamins. Z. B. werden trockenes *o-Toluidin* u. Cu-Pulver auf 175—180° erhitzt, hierauf gibt man in kleinen Anteilen kleine Stücken metall. Na hinzu u. erhitzt noch einige Zeit auf 160—190°, bis das Na verschwunden ist. Dann versetzt man mit *o-Chlortoluol* u. erhitzt das Ganze 24 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 250—300°. Nach dem Erkalten wird die M. zur Entfernung des freien Alkalis mit W. gewaschen u. das rohe Öl unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 220—230° dest. reines *o,o'-Ditolylamin* in guter Ausbeute über. — In analoger Weise erhält man aus: *o-Chlortoluol* u. *Anilin* oder aus *o-Toluidin* u. *Brom- oder Chlorbenzol* *o-Tolylphenylamin* aus: *o-Toluidin* u. *p-Chlortoluol* das *2,4'-Dimethyldiphenylamin* u. aus: *o-Toluidin* u. *2,5-Dichlor-1-methylbenzol* das *2,2'-Dimethyl-4'-chlordiphenylamin*. (E. P. 250 819 vom 11/9. 1925, ausg. 13/5. 1926.) SCHO.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung von Diaminodiphenylharnstoff und deren symm. kernsubstituierten Derivaten*. Man läßt Harnstoff, zweckmäßig in Ggw. indifferenten Verdünnungsmittel, auf p-Phenylendiamin oder dessen Kernsubstitutionsprodd. bei erhöhter Temp. einwirken. — Z. B. wird ein Gemisch aus Harnstoff, p-Phenylendiamin u. o-Dichlorbenzol langsam auf 130° oder ein Gemisch aus Harnstoff u. p-Phenylendiamin auf 110—120° erhitzt. Nach beendeter NH₃-Entw. wird, gegebenenfalls nach Abdestillieren des o-Dichlorbenzols mit Wasserdampf, das Prod. in verd. HCl gel., die Lsg. filtriert u. aus dem Filtrat mit Na₂CO₃ der *p,p'-Diaminodiphenylharnstoff* in guter Ausbeute gefällt. — Erhitzt man ein Gemisch aus Harnstoff, *2,5-Diamino-1-methylbenzol* u. Trichlorbenzol bis zur Beendigung der NH₃-Entw. auf 125—130°, dest. das Trichlorbenzol mit Wasserdampf ab u. arbeitet den Rückstand wie oben auf, so erhält man in guter Ausbeute *4,4'-Diamino-3,3'-dimethylharnstoff*. (E. P. 254 667 vom 21/5. 1926, ausg. 29/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., und **August Albert**, München, *Herstellung unsymmetrischer Arsenverbindungen der Benzolreihe*. Man unterwirft aromat. Aldehydo- oder Ketoarsinsäuren oder gemischte aliphat.-aromat. Ketoarsinsäuren bezw. die entsprechenden Arsinoxyde u. die Kondensationsprodd. dieser As-haltigen Verbb. mit NH₂·NH₂ oder dessen Deriv. bezw. mit anderen reaktionsfähige NH₂-Gruppen enthaltenden Verbb. der gemeinsamen Red. — Hierbei kann eine der erwähnten Gruppen der As-haltigen Verbb. auch durch andere 3- u. 5-wertige organ. As-Verbb., wie Halogen-, Nitro-, Oxy-, Amino-, Carboxy-, Sulfo-

oder Glycinarylarsinsäuren bzw. -arsenoxyde ersetzt werden. — Z. B. werden *Acetophenon-p-arsinsäure* u. *Benzaldehyd-p-arsinsäure* in h. W. gel. u. bei 60° mit Na₂S₂O₄ unter kräftigem Rühren behandelt. Hierbei scheidet sich die gelbe *a. Arsenverb.* aus. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von *a. Arsenverb.* aus: dem *Semicarbazon* der *Acetophenon-p-arsinsäure* u. *Acetophenon-p-arsinsäure*, orangegelbes Pulver, — *Propiophenon-p-arsinsäure* u. dem *Semicarbazon* der *3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsinsäure*, F. 230° unter Aufschäumen u. Dunkelfärbung, — dem *Methylphenylhydrazon* der *Benzaldehyd-p-arsinsäure* u. der *1-Oxy-2-acetylbenzol-4-arsinsäure*, hellgelbes Pulver, — dem *Oxim* der *Benzaldehyd-p-arsinsäure* u. dem *Semicarbazon* der *3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsinsäure*, hellgelbes Pulver, — dem *Semicarbazon* der *3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsinsäure* u. *Acetophenon-p-arsenoxyd*, gelbes, bei ca. 170° etwas dunkler werdendes, bei 280° allmählich schm. Pulver, — *Acetophenon-p-arsenoxyd* u. *3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsenoxyd*, hellgelbes Pulver, — dem *Semicarbazon* der *Benzalacetone-p-arsinsäure* u. dem *Semicarbazon* der *3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsinsäure*, — dem *Semicarbazon* der *3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsinsäure* u. *Phenylglycin-p-arsinsäure*, hellgelbes, sich gegen 215° unter Aufschäumen zers. Pulver, — *p-Aminophenylarsinsäure* u. *Acetophenon-p-arsinsäure*, hellgelbes, sich gegen 200° zers. Pulver, — dem *Methylphenylhydrazon* der *Benzaldehyd-p-arsinsäure* u. *p-Oxyphenylarsinsäure*, zers. sich unter vorherigem Sintern gegen 280°, — *Phenylarsinsäure* u. *3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsinsäure*, l. in Alkalien, aus der alkal. Lsg. durch Säuren fällbar, zers. sich gegen 135°, — *3-Nitro-1-acetylbenzol-4-arsinsäure* u. *Phenylglycin-p-arsinsäure*, kräftig gelbes, sich gegen 200° schwarz färbendes Pulver, — dem *Oxim* der *Benzaldehyd-p-arsinsäure* u. *p-Oxyphenylarsinsäure*, dunkelgelbes, sich gegen 230° zers. Pulver, — *Acetophenon-p-arsenoxyd* u. *Phenylarsenoxyd*, orangefarbenes, sich gegen 230° zers. Pulver, — *1-Chlorbenzalacetone-p-arsinsäure*, erhältlich durch Chlorierung von in Eg. gel. *Benzalacetone-p-arsinsäure* in der Kälte, u. *p-Oxyphenylarsinsäure*, dunkelgelbes, sich bei ca. 260° schwarz färbendes Pulver, — sowie aus: *3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsenoxyd* u. *Phenylarsinsäure*, F. 145° unter Zers. die Prodd. finden therapeut. Verwendung. (E. P. 249 584 vom 24/11. 1924, ausg. 22/4. 1926. F. P. 589 863 vom 29/11. 1924, ausg. 6/6. 1925. Oe. Prior. 4/12. 1923 u. 22/1. 1924. Schwz. P. 115 212 vom 19/11. 1924, ausg. 16/6. 1926. Oe. Prior. 4/12 1923 u. 24/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Grünau, Mark (Erfinder: **Fritz Sommer** und **Max Nassau**, Charlottenburg), *Darstellung von Amino-oxyverbindungen der aromatischen Reihe* durch elektrolyt. Red. aromat. Nitroverb. in saurer Lsg. u. unter Verwendung von Elektroden aus unedlem Metall, 1. dad. gek., daß man den Reduktionsvorgang unter möglicher Vermeidung überschüssiger Mengen an Nitroverb. im Katholyten in der Weise leitet, daß die Nitroverb. nach Maßgabe der durch die Stromzufuhr gegebenen Reduktionsgeschwindigkeit allmählich der Kathodenfl. zugeführt wird. — 2. dad. gek., daß man die Red. in Ggw. von kolloidartigen, kolloidbildenden oder auch kolloidartig wirkenden Stoffen durchführt. — 3. dad. gek., daß man bei der Elektrolyse mit höheren Stromdichten als 6 amp./qdm arbeitet. — Das Verf. liefert wesentlich höhere Ausbeuten an aromat. Amino-oxyverb. als die bisherigen ähnlichen Verff. Durch den gleichzeitigen Zusatz der kolloidartigen Stoffe u. dgl. wird einerseits infolge des höheren Dispersionsgrades eine größere wirk-same Oberfläche des in geringer Konz. vorhandenen Depolarisators (Nitroverb.) erzielt u. andererseits die die B. von Amin begünstigende pulverige Abscheidung von Metall erheblich beeinträchtigt. Z. B. steht in einem als Anode dienenden u. mit verd. H₂SO₄ 30° Bé gefüllten Pb-Gefäß ein die Kathoden-H₂SO₄ Leimlsg. u. eine Cu-Kathode enthaltendes Diaphragma. Unter kräftiger Bewegung des Katholyten durch einen geeigneten Führer elektrolysiert man bei einer Spannung von 3—3,5 Volt u. einer Stromdichte von ca. 15 amp./qdm bei einer Temp. von 80—90°. Gleichzeitig fügt man aus einem Vorratsgefäß langsam das *Nitrobenzol* zur Kathodenfl. Nach

beendetem Zulauf läßt man die Elektrolyse zweckmäßig noch kurze Zeit weiterlaufen, neutralisiert dann die überschüssige u. gebundene H_2SO_4 mit $Ca(OH)_2$ bezw. $CaCO_3$, treibt das *Anilin* durch Dampfdest. ab, filtriert vom $CaSO_4$ ab u. läßt das *p-Aminophenol* aus der h. Lsg. krystallisieren. Man erhält so das letztere in einer Ausbeute von ca. 64,5% auf Nitrobenzol berechnet, während die bisher erzielten Höchstausbeyten ca. 55% betragen. (D. R. P. 437 002 Kl. 12q vom 26/10. 1923, ausg. 11/11. 1926 E. P. 254 204 vom 29/12 1925, ausg. 22/7. 1926. F. P. 609 631 vom 24/12. 1925, ausg. 18/8. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Gustave Blanc, Nizza, *Herstellung von Benzoesäure und Benzoaten*, darin bestehend, daß man Benzaldehyd mit O_2 der Luft oder mit reinem O_2 in Ggw. eines Katalysators u. eines geeigneten Katalysatorträgers behandelt. — Als Katalysatoren kommen in Frage: Ag, Pt, Ni, Cu, Ni-Oxyd, Co-Oxyd u. Salze dieser Metalle, als Träger: Sand, Kieselguhr, Kohlepulver oder Salze, wie wasserfreies Na_2SO_4 , NaCl, Na_2CO_3 . Der *Benzaldehyd* wird z. B. langsam in ein Gemisch von wasserfreiem Na_2CO_3 u. Ni-Carbonat unter Rühren eingetragen, während gleichzeitig Luft eingeleitet wird. Die Temp. steigt rasch an u. wird auf etwa 100° gehalten. Nach beendeter Rk. wird das pulverförmige Prod. in W. gel., mit wenig $KMnO_4$ bis zur völligen Entfärbung behandelt u. genau mit Na_2CO_3 neutralisiert. Hierauf wird filtriert u. das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die Ausbeute an reinem *Na-Benzooat* ist theoret. (F. P. 586 383 vom 7/8. 1924, ausg. 25/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Salicylsäure*, dad. gek., daß man eine rohe Na-Salicylatlsg. mit wss. Lsgg. von l. Verbb. der Cerit- oder Yttererden, des Th oder Zr behandelt. — Die Verunreinigungen der Na-Salicylatlsg. fallen mit dem ersten Anteile der gefällten Salicylate so gut wie vollständig mit aus. Es genügt daher, die rohe Na-Salicylatlsg. mit einer entsprechenden Menge eines gel. Salzes der erwähnten Elemente zu versetzen, von dem sich abscheidenden Nd. abzufiltrieren u. aus dem Filtrat die Hauptmenge der Salicylsäure mit HCl oder H_2SO_4 auszufällen. Z. B. wird rohe *Na-Salicylatlsg.*, enthaltend ca. 10% Salicylsäure, mit einer 5%ig. wss. $CeCl_4$ -Lsg. versetzt, der entstehende schmutzige Nd. abfiltriert u. aus dem Filtrat mit HCl oder H_2SO_4 die reine *Salicylsäure* ausgefällt. Das unreine Cerisalicylat wird mit soviel verd. HCl behandelt, daß die gesamten Ceriterden in Lsg. gehen. Von der dabei ungel. bleibenden rohen Salicylsäure wird abfiltriert u. das Filtrat zu einem neuen Ansatz verwendet. (D. R. P. 437 924 Kl. 12q vom 29/11. 1924, ausg. 30/11. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Eisleb**, Hofheim a. Taunus), *Alkaminester N-monoalkylierter und N-monoalkyloxyalkylierter Derivate der p-Aminobenzoesäure*. (D. R. P. 437 976 Kl. 12q vom 28/11. 1924, ausg. 30/11. 1926. Zus. zu D. R. P. 431 166; C. 1926. II. 1194. — C. 1926. I. 232 [A. P. 1 550 350].)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung der 2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure*, dad. gek., daß 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure im geschlossenen Gefäß mit wss. NH_3 in Ggw. von NH_3 -Doppelverbb. erhitzt wird. — Gegenüber bisherigen Verff. wird so die Ausbeute an der Aminosäure wesentlich verbessert. Z. B. wird eine wss. $ZnCl_2$ -Lsg. mit *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* im Rührwerkautoklaven versetzt u. gasförmiges NH_3 eingeleitet. Man erhitzt 24 Stdn. auf 220—230°, wobei der Druck auf 12—20 at. steigt. Der dicke gelbe Brei wird dann mit wss. HCl aufgeköcht, die Lsg. h. filtriert u. das Filtrat mit NaCl versetzt, wobei sich das *Chlorhydrat* der *2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure* in fast farblosen Krystallen abscheidet, die abfiltriert, mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen, in 8%ig. Na_2CO_3 -Lsg. gel. u. vom Ungel. abfiltriert werden. Aus dem Filtrat wird die freie *2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure* durch Ansäuern gefällt. Die Ausbeute beträgt

über 80% der Theorie. — Analog arbeitet man unter Verwendung einer wss. ZnCl₂-NH₃-Lsg. oder einer solchen von CaCl₂-NH₃. (E. P. 250 598 vom 7/4. 1926, ausg. 16/6. 1926. Schwz. Prior. 8/4. 1925. F. P. 613 183 vom 20/3. 1926, ausg. 10/11. 1926. Schwz. Prior. 8/4. 1925. Schwz. P. 115 937 vom 8/4. 1925, ausg. 16/7. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*. Man läßt Aralkylhalogenide oder Arylhalogenide mit reaktionsfähigem Halogenatom unter Erwärmen in Ggw. von H₂SO₄ auf Sulfosäuren polynuclearer KW-stoffe der arom. Reihe einwirken oder behandelt Gemische aus polynuclearen arom. KW-stoffen u. Aralkyl- oder Arylhalogeniden mit reaktionsfähigem Halogenatom, bezw. die harzartigen Kondensationsprodd. aus diesen Gemischen mit stark wirkenden sulfonierenden Mitteln, wie Oleum oder einer Mischung aus Oleum u. Cl·SO₃H. — Von Aralkyl- oder Arylhalogeniden eignen sich *Benzylchlorid*, *Benzylbromid*, *Xylolchlorid* oder *Dichlordihydronaphthalin*, von Sulfosäuren polynuclearer KW-stoffe die des *Naphthalins*, *Methylnaphthalins*, *Tetrahydronaphthalins* oder *Anthracens*. Die in W. ll. *Kondensationsprodd.* u. ihre Salze finden in der *Färberei* u. in der *Therapie* als *Emulgier-* u. *Schaummittel* Verwendung. Z. B. wird *Naphthalin* mit H₂SO₄ 66° B_é bis zur völligen Sulfonierung auf 170—180° erhitzt. Nach Abkühlung des Gemisches auf 120° läßt man langsam *Benzylchlorid* einlaufen, wobei sofort heftige HCl-Entw. einsetzt. Die Temp. wird bis zur Beendigung der Rk. auf 130° gehalten u. zum Schluß kurze Zeit auf 170° erhöht. Nach dem Erkalten wird die M. auf Eis gegossen, mit W. verd., mit Ca(OH)₂ versetzt u. filtriert. Das *Ca-Salz* kann durch Eindampfen der Lsg. abgeschieden oder in das *Na-Salz* umgewandelt werden. Zur Vereinfachung u. Verbilligung des Verf. kann die M. auch unmittelbar mit NaOH neutralisiert u. die filtrierte Lsg. eingedampft werden. Die wss. Lsgg. der Salze schäumen beim Schütteln stark unter B. eines beständigen Schaumes, besonders bei Verwendung eines über das Ca-Salz gewonnenen Na-Salzes. Das Reaktionsprod. besteht aus einem Gemisch mehrerer, wahrscheinlich höher molekularer, *Sulfosäuren*. — Läßt man in das durch Erhitzen von *Naphthalin* mit *Benzylchlorid* ohne Kondensationsmittel gewonnene *viscose Öl* bei 80—90° ein Gemisch aus rauchender H₂SO₄ mit 20% SO₃ u. Cl·SO₃H schnell einlaufen u. rührt kurze Zeit, so wird die M. in W. vollkommen l. Nach Zugabe von NaOH 40° B_é trocknet man das entstandene sirupöse Prod. u. pulvert es. Das gelblich-weiße Pulver ist in W. ll. u. färbt Wolle u. Baumwolle nicht, die angesäuerte Lsg. fällt Gelatine. (E. P. 240 318 vom 3/11. 1924, ausg. 22/10. 1925. F. P. 588 933 vom 17/11. 1924, ausg. 18/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Ernest Francis Ehrhardt und **Ruth Muriel Hereward**, Manchester, *Herstellung von 1-Aminonaphthalin-4- und -5-monosulfonsäure*. α -Nitronaphthalin wird mit Alkalisulfiten oder einem Gemisch aus Alkalisulfiten u. NH₃ in wss. Lsg. unter Druck auf höhere Temp. erhitzt. — Man verwendet zweckmäßig ein durch Neutralisation von techn. NaHSO₃ mit NH₃ im Überschuß erhaltliches Gemisch aus Na- u. NH₄-Sulfiten, u. zwar je 3 Moll. auf 1 Mol. α -Nitronaphthalin. Das überschüssige NH₃ verhindert die B. von Oxynaphthalinsulfonsäuren aus den entstehenden Aminosulfonsäuren. Bei dem Verf. wird fast keine 1-Aminonaphthalin-2,4-disulfonsäure gebildet. Z. B. wird in einem Autoklaven α -Nitronaphthalin mit wss. NH₃, D. 0,88, versetzt, dann konz. NaHSO₃-Lsg. zulaufen gelassen, die Temp. allmählich auf 130 bis 140° gesteigert u. hierbei während 4 Stdn. gehalten. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat durch Aufkochen vom überschüssigen NH₃ befreit, die Lsg. in einem emaillierten Kessel angesäuert u. das SO₂ durch Erhitzen ausgetrieben. Der sich abscheidende Nd. von *1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure* wird h. abfiltriert u. das Filtrat nochmals aufgekocht u. wieder h. filtriert. Die rohe Sulfonsäure wird in W. suspendiert, erhitzt u. h. filtriert. Aus der Mutterlauge scheidet sich in der Kälte die

1-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure krystallin. ab. (E. P. 254 402 vom 4/4. 1925, ausg. 29/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von 2,ω-Amino-äthylaminonaphthalinsulfosäure.* (Schwz. P. 115 935 vom 24/2. 1925, ausg. 16/7. 1926. D. Prior. 4/3. 1924. — C. 1925. II. 1807 [A. P. 1543569].) SCHOTTLÄNDER.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: Alfred Pongratz, Graz, Steiermark, *Herstellung von Nitrilen der Perylenreihe.* Halogensubstitutionsprodd. des Perylens werden bei Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsm., unter oder ohne Druck, bei erhöhter Temp. mit Metalcyaniden behandelt. — Der Ersatz des Halogenatoms durch den CN-Rest erfolgt trotz der geringen Beweglichkeit des ersteren im Perylenmolekül äußerst glatt. Die Perylenitrile finden als Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen Verwendung. Z. B. wird *Dichlorperylen*, innig mit CuCN gemischt, auf ca. 300° erhitzt. Hierbei schm. das Gemisch u. wird dünnfl. Nach 1-std. Rühren wird die M. dick u. bildet schließlich eine zähe Paste, die beim Erkalten fest u. brüchig wird. Man pulvert das Prod. fein u. behandelt es wiederholt mit wss. NH₃ zur Entfernung der Hauptmenge der Cu-Salze, löst dann in h. Nitrobenzol u. filtriert vom Unl. Aus der Lsg. krystallisiert das *Dicyanperylen* in hell bräunlichroten Nadeln, die bei 360° noch nicht geschmolzen sind; in k. konz. H₂SO₄ mit brauner Farbe l., die beim Erwärmen in rosa übergeht, wl. in niedrig sd. Lösungsm. mit stark grüner Fluorescenz, ll. in hochsd. Lösungsm. — Erhitzt man das *Dichlorperylen* mit CuCN in Chinolin 2 Stdn. unter Rückfluß, so geht es in *Monochlorperylenitril*, aus Nitrobenzol Krystalle, F. 316°, wl. in niedrig sd., ll. in hochsd. Lösungsm., in k. H₂SO₄ mit blauer Farbe l., über. (E. P. 254 310 vom 22/6. 1926, Auszug veröff. 25/8. 1926. Oe. Prior. 26/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Alfred Pongratz und Alois Zinke, Graz, Steiermark, *Herstellung chloresubstituierter Perylene.* Man läßt nascierendes Chlor auf in Lösungsm., wie Nitrobenzol, gel. Perylen einwirken. — Die Chlorierung verläuft so besonders schnell u. glatt unter B. sehr reiner Prodd. Man löst z. B. *Perylen* in Nitrobenzol unter Erwärmen u. läßt im Verlauf von 1½ Stdn. bei 90° gleichzeitig aus zwei verschiedenen Tropftrichtern einerseits ein Gemisch aus konz. HCl u. Eg. u. andererseits ein solches aus 30%ig. H₂O₂ u. Eg. eintropfen. Das Reaktionsgemisch wird dann 24 Stdn. in der Kälte der Krystallisation überlassen. Das *3,9-Dichlorperylen*, aus h. Anilin oder Nitrobenzol braungelbe Nadeln, F. 280°, ist in niedrig sd. Lösungsm., wie A., Ä. u. Eg. wl., besser l. in Bzl. u. Xylol, ll. in h. Anilin u. Nitrobenzol. Die gelben Lsgg. in Bzl. u. Xylol haben grüne Fluorescenz, in k. konz. H₂SO₄ wl., in h. ll. mit ultramarinblauer Farbe. — Erhöht man die Menge des Chlorierungsmittels, so lassen sich in sonst analoger Weise das *3,4,9,10-Tetrachlorperylen*, durch aufeinanderfolgende Krystallisation aus Nitrobenzol, Anilin u. Xylol als rötlich orangefarbene Nadeln, F. 350°, gewonnen, wl. in A., Aceton u. Eg., in Bzl. u. Xylol leichter l. mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz, in h. konz. H₂SO₄ mit violetter Farbe l., — sowie das *Hexachlorperylen*, aus Xylol, Nitrobenzol u. Anilin hellgelbe Nadeln, F. 356—357°, in Bzl. u. Xylol mit gelber Farbe u. stark grüner Fluorescenz l., wl. in vorsichtig erwärmter konz. H₂SO₄ mit lichtblauer, bald rot werdender Farbe, erhalten. (E. P. 244 739 vom 28/11. 1925, ausg. 10/2. 1926. Oe. Prior. 19/12. 1924.) SCHOTTL.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes & Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Établissements Kuhlmann), Paris, *Herstellung chloresubstituierter Perylene und ihrer Abkömmlinge.* Zu dem vorst. Ref. nach E. P. 244 739 ist nachzutragen, daß sich auch *Abkömmlinge* des Perylens in Nitrobenzollsg. mit nascierendem Chlor glatt chlorieren lassen. So gibt z. B. das *Isoviolanthron* ein *Dichlorisoviolanthron*, dunkelviolettblaues Pulver, u. das *3,10-Perylenchinon* ein *Dichlorperylenchinon*, Nadeln. (F. P. 611 017 vom 12/2. 1926, ausg. 18/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Scottish Dyes Ltd., Carlisle, Engl., *Anthrachinon-1-chlor-2-carbonsäure*. (D. R. P. 434 731 Kl. 12o vom 4/7. 1923, ausg. 5/10. 1926. E. Prior. 8/7. 1922. — C. 1926. I. 499 [A. P. 1504164 usw.])

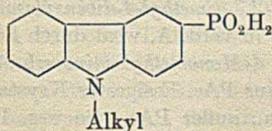
SCHOTTLÄNDER.

Edward Bradford Maxted und **Basil Elmsley Coke**, Wolverhampton, Stafford, *Verfahren zur Oxydation mehr- und einkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Aromat. KW-stoffe, wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Bzl. oder Toluol, werden in Dampfform mit Luft bei erhöhter Temp. über Sn- bzw. Bi-Vanadat enthaltende Katalysatormassen geleitet. — Hierbei wird *Naphthalin* zu *Phthalsäure* oder deren *Anhydrid*, *Anthracen* zu *Anthrachinon*, Bzl. zu *Maleinsäure* oxydiert. Aus *Toluol* erhält man bei Verwendung von Bi-Vanadat als Katalysator hauptsächlich *Benzaldehyd*, bei derjenigen von Sn-Vanadat als Hauptprod. *Benzoessäure*. Z. B. wird durch ein mit Sn-Vanadat, erhältlich durch Umsetzung von SnCl₄ mit NH₄-Vanadat in wss. Lsg., beschicktes Rohr bei 260—310° ein Gemisch aus *Naphthalindampf* u. überschüssiger Luft geleitet. Das Reaktionsprod. besteht hauptsächlich aus *Phthalsäureanhydrid*. — Dieses erhält man auch beim Überleiten desselben Dampfgemisches über Bi-Vanadat, gewonnen durch Umsetzung von Bi(NO₃)₃ mit NH₄-Vanadat in wss. Lsg., bei 300—450°. — *Anthrachinon* wird beim Überleiten von *Anthracendampf* u. Luft über Bi-Vanadat bei 300—450° gewonnen. — Leitet man *Toluoldampf* u. überschüssige Luft bei ca. 290° über Sn-Vanadat, so entsteht *Benzoessäure*. — Beim Überleiten von dampfförmigem Bzl. u. überschüssiger Luft bei ca. 290° über Sn-Vanadat erhält man *Maleinsäure* u. deren *Anhydrid*. (E. P. 228 771 vom 4/6. 1924, ausg. 5/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Klaus Weinand**, Köln-Flittard), *Darstellung von Leukooxyanthrachinonen*, darin bestehend, daß man Aminooxyanthrachinone oder deren in β -Stellung substituierten Derivv. mit alkal. Reduktionsmitteln, wie Alkalihydrosulfit u. Alkalilauge, behandelt. — Die Aminoxyderivv. werden hierbei unmittelbar in einer Stufe unter Abspaltung von NH₃ in quantitativer Ausbeute in Leukooxyanthrachinone übergeführt. In β -Stellung befindliche Substituenten, z. B. SO₃H-Gruppen, werden gleichzeitig abgespalten u. durch H₂ ersetzt. Z. B. wird *1-Amino-4-oxyanthrachinon* in W. mit NaOH u. Na₂S₂O₄ 1 Stde. gekocht. Sodann wird das entstandene *Leuko-1,4-dioxyanthrachinon* mit Na₂SO₃ ausgesalzen. — Beim Behandeln von *1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon*, bzw. *1,4,5-Trioxo-8-aminoanthrachinon*, bzw. *1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon-3,7-disulfonsäure* mit W., NaOH u. Na₂S₂O₄ unter denselben Bedingungen erhält man unter Entw. von NH₃ u. gegebenenfalls Abspaltung von H₂SO₃ zunächst das *Na-Salz* des *Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon*, Prismen, u. aus diesem mit HCl die *freie Leukoverb.* (D. R. P. 436 526 Kl. 12q vom 4/7. 1925, ausg. 3/11. 1926.) SCHOTTL.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Schmidt**, Mainkur b. Frankfurt a. M.), *Darstellung von phosphorhaltigen Derivaten der Carbazolreihe*, darin bestehend, daß man PCl₃ auf N-Alkyl- oder N-Aralkylderivv. des Carbazols bei erhöhter Temp. einwirken läßt u. die so entstandenen P u. Cl enthaltenden Prodd. mit verseifenden Mitteln behandelt. — Die *N-Alkylcarbazole* geben hierbei in *N-alkylcarbazolphosphinige Säuren* nebenst. Zus. über. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. Sie besitzen sowohl *antirhachit.*, wie auch allgemein *stimulierende* Wrkg. auf den geschwächten Organismus u. sind im Gegensatz zu anderen therapeut. verwendbaren aromat. P-Verbb., wie denjenigen nach D. R. P.



397813; C. 1924. II. 1271, verhältnismäßig beständig gegen Säuren. So werden sie selbst bei 24-std. Erwärmen mit 5-n. HCl bei 100° nicht zers., während die p-dialkylaminoaryolphosphinigen Säuren bereits in der Kälte beim Stehenlassen mit 1/10-n. HCl gespalten werden. Sie können daher per os dargereicht werden, ohne Spaltung durch

die Magen-HCl zu erleiden. Z. B. wird *N*-Äthylcarbazol auf 170° erhitzt, PCl₃ langsam zutropfen gelassen u. noch 36 Stdn. auf 170° weitererhitzt. Die noch w. M. wird in ein Gemisch aus Eiswasser u. NaOH 38° B_é eingerührt, nach dem Erkalten filtriert, mit Ä. ausgeschüttelt, nochmals filtriert u. mit HCl gefällt. Die *N*-äthylphosphinige Säure, C₁₄H₁₄O₂NP, weißes Pulver, F. (nach vorherigem Sintern) ca. 160° unter Zers., ll. in verd. Alkalien u. Alkalicarbonaten, durch einen Überschuß der Basen oder Carbonate fällbar, unl. in verd. Mineralsäuren, ist mit schwach violetter Fluorescenz in h. A. u. CH₃OH, ohne eine solche in Aceton u. h. Eg. I., in h. Bzl. beim Erwärmen etwas l., in Spuren auch in Ä., Alkalisalze ll. in W., Erdalkali- u. Schwermetallsalze in W. unl. — Analog erhält man aus *N*-Methylcarbazol u. PCl₃ die *N*-methylcarbazol-phosphinige Säure C₁₃H₁₂O₂NP, unl. in W., verd. Mineralsäuren, Ä., Bzl., ll. in verd. Alkalien, Alkalicarbonaten, CH₃OH, A. u. Aceton. — Übergießt man *N*-Benzylcarbazol, F. 117—118°, mit PCl₃, versetzt allmählich mit AlCl₃ in kleinen Anteilen, erhitzt die nach beendeter HCl-Entw. entstandene Lsg. noch 6 Stdn. auf 100°, trägt die erkaltete u. zerklüftete M. in Eiswasser ein, rührt bis zur B. eines grünlichen Nd., saugt ab, wäscht mit h. verd. HCl, dann mit W. erschöpfend aus u. trocknet, so erhält man *P*-haltiges Prod. unbekannter Zus.; Krystalle, bei 280° noch nicht schm., unl. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmm., in reiner konz. H₂SO₄ mit brauner, erwärmt mit violettbrauner Farbe l., beim Verd. mit W. bildet sich eine klare, farblose Lsg. (D. R. P. 437 974 Kl. 12p vom 8/10. 1924, ausg. 2/12. 1926. E. P. 258 744 vom 20/10. 1925, ausg. 21/10. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Böttcher** und **Friedrich Stolz**, Höchst a. M.), *Darstellung von Derivaten des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons*, darin bestehend, daß man in weiterer Ausbildung des D. R. P. 423 028 zwecks Darst. von an der 4-NH₂-Gruppe des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons durch zwei verschiedene Alkylreste bzw. durch je einen Alkyl- u. einen Aralkylrest oder durch zwei Aralkylreste substituierten Derivv. die N-Monoalkyl- oder N-Monoaralkylderivv. des erwähnten Amins mit alkylierenden, alkoxylierenden oder aralkylierenden Mitteln behandelt, wobei jedoch die Methylierung des 4-Benzyl-amino- u. die Benzylierung des 4-Methylaminderivv. ausgenommen sein soll. — Z. B. wird 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-benzylamino-5-pyrazolon mit Bzl. u. C₂H₅J 6—8 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt. Man gewinnt so das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthylbenzylamino-5-pyrazolon aus PAe. u. Essigester Krystalle, F. 62—64°, wl. in W., ll. in den meisten organ. Lösungsmm., außer PAe., ll. in verd. Säuren, färbt sich am Licht gelblich. — Analog entstehen aus: 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon u. Allylbromid das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylallylamino-5-pyrazolon, aus PAe. Nadelchen, F. 53—54°, wl. in W., ll. in den meisten organ. Lösungsmm., weniger l. in PAe., ll. in verd. HCl, die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ eine violette Färbung. Am Licht färbt sich die Base gelblich; — aus: Allylbromid u. der 4-Monobenzylamino-verb. das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-allylbenzylamino-5-pyrazolon, aus PAe. + wenig Essigester Krystalle, F. 58—60°, von analogen Löslichkeitseigenschaften wie die Vorigen, in verd. alkoh. Lsg. mit FeCl₃ eine grünliche Färbung gebend, — aus: Benzylbromid u. der 4-Monobenzylamino-verb. das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dibenzylamino-5-pyrazolon, aus verd. A. Krystalle, F. 92—93°, die Lsg. in verd. A. wird durch FeCl₃ blaugrün gefärbt, — aus: Äthylbromhydrin u. der 4-Monomethylamino-verb. das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methyläthanolamino-5-pyrazolon, aus PAe.-Essigester Krystalle, F. 85—87°, ll. in W. u. den meisten organ. Lösungsmm., außer PAe., die wss. Lsg. wird durch FeCl₃ dunkelblau gefärbt, — aus: Äthylenoxyd u. der 4-Monobenzylamino-verb. das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthanolbenzylamino-5-pyrazolon, Chlorhydrat aus Essigester u. wenig A. Krystalle, F. 178°, sl. in A., wl. in Essigester, swl. in Ä.; aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats fallen Alkalien die freie Base, Öl; die wss. Lsg. des Chlorhydrats gibt mit FeCl₃ eine dunkelblaue Färbung, — aus: der 4-Monobenzyl-

aminoverb. u. *Glycid* das *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dioxypropylbenzylamino-5-pyrazolon*, Öl; *Chlorhydrat* aus Essigester u. wenig A. Krystalle, F. 128—130°, sl. in W. mit lackmussaurem Rk., ll. in A., wl. in Essigester, swl. in Ä., wird durch FeCl₃ in wss. Lsg. dunkelblau gefärbt, — sowie aus: der *4-Monomethylaminoverb.* u. *Chlorameisensäure-äthylester* das *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylcarboxäthylamino-5-pyrazolon*, aus Bzl.-Bzn. Krystalle, F. 119—120°, zll. in W. mit neutraler Rk., ll. in Chlf. u. A., schwerer l. in Ä., fast unl. in PAe.; die wss. Lsg. wird durch FeCl₃ bläulichrot gefärbt. Diese tertiären Basen sind wie das 4-Methylbenzylaminoderiv. wenig tox. u. haben ebenfalls *antipyret.* Wrkg. (D. R. P. 436 519 Kl. 12p vom 16/5. 1923, ausg. 3/11. 1926. Zus. zu D. R. P. 423 028; C. 1926. I. 2842.)

SCHOTTLÄNDER.

Hermann Staudinger, Zürich, Schweiz, *Darstellung von Derivaten des 4-Oxypiperidins*, darin bestehend, daß man an Bisallylcarbinolester, $[\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2]_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{R}$ (R = Acyl), 2 Moll. Halogenwasserstoffsäure anlagert, die entstandenen Bis-β-halogen-n-propylcarbinolester bei 15° oder unter gelindem Erwärmen, mit oder ohne Zusatz indifferenten Lösungsm., mit NH₃ oder prim., aliphat., arom. oder aliphat.-aromat. Aminen kondensiert u. gegebenenfalls die hierbei gebildeten Ester des 2,6-Dimethyl-4-oxypiperidins oder dessen N-substituierten Derivv. nachträglich verseift. — Z. B. behandelt man *Allylbromid* u. *HCO₂CH₃* bei Ggw. von absol. Ä. mit Zn-Spänen, gibt dann 1 Mol. *Benzoessäureanhydrid* hinzu, reinigt den *Benzoessäureester* des *Bisallylcarbinols* durch Vakuumdest. u. führt ihn durch Einw. einer 30%ig. HBr-Lsg. in Egl. in den *Benzoessäureester* des *Bis-β-brom-n-propylcarbinols*, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_2]_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, über, von dem drei stereoisomere Formen möglich sind; das eine Stereoisomere, F. 76—78°, kann durch Behandeln mit PAe. leicht abgetrennt werden. Diese Dihydrobromide werden entweder in rohem, ungetrenntem Zustand oder nach Trennung rein mit 2 Moll. einer prim. Base bei Ggw. von Bzl. oder Toluol bei 80 bis 100° zur Rk. gebracht. Nach ca. 1/2—1 Tag ist diese beendet. Bei Anwendung von reinen Ausgangsstoffen hat sich das Hydrobromid des Benzoessäureesters neben dem Hydrobromid der prim. Base als feste Krystallmasse abgeschieden. Man trennt dann die in W. wl. Salze der Benzoessäureester durch Behandeln mit k. W. von dem mit ausgeschiedenen Salz der prim. Base. Geht man dagegen von dem Gemisch der Stereoisomeren aus, so sind die ausgeschiedenen Salze in der Regel nicht krystallisiert. Zur Abtrennung der prim. Base verfährt man in diesem Falle so, daß man die Basen u. die Piperidinerester durch Zusatz von NaOH freimacht u. die prim., leicht flüchtige Base aus dem Gemisch im Vakuum abdest. Der in der angegebenen Weise aus dem *Bis-β-brom-n-propylcarbinolbenzoat* u. *Methylamin* erhaltliche *Benzoessäureester* des *N-Methyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidins* ist fl., Kp.₁₃ 170—173°; *Chlorhydrat* Krystalle, F. 201—203°. — Bei Verwendung von: *Anilin* entsteht der *Benzoessäureester* des *N-Phenyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidins*, Krystalle, F. 83°; *Chlorhydrat*, Krystalle, F. 223°, — von: *Benzylamin* der *Benzoessäureester* des *N-Benzyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidins*, *Sulfat* Krystalle, F. 75,5°, — von: *Phenyläthylamin* der *Benzoessäureester* des *N-Phenyläthyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidins*, *Bromhydrat* der α-Form Krystalle, F. 225°, *Chlorhydrat* Krystalle, F. 191—193°. — Erwärmt man das *Bis-β-brom-n-propylcarbinolacetat* mit 3 Moll. wasserfreiem *Methylamin* während 3 Stdn. in Ggw. von Bzl. oder Toluol auf 80—90°, so tritt Umsetzung unter Piperidinringschluß ein. Man verseift das Gemisch von *Bromhydraten* der freien *Oxypiperidinverb.* u. ihres *Acetats* durch Erwärmen mit 10%ig. KOH u. scheidet so das *N-Methyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin* ab, das, in Ä. aufgenommen, nach Dest. im Vakuum bei 89,5—90,5° schm. Von dem Tropin unterscheidet es sich nur durch das Fehlen des Pyrrolidinringes u. kann daher als *offenkettiges Tropin* aufgefaßt werden. Durch Behandeln mit Na-Amylat kann aus ihm wie beim Tropin ein *fl. Isomeres*, Kp.₁₂ 106—108°, gewonnen werden. — In analoger Weise erhält man unter Verwendung von alkoh. NH₃ u. dem obigen *Carbinolacetat* das *2,6-Dimethyl-4-oxypiperidin* (offenkettiges Nor-

tropin, F. 132—133,5°, — von: Äthylamin das *N*-Äthyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin, F. 79—80°, — von: Allylamin das *N*-Allyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin, F. 48—49°, — von: Anilin das *N*-Phenyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin, Kp._{0,25} 130—133°, — von: Benzylamin das *N*-Benzyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin, Kp._{0,4} 147—149°, — von: Phenyläthylamin das *N*-Phenyläthyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin, F. 85—87°. — Die freien Oxypiperidine lassen sich durch Behandeln mit Acylierungsmitteln nach den üblichen Methoden in die entsprechenden Ester überführen. So gibt z. B. das auch durch Einw. von Phenyläthylbromid auf 2,6-Dimethyl-4-oxypyridin (γ -Lutidon) u. nachfolgende Red. mit Na u. A. erhältliche *N*-Phenyläthyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin beim Erwärmen mit überschüssiger Mandelsäure auf 100° den entsprechenden Mandelsäureester, u. durch Einw. von Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin bei 15° oder durch kurzes Erwärmen den oben beschriebenen Benzoesäureester; das Chlorhydrat, mäßig l. in k. W., läßt sich aus Acetessigester u. Ä. umkrystallisieren. — Erhitzt man das *N*-Allyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin, F. 48—49°, mit Benzoylchlorid kurze Zeit im Ölbad auf 120°, so geht es in das Chlorhydrat des Benzoesäureesters, aus Essigester u. Ä. Krystalle, F. 159—161°, sintert bei 149°, über. Aus der wss. Lsg. scheidet Na₂CO₃-Lsg. den freien Benzoesäureester, Öl, Kp.₁₂ 195°, ab. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. Der Benzoesäureester des *N*-Phenyläthyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidins hat eine stärkere anästhet. Wrkg als Cocain u. diesem gegenüber den weiteren Vorteil der Sterilisierbarkeit der h. wss. Lsg. seiner Salze. (D. R. P. 436 442 Kl. 12p vom 11/4. 1924, ausg. 2/11. 1926. E. PP. 232 206, 232 207 vom 1/4. 1925, ausg. 4/6. 1925. Schwz. Prior. 8/4. 1924, u. E. P. 251 666 [Zus.-Pat.] vom 3/5. 1926, ausg. 14/7. 1926. Schwz. Prior. 4/5. 1925. Schwz. P. 111 239 vom 8/4. 1924, ausg. 1/8. 1925 u. Schwz. P. 115 485 [Zus.-Pat.] vom 8/4. 1924, ausg. 1/7. 1926. Schwz. P. 111 238 vom 8/4. 1924, ausg. 1/8. 1925 u. Schwz. P. 115 247 [Zus.-Pat.] vom 4/5. 1925, ausg. 16/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, übert. von: Hermann Staudinger, Zürich, Schweiz, Darstellung von Derivaten des 4-Oxypiperidins. (A. P. 1 567 200 vom 28/3. 1925, ausg. 29/12. 1925. — Vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Hahl und Walter Kropp, Elberfeld), Darstellung von in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Vanadiumverbindungen der Chinolinreihe, dad. gek., daß man 8-Oxychinolin, dessen Homologen oder Substitutionsprodd. mit freier Phenolhydroxylgruppe mit O₂-Verbb. des V behandelt. — Es entstehen so meist gefärbte feste Stoffe, die sowohl in k. als auch in w. W. sowie Alkalilaugen fast unl. sind u. durch Mineralsäuren zers. werden. Der V-Gehalt ist je nach der Oxydationsstufe der verwandten V-Verb. verschieden. Sie finden in Form von Suspensionen in Öl, Paraffinum liquidum o. dgl. zur Behandlung von Spirochaetosen therapeut. Verwendung. Z. B. wird 8-Oxychinolin mit V₂O₃ u. W. einige Zeit erhitzt. Der entstandene Nd. wird mit verd. NaOH ausgezogen, mit W. gewaschen u. getrocknet. Das Vanadin-8-oxychinolin, braungrünes, auch in h. W. kaum l. Pulver, enthält ca. 15% V. — Analog erhält man aus 5-Methyl-8-oxychinolin u. V₂O₃ das Vanadin-5-methyl-8-oxychinolin, graugrünes Pulver, unl. in W. — Erhitzt man das Na-Salz der 8-Oxychinolin-5-sulfosäure in wss. Lsg. einige Zeit mit V₂O₄, filtriert u. verdampft das Filtrat zur Trockne, so gewinnt man das Na-V-Salz der 8-Oxychinolin-5-sulfosäure, graugrünes, in k. W. wl. Pulver, mit 12—13% V. (D. R. P. 436 517 Kl. 12p vom 28/12. 1924, ausg. 3/11. 1926.) SCHOTTLÄNDER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Allylcrotylbarbitursäure. Die nach den Verff. des A. P. 1 511 919; C. 1925. I. 904 [Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & CO., TAUB, SCHÜTZ u. MEISENBERG] u. der Schwz. PP. 113 051; C. 1926. I. 3633 [Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & CO.] u. 116 292; C. 1926. II. 2850, erhältliche Allylcrotylbarbitursäure

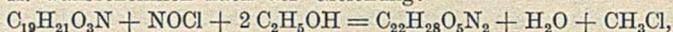
läßt sich auch so gewinnen, daß man Barbitursäure bei Ggw. alkal. Mittel in beliebiger Reihenfolge mit Allyl- u. Crotylhalogeniden behandelt. — Z. B. wird die durch Behandeln von *Barbitursäure* mit *Allylbromid* in alkal. Lsg. erhaltliche *Monoallylbarbitursäure* in NaOH (n.) gel. u. mit *Crotylbromid* mehrere Stdn. in geschlossenem Gefäß bis zum Eintritt neutraler Rk. geschüttelt. Man filtriert das zuerst sich ölig abscheidende, bald krystallin. erstarrende Prod. ab u. löst es aus h. W. um. Die bitter schmeckende *Allylcrotylbarbitursäure* ist außer in A. auch in Ä. u. Bzl. l. (Schwz. P. 116 690 vom 14/7. 1924, ausg. 16/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Darstellung der β-Bromallyl-sek.-butylbarbitursäure*. Zu dem Ref. nach E. P. 223 221 usw.; C. 1926. II. 1336, ist folgendes nachzutragen: Behandelt man die durch Kondensation von *sek.-Butylmalonsäure-diäthylester*, Kp.₁₂ 115—116°, D.¹⁵ 0,988, mit *Harnstoff* in Ggw. von NaOC₂H₅ erhaltliche *sek.-Butylbarbitursäure*, aus W. Blättchen, F. 194—195°, in wss. alkal. Lsg. bei erhöhter Temp. oder bei 15° mit *1,2-Dibrom-2,3-propylen* oder erwärmt die Säure einige Stdn. in wss.-alkal.-alkoh. Lsg. mit *1,2,3-Tribrompropan* auf dem Dampfbade, so geht sie in die *β-Bromallyl-sek.-butylbarbitursäure* über; aus W. oder verd. CH₃CO₂H Krystalle, F. 131—132°, k. ll. in A., Ä., Aceton, Bzl., Toluol, Essigester, Eg., wl. in W., Hexahydrotoluol, Chlf., fast unl. in PAe. Das Prod. findet ebenfalls als *Schlafmittel* therapeut. Verwendung. (Schwz. P. 116 752 vom 27/5. 1924, ausg. 16/9. 1926. D. Priorr. 10/10. 1923 u. 10/4. 1924. Zus. zu Schwz. P. 111 883; C. 1926. II. 1336.) SCHOTTLÄNDER.

Edvard Poulsson, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Estern des Benzoylekgonins*. Benzoylekgonin wird mit Alkylhalogeniden bzw. Aralkylhalogeniden behandelt. — Z. B. verreibt man wasserfreies *Benzoylekgonin* sorgfältig im Mörser mit *Benzylchlorid* u. erhitzt das Gemisch ca. 5 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 110°, wobei es schließlich fest u. in W. l. wird. Nach dem Erkalten wird die gepulverte M. durch 2—3-maliges Auskochen mit trockenem Ä. vom überschüssigen C₆H₅CH₂·Cl befreit u. aus möglichst wenig sd. Aceton umkrystallisiert. Das in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhaltliche *Benzoylekgoninbenzylesterchlorhydrat*, Krystalle, F. 123°, ist sll. in W., A. u. CH₃OH, ll. in h. Aceton, zl. in k. Aceton, wl. in Methylal u. Bzl., nahezu unl. in Ä. u. PAe. Der durch Ausfällen der wss. Lsg. mit NH₃ oder Na₂CO₃ gewonnene freie *Benzoylekgoninester* ist ein viscoses Öl, ll. in den üblichen organ. Lösungsm., unl. in W., [α]_D = —26,97 (in absol. A.). Der Ester u. das Chlorhydrat haben ausgezeichnete *lokananästhesierende* Wrkg. — Erhitzt man ein inniges Gemenge von *Benzoylekgonin* u. *Allyljodid* im geschlossenen Rohr während 4 Stdn. auf 105°, so erhält man das *Benzoylekgoninallylesterhydrojodid*, aus sd. A. fast farblose Krystalle, F. 180°, zll. in k., ll. in w. W. Aus der wss. Lsg. fällt Na₂CO₃ den freien *Benzoylekgoninallylester*, krystallin. erstarrendes Öl, aus 50% ig. A. Krystalle, F. 92°, ll. in den üblichen organ. Lösungsm., fast unl. in W., [α]_D = —31,00 (in absol. A.). Beim Fällen der Lsg. in absol. alkoh. HCl mit trockenem Ä., Lösen des Nd. in absol. A. u. Zusatz von absol. Ä. gewinnt man das entsprechende *Chlorhydrat*, Krystalle, F. 176°, [α]_D = —37,30 (in absol. A.). Der Benzoylekgoninallylester u. sein Chlorhydrat haben ebenfalls *lokananästhesierende* Wrkg. Bei Verwendung in der *Augenheilkunde* übertreffen sie hierin das Cocain. — In analoger Weise lassen sich auch Benzoylekgoninarylester, wie die *Benzoylekgoninylsalicylsäure* herstellen. (A. P. 1 588 466 vom 12/5. 1924, ausg. 15/6. 1926. N. Prior. 15/5. 1923. N. P. 40 763 vom 15/5. 1923, ausg. 28/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER

C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik, Nieder-Ingelheim a. Rh. (Erfinder: Schöpf, Freiburg i. Br.), *Herstellung von Thebainderivaten*, dad. gek., daß man nitrosierende Mittel bei Ggw. von Alkoholen auf Thebain, Dihydrothebain oder deren Salze einwirken läßt. — Als nitrosierende Mittel eignen sich Amylnitrit, Methyl-

nitrit, NOCl, SO₃H·ONO usw. Die Rk. verläuft bei Verwendung von Thebain in Ggw. von A. wahrscheinlich nach der Gleichung:



während in methylalkoh. Lsg. eine *Verb.* der Zus. C₂₀H₂₄O₅N₂ entsteht. Z. B. wird *Thebainchlorhydrat* in einem Gemisch von absol. A. u. Chlf. suspendiert, Amylnitrit zugegeben u. unter Eiskühlung 10%_{ig}. alkoh. HCl zutropfen gelassen. Nach Zugabe von W. u. Ä. wird die wss. Lsg. abgetrennt u. mit 2-n. NaOH versetzt. Bei Eiskühlung krystallisiert ein *Na-Salz* aus, das gewaschen u. in wss. Lsg. durch CO₂ zerlegt wird. Das ausgefallene *Rohprod.* gibt nach dem Umkrystallisieren aus A. oder Essigester sternförmig gruppierte Nadeln, F. 230—234°, des *Oxims* C₂₂H₂₈O₅N₂. Aus dem Filtrat des Na-Salzes werden mit Ä. alkalisch. Nebenprodd. entfernt u. durch CO₂ ein *isomeres Oxim*, aus A. oder CH₃CO₂H Prismen, F. 238—240° unter Zers., ausgefällt. — Ersetzt man den A. durch CH₃OH, so erhält man in analoger Weise ein *Oxim* C₂₀H₂₄O₅N₂, aus A. Nadeln, F. 240—242° unter Zers. — Die beiden *Oxime* erhält man auch unter Verwendung von *Äthylnitrit* bzw. NOCl aus *Thebainchlorhydrat* in Ggw. von A. — Versetzt man eine Lsg. von *Dihydrothebain*, F. 160—161°, in Chlf. u. absol. CH₃OH mit Amylnitrit u. methylalkoh. HCl unter Eiskühlung, versetzt nach 1-tägigem Stehen mit Ä. u. W., gibt zu der wss. Lsg. 2-n. NaOH, filtriert in ein Alkali unl. Stoffen ab u. fällt die alkal. Lsg. durch Einleiten von CO₂, so erhält man ein harziges *Oxim*, das in w. W. mit verd. HBr gel. beim Abkühlen ein krystallin. *Bromhydrat*, F. 240—245°, liefert. *Jodmethylat* des *Oxims*, F. 235—240°. Die *Verbb.* finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 437 451 Kl. 12p vom 12/7. 1924, ausg. 22/11. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Eduard Jena, München, *Darstellung von Abbauprodukten aus Keratinsubstanzen* unter Verwendung von Alkali als Spaltnittel, 1. dad. gek., daß tier. Deckschichten mit Alkalien solange hydrolysiert werden, bis der Ausgangsstoff gerade seine anatom. Form verloren hat u. in eine gallertige Dispersion übergegangen ist, aus der dann durch Fällung mit Säure ein albuminatartiges Abbauprod. abgeschieden wird, das in W. unl., in Alkalien l. ist, worauf aus dem Säurefiltrat gegebenenfalls noch ein bas. Abbauprod. durch Zufügung von Alkalien gewonnen werden kann. — 2. dad. gek., daß die Abbauprodd. durch Behandlung mit W. unter Druck gereinigt werden. — 3. dad. gek., daß die geformten Ausgangsstoffe der Deckschicht durch Vorbehandlung mit schwachen Alkalilsgg. aufgeweicht u. noch vor Beginn der eigentlichen Alkalihydrolyse aufs feinste zermahlen werden. — Z. B. werden gereinigte *Federn* mit Na₂CO₃-Lsg. 3° Bé versetzt u. solange erhitzt, bis das Naturfett der Federn verseift ist u. die Federn selbst ihren physikal. Zustand so weit geändert haben, daß die Elastizität verschwunden ist. Nach dem Ablassen der braunen Lauge wird die M. mit W. gewaschen, abgepreßt, getrocknet u. zu feinstem Pulver gemahlen. Das feine Pulver wird dann in einem Autoklaven mit einer Lsg. von 1% NaOH u. 3% Na₂CO₃ bis zur B. einer leimigen M. auf ca. 110° erhitzt, diese in ein mit W. gefülltes Gefäß gepreßt u. hier mit HCl im Überschuß versetzt. Der ausgefallene Nd. wird abfiltriert u. zweckmäßig unter Druck, säurefrei gewaschen. Durch nochmaliges Lösen des Prod. in NH₃ oder Na₂CO₃-Lsg. sowie nachfolgendes Ausfällen mit HCl, Auswaschen mit W. unter Druck u. Behandeln mit A. u. Ä. kann es völlig rein erhalten werden. Die NH₃- oder *Na-Verb.* dieses *Proteinkörpers* A (Albuminat) kann durch fraktionierte Lsg. in absol. A. auf injektionsfähige Körper weiterverarbeitet werden. Das Säurefiltrat vom Proteinkörper A wird mit wss. NH₃ oder Na₂CO₃ im Überschuß versetzt, wobei Ausscheidung eines zweiten *Proteinkörpers* B (Albuminat) erfolgt, der abfiltriert, mit W. unter Druck ausgewaschen, in schwacher Säure gel., filtriert, mit Alkali gefällt u. dann alkalifrei gewaschen wird. — Die Prodd. A u. B können auch aus der leimigen M. abgeschieden werden, die man durch Behandeln entfetteter *Rehhaare* oder *Schafwolle* mit Na₂CO₃-Lsg., Trocknen, Vermahlen zu einem feinen Pulver u. Erhitzen des letzteren unter 1—3 at Druck bei ca. 110°

mit NH₃ erhält. Die beiden Proteinkörper sind in W. unl., geschmacklos, frei von in W. l. Spaltprodd., Säuren u. Salzen. Sie finden therapeut. Verwendung u. besitzen zellaktivierende Eigenschaften; vor allem regen sie die Sekretion von Drüsen, wie der *Geschlechtsdrüse*, an. (D. R. P. 437 001 Kl. 12 p vom 18/2. 1925, ausg. 15/11. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Hans Wrede, Berlin-Dahlem, *Herstellung von geschmack- und geruchlosen, wasser- und fettunlöslichen Drucken auf Pergamentpapier*. 1. dad. gek., daß als Druckfarbe Lsgg. von Cellulosen oder Cellulosederivv. benutzt werden, denen l. oder unl., organ. oder anorgan. Farbstoffe bzw. Metallpulver oder pulverförmige Legierungen zugesetzt werden, welche gegen die zum Pergamentieren verwendeten Chemikalien indifferent sind. — 2. dad. gek., daß die Lsgg. der Cellulose oder deren Derivv. mit Stoffen vermenget werden, welche im Pergamentierungsbad unl. oder ungefärbte, färbende oder nichtfärbende Ndd. geben. — 3. dad. gek., daß die Farbstoffe in kolloidaler Lsg. angewendet werden. — 4. dad. gek., daß an Stelle von Cellulose oder Cellulosederivv. Stoffe verwendet werden, welche mit den zur Pergamentierung bisher benutzten Stoffen pergamentähnliche Ndd. geben. — 5. dad. gek., daß das Bedrucken auf dem Pergamentrohstoff vor dem Pergamentieren stattfindet. (D. R. P. 438 075 Kl. 15k vom 19/12. 1925, ausg. 6/12. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung beständiger Diazopräparate*. Man vermischt feste aromat. Diazoverbb., ausgenommen diejenigen aus Aryl- u. Aralkyläthern des o-Aminophenols, mit Metallsalzen aromat. Sulfonsäuren. — Außer diesen kann man zu den Diazoverbb. auch noch Salze des Cu, Al oder Alkalichromate geben. — Z. B. mischt man die ZnCl₂-Doppelverb. des Naphthalin- α -diazoniumchlorids mit dem techn. Na-Salz der Naphthalin-1,6-disulfonsäure, — oder das trockene Salz aus p-Nitrodiazobenzol u. p-Chlorbenzolsulfonsäure mit dem Na-Salz der Naphthalin-1,6-disulfonsäure u. Al₂(SO₄)₃, — oder die ZnCl₂-Doppelverb. des 4-Chlor-2-nitrobenzol-1-diazoniumchlorids mit einem Gemisch von Na-Salzen der Naphthalintri- u. -tetrasulfonsäure, erhältlich durch Sulfonierung von 1 Mol. Naphthalin mit 4 Moll. wasserfreier H₂SO₄, — oder das Salz aus m-Nitrodiazobenzol u. Naphthalin-1,5-disulfonsäure mit dem Na-Salz der Benzolsulfonsäure u. der Tetrahydronaphthalinsulfonsäure, — oder das saure Salz aus 1-Methyl-2-diazo-4-chlorbenzol u. Naphthalin-1,5-disulfonsäure mit CaCO₃ u. dem Na-Salz der Naphthalin-1,6-disulfonsäure, — oder das ZnCl₂-Doppelsalz des Tetrazodianisidins mit dem Na-Salz der Naphthalin-2,7-disulfonsäure u. krystallisiertem CuSO₄, — oder eine feuchte 72%ig. Paste von p-Diazobenzolsulfonsäure mit dem Na-Salz der Naphthalin-1,5-disulfonsäure, dieses Gemisch läßt sich trotz der hohen Explosibilität der freien Diazobenzolsulfonsäure bei 40—50° ohne Schwierigkeit trocknen. Es lassen sich so auch wl. Diazosalze in ll. Prodd. überführen. (F. P. 610 261 vom 29/1. 1926, ausg. 2/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Herstellung beständiger Diazoverbindungen*. Wss. Lsgg. von Kernsubstitutionsprodd. des Benzoldiazoniumchlorids, mit Ausnahme der Sulfosäuren u. Azoderivv., werden mit ZnCl₂ u. gegebenenfalls NaCl versetzt. — Hierbei bilden sich Doppelverb. der allgemeinen Formel: 2·R·N : N·Cl + ZnCl₂. Diese sind in W. ll. u. liefern Färbungen, die sich in dem Farbton von den aus den entsprechenden frisch hergestellten Diazolsgg. gewonnenen in keiner Weise unterscheiden. Sie lassen sich ohne Schwierigkeit entweder in der Wärme oder durch Vermischen mit wasserfreien Salzen trocknen. Einige der Diazoniumdoppelverb. lassen sich sogar bis auf 70° ohne Nachteil erwärmen. Infolge dieser Beständigkeit lassen sie sich in die Tropen versenden u. dort verwenden. Z. B. wird die wss. Lsg. des 2,5-Dichlorbenzol-1-diazoniumchlorids mit ZnCl₂ versetzt. Es scheidet sich ein dicker Krystallbrei der ZnCl₂-Doppelverb. ab, deren Ausfällung durch Zugabe

von NaCl vervollständigt wird. Man filtriert von der Mutterlauge den Nd. ab u. preßt ihn aus. Die feuchte M. wird bei 50—60° getrocknet. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. der *ZnCl₂-Doppelverb.* von: *p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid*, läßt sich durch Zugabe von teilweise entwässertem $Al_2(SO_4)_3$ völlig trocknen, — *o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid*, kann längere Zeit unzers. auf 60—70° erwärmt werden, — *2,4-Dinitrobenzol-1-diazoniumchlorid*, — *1-Methoxy-5-nitrobenzol-2-diazoniumchlorid*, — *o-Phenoxybenzol-diazoniumchlorid*, — sowie des *Chlorids* des *Tetrazo-o,o'-dimethoxydiphenyls*. In analoger Weise lassen sich beständige Diazoverbb. aus *Aminophenylsulfon*, *Aminobenzophenonen* u. *p,p'-Diaminodiphenylamin* gewinnen. (F. P. 600 311 vom 3/7. 1925, ausg. 4/2. 1926. D. Prior. 5/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, übert. von: **Fritz Günther** und **Fritz Lange**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung fester, beständiger Diazoverbindungen*. Man versetzt Lsgg. diazotierter arom. Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe, die keine Azogruppen im Mol. enthalten, mit oder ohne Zusatz einer zur Ausfällung der Diazoverb. ausreichenden Menge eines Alkalimetallchlorids, mit in den Lsgg. l. Zn-Verbb. — Den ausgefallenen $ZnCl_2$ -Diazoniumchloriddoppelverb. können feste, l. Salze zugesetzt werden. — Z. B. wird eine Lsg. von *1-Amino-2-nitro-4-chlorbenzol* in wss. H_2SO_4 unter Rühren in k. W. eingegossen u. wie üblich mit $NaNO_2$ in der Kälte diazotiert. Hierauf gibt man eine zur Ausfällung der *Zn-Diazoniumdoppelverb.* ausreichende Menge NaCl sowie $Zn(OH)_2$ zu, filtriert den fast farblosen Nd. ab, mischt ihn mit gepulvertem, wasserfreiem Na_2SO_4 oder $Al_2(SO_4)_3$ u. trocknet bei niedriger Temp. im Vakuum. — Gibt man zu einer wss. Lsg. des *1-Methoxy-4-nitrobenzol-2-diazoniumchlorids* eine konz. wss. $ZnCl_2$ -Lsg., so fällt die *Zn-Diazoniumdoppelverb.* als fast farbloser Nd. aus. — Analog erhält man eine feste, beständige *Doppelverb.* aus einer Lsg. von *tetrazotiertem o-Dianisidin* in wss. H_2SO_4 mit ZnO u. NaCl. — Andere arom. Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe, insbesondere solche mit einem elektronegativen Substituenten in o-Stellung zur NH_2 -Gruppe, wie *1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol*, *1-Amino-2-nitro-4-methylbenzol*, *1-Methoxy-2-amino-5-nitrobenzol*, *o-Nitranilin* oder *o-Chloranilin*, geben ebenfalls feste, beständige *Zn-Diazoniumverb.* Der Zusatz von wasserfreiem Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ oder NaCl zu den ausgefallenen *Zn-Diazoniumverb.* erhöht deren Beständigkeit noch weiter u. verhindert etwaige Explosionen. Die in W. l. Prodd. lassen sich mit den üblichen Komponenten für *Azofarbstoffe*, wie β -Naphthol, unmittelbar umsetzen. (A. P. 1 572 715 vom 22/7. 1924, ausg. 9/2. 1926. E. P. 238 676 vom 21/7. 1924, ausg. 11/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corporation, New York, V. St. A., übert. von: **Ferdinand Keller** und **Karl Schnitzpahn**, Offenbach a. M., *Herstellung trockener, fester, beständiger Diazoverbindungen*. Man vermischt in fester Form abgeschiedene, noch feuchte Diazoverbb. der arom. Reihe, insbesondere solche mit negativem Kernsubstituenten, wie der NO_2 -Gruppe, mit teilweise entwässertem $Al_2(SO_4)_3$ oder $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$. — Am besten eignen sich ein $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ dem von den 24 Moll. Krystallwasser 16 Moll. u. ein $Al_2(SO_4)_3$, dem von den 18 Moll. Krystallwasser 9 Moll. entzogen sind. Diese teilweise entwässerten Salze nehmen beim Vermischen mit feuchten Diazoverbb. deren W. sehr schnell u. ohne allzu hohe Steigerung der Temp. auf. Man erhält so vollkommen trockene u. in feuchter Luft beständige, in k. oder mäßig w. W. schnell u. ll. Prodd., während beim Vermischen der feuchten Diazoniumsalze mit wasserfreiem Na_2SO_4 oder $MgSO_4$, bezw. mit gebranntem Alaun oder völlig wasserfreiem $Al_2(SO_4)_3$ oder mit den noch den gesamten W.-Gehalt aufweisenden Al-Salzen die erwähnten Vorteile nicht erzielt werden können. Z. B. wird das zentri-fugierte, feuchte *ZnCl₂-Doppelsatz* des *4-Chlor-2-nitro-1-diazobenzols* mit teilweise entwässertem $Al_2(SO_4)_3$, enthaltend 130% $Al_2(SO_4)_3$, berechnet auf das Mol.-Gew. 667, vermahlen, wobei die Temp. durch Kühlung unterhalb 50° gehalten wird. Man erhält rasch ein vollkommen trockenes, ll. u. sehr beständiges Prod. Ein Teil des teilweise

entwässerten $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kann hierbei durch das trockne *Na-Salz* der *Naphthalintetra-sulfonsäure* oder andere geeignete Verdünnungsmittel ersetzt werden. — In analoger Weise erhält man trockene, beständige Präparate aus feuchtem *2-Diazo-4,6-dinitro-1-oxylbenzol* oder feuchter *p-Diazobenzolsulfonsäure*. — Vermahlt man das zentrifugierte, feuchte *ZnCl₂-Doppelsalz* des *o-Nitrodiazobenzols* unter Kühlung mit teilweise entwässertem Alaun, enthaltend 8 Moll. H_2O , so wird ein staubtrockenes, ebenfalls sll. u. beständiges *Prod.* gewonnen. — Das trockene *Salz* aus *Naphthalin-1,5-disulfonsäure* u. *2-Nitro-4-diazo-1-methylbenzol* gibt beim Vermahlen mit einem Gemisch aus wasserfreiem Na_2CO_3 u. teilweise entwässertem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ein sehr beständiges u. ll. *Prod.* (**A. P. 1 607 462** vom 20/1. 1926, ausg. 16/11. 1926. D. Prior. 30/1. 1925.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung trockener, fester, beständiger Diazoverbindungen.* (**F. P. 609 746** vom 21/1. 1926, ausg. 20/8. 1926. D. Prior. 30/1. 1925. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung beständiger Diazoverbindungen.* Diazotierte, unsulfonierte Aryl- oder Aralkyläther von o-Aminophenolen werden mit aromatisierten Sulfonsäuren, besonders Mono- oder Polysulfonsäuren des Naphthalins, behandelt. — Z. B. wird der *Phenyläther* des *4-Chlor-2-amino-1-oxylbenzols* mit HCl u. NaNO_2 diazotiert, die *Diazolsg.* unter Rühren mit dem Trinatriumsalz der *Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure* bis zur völligen Lsg. versetzt, die gelbe Lsg. filtriert u. das Filtrat im Vakuum bei Temp. unterhalb 50° eingedampft. Das gelbe, in W. ll. Pulver kuppelt augenblicklich mit den üblichen Azofarbstoffkomponenten. — Ein ähnliches *Prod.* erhält man bei Verwendung des *Benzyläthers* des *4-Chlor-2-amino-1-oxylbenzols*. — Das aus 1 Mol. *Naphthalin-2,7-disulfonsäure* u. 2 Moll. des *4-Chlor-2-diazo-1-phenoxybenzols* entstandene, in W. wl. *Prod.* läßt sich durch Verrühren mit W. u. dem Trinatriumsalz der *Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure* vollständig in Lsg. bringen. Man kann das Diazoniumsalz auch trocken mit dem Trinatriumsalz der *Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure* innig mischen u. erhält dann ebenfalls ein in W. ll. Präparat. — Die in W. ll., gelbgefärbte *Verb.* aus dem *Benzyläther* des *4-Chlor-2-diazo-1-oxylbenzols* u. *Naphthalin-2,7-disulfonsäure* läßt sich in analoger Weise aus dem *Diazoniumchlorid* u. dem *Dinatriumsalz* der *Naphthalin-2,7-disulfonsäure* gewinnen. — *Verb.* aus *4-Chlor-2-diazo-1-phenoxybenzol* u. *m-Nitrobenzolsulfonsäure* wl. in k., etwas leichter l. in h. W. Die Prodd. finden zur Herst. von *Azofarbstoffen* auf der *Faser*, sowie von *Pigmenten* Verwendung. (**E. P. 238 704** vom 26/8. 1924, ausg. 11/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Herstellung von Sulfaminsäuren der Anthrachinonreihe.* Man läßt SO_3 oder $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ auf Mono- oder Diaminoanthrachinone in Ggw. einer tert. Base, wie Dimethylanilin, u. gegebenenfalls eines indifferenten Verdünnungsmittels, einwirken. — Z. B. läßt man in eine Lsg. von Chlorbenzol u. Dimethylanilin unter Rühren $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ eintropfen, gibt zu diesem Gemisch eine Suspension von *1,4-Diaminoanthrachinon* in w. Dimethylanilin u. rührt das Ganze 3 Stdn. bei 40° . Nach Zusatz von Na_2CO_3 wird das Dimethylanilin u. Chlorbenzol mit Wasserdampf abdest., die Fl. filtriert u. aus dem Filtrat mit NaCl die *Anthrachinon-1,4-disulfaminsäure* als *Na-Salz* ausgesalzen. Das violette, in W. mit roter Farbe ll. Pulver scheidet beim Kochen mit Mineralsäure das violette *1,4-Diaminoanthrachinon* wieder ab. Diese Rückbildung kann auch in feiner Verteilung auf gewissen Substraten erfolgen. Das Verf. ermöglicht außerdem eine Reinigung u. Trennung des Diaminoanthrachinons von anderen Stoffen. — Analog erhält man aus *1-Aminoanthrachinon* u. $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ in Ggw. von Dimethylanilin bei 60° die *Anthrachinon-1-sulfaminsäure*, *Na-Salz* in w. W. mit orangegelber Farbe ll. Krystalle, — sowie aus *2-Aminoanthrachinon* u. $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ wie oben die *Anthrachinon-2-sulfaminsäure*, *Na-Salz* in w. W. mit gelbbrauner Farbe ll. Krystalle. (**Schwz. P. 114 914** vom 7/3. 1925, ausg. 17/5. 1926.)

D. Prior. 7/3. 1924 u. Schwz. PP. 116 501, 116 502 [Zus.-Patt.] vom 7/3. 1925, ausg. 1/9. 1926. D. Prior. 7/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Erwin Ott, Münster i. W., *Darstellung von 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonylchlorid*. Ester der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonensäure werden mit PCl_5 erhitzt. — Z. B. wird 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonensäuretriäthylester (Cyanurtricarbonensäuretriäthylester) mit PCl_5 vermischt u. bis zur B. einer auch k. völlig fl. bleibenden M., sowie bis zur völligen Beendigung des Gasentw. auf 130—140° erhitzt. Die Hauptmenge des entstandenen POCl_3 wird unter 760 mm Druck, der Rest im Vakuum abdest. Durch Fraktionierung des braunen Rückstandes im Hochvakuum erhält man in einer Ausbeute von 90%₀ reines 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonylchlorid, dickes, orangegelbes Öl, Kp.₁ 150—155°. Durch Erhitzen mit *Aminen* in einem indifferenten Lösungsm., wie Nitrobenzol, erhitzt man aus ihm die entsprechenden *substituierten Amide*. Diejenigen aus *Aminoanthrachinonen* sind wertvolle *Küpenfarbstoffe*. (Schwz. P. 111 562 vom 20/9. 1924, ausg. 1/9. 1925. D. Prior. 13/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Robert Thyll, Näfels, Schweiz, und **Werner Schmid**, Graz, Österreich, *Herstellung von Dinaphthylendioxyd*, dad. gek., daß man eine Metallverb. des 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyls schm. u. dest. — Z. B. wird 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl in h. Alkalilauge gel. u. bis zur schwach sauren Rk. unter Umrühren mit CuSO_4 -Lsg. versetzt. Nach Zugabe von NH_3 bis zur schwach ammoniakal. Rk. wird einige Minuten gekocht. Der dunkelbraune Nd. wird abfiltriert, abgepreßt u. getrocknet. Die erhaltene trockene *Cu-Verb.* des 2,2'-Dioxydinaphthyls wird im Luft- oder Wasserdampfstrom bei 220 bis 300° geschmolzen. Es sublimiert ein gelber, sich in den Vorlagen kondensierender Dampf. Aus dem Rückstand erhält man durch Pulvern u. Kochen mit NaOH , wobei 2,2'-Dioxydinaphthyl gel. wird, noch weitere Mengen des *Kondensationsprod.* Dieses bildet citronengelbe Nadeln, F. 240°, zll. in h. Bzl. u. seinen Homologen, swl. in h. Eg., unl. in A., sehr verd. Lsgg. zeigen starke Fluoreszenz, in k. konz. H_2SO_4 mit kräftig berlinerblauer, nach violett umschlagender Farbe l. Das *Kondensationsprod.* von der empir. Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ist mit dem von BÜNZLI, DECKER u. PUMMERER dargestellten *Dinaphthylendioxyd* identisch. Beim Eingießen der Lsg. in konz. H_2SO_4 in W. fallen braungrüne Flocken aus, zum Teil aus einer *Sulfonsäure*, teils einer *Oxyverb.* des *Dinaphthylendioxyds* bestehend. Erwärmt man das Dioxyd in konz. H_2SO_4 auf mäßig erhöhte Temp., so erfolgt Entw. von SO_2 u. beim Eingießen der Lsg. in W. fällt eine in ziemlich konz. H_2SO_4 unl. *Sulfonsäure* aus, die bei weiterer Verd. in W. teilweise mit grüner Fluoreszenz l. ist. HNO_3 führt in eine rote *Nitroverb.*, Br in ein grünes *Br-Deriv.* über. Oxydation in saurer Lsg. gibt ein braunes *Chinon*, aus Pyridin Krystalle, das mit Br ein violettes, die Faser aus alkal. Küpe violett färbendes *Bromchinon* liefert. Die beim Nitrieren des *Chinons* erhältlichen *Nitroverb.* sind ziegelrot, in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe u. Fluoreszenz l. Je nach dem Grade der Nitrierung erhält man bei der Red. der *Nitroverb.* die Faser aus alkal. Küpe braun oder blau färbende *Aminochinone*, so bei gelinder Nitrierung einen die Faser braun färbenden *Aminochinonküpenfarbstoff*. Die *N-Alkyl-* u. *N-Arylderiv.* dieser *Aminochinone* sind ebenfalls *Küpenfarbstoffe*. Die *N-Benzoylverb.* des blauen *Aminochinons* ist ein *bordeauxroter*, sehr chlorechter *Küpenfarbstoff*. Sämtliche *Farbstoffe* sind sehr licht- u. säureecht u. erfordern eine Hydrosulfitküpe von nur geringer Alkalinität. (Schwz. P. 114 913 vom 30/4. 1925, ausg. 1/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Walther Herzog, *Studien über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 49. 119; C. 1925. I. 1816.) Vf. stellt aus der Literatur die neu beschriebenen Fälle zusammen, bei denen der Zusammenhang zwischen Verharzung u. Resinophoren erkennbar ist. (Öster. Chem.-Ztg. 29. 216—18. 1926. Wien.) JUNG.

A. Eibner und **E. Koch**, *Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Kunstharze. Über die Schultzschen Basen.* Strukturchem. Vorstellungen sind in der Gruppe der Harze u. fetten Öle unzureichend, um den kristallinen oder amorphen Zustand vorherzusagen. Es ist reversible u. irreversible Harzbdg. anzunehmen. Zur Erkenntnis der Harze ist Erkennung der Unterschiede zwischen pseudoresinosem u. resinosem Zustand u. zwischen pseudoresinophoren u. resinophoren Gruppen erforderlich. — Ein Vergleich von $(\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ erweist den pseudoresinophoren Charakter der $-\text{CH} \cdot \text{N}$ -Gruppe im Gegensatz zu HERZOG u. KREIDL (*Ztschr. f. angew. Ch.* **36**. 471; *C.* **1923**. IV. 803). Zur Kenntnis der Harze ist das Arbeiten mit kolloidchem. Begriffen wichtiger als die Strukturchemie; außerdem sind verwendungstechn. Rücksichten übertheoret. zu stellen. — Die aus Acetaldehyd u. salzsaurem Anilin entstehende, amorphe Base (G. SCHULTZ, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**. 1600 [1892]) ist ein Gemisch von 2 amorphen Verbb. von gleicher Zus., aber verschiedenem Polymerisationsgrad. *Verb.* $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N})_n$, F. 175—185°; aus Ä. durch PAe. fällbar, Mol.-Gew. 1050, 990 (nach RAST); u. *Verb.* $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N})_n$, Sinterpunkt 250°, aus Bzl. durch Ä. fällbar, Mol.-Gew. 3590, 3480. — Die Basen entstehen aus 2 Moll. Anhydrobasen durch Abspaltung von 1 Mol. Anilin: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$. Dest. man ein Gemenge äquivalenter Mengen Anilin-HCl u. Acetaldehyd nach 30-tägigem Stehen u. Neutralisieren mit Soda mit Dampf, so erhält man Anilin, aber keinen Acetaldehyd. — Wird Anilin-HCl in W. unter Eiskühlung mit $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ versetzt u. sofort mit Soda neutralisiert, so entsteht die *Ecksteinsche Base* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 126° (aus Ä.). Gibt ein hellgelbes *Dinitrosamin*, F. 161°, ein *Monobenzoylderiv.*, F. 218°, *Nitrosamin* des Benzoylderiv. hellgelb, F. 147,5°; *Dibromid* des Benzoylderiv., F. 227,5°; *Diacetylderiv.*, F. 188°. — Die geometr. isomere *Eibnersche Base*, F. 85,5°, liefert analoge Deriv.; die beiden Verbb. zeigen Fumar-Maleinsäureisomerie. — Aus Verss. über den Verlauf der Bldg. der SCHULTZschen Basen geht hervor, daß diese Prodd. keine Azomethingruppe mehr enthalten. — *Nitrosoderiv. der Schultzschen Base*, F. 175 bis 185°. Orangefarbiges Pulver aus Chlf. durch Ä., schm. bis 270° noch nicht; unl. in Ä., Bzl., A. — *Bromderiv. der Base*, F. 175—185°. Gelblich, amorph. — Vff. besprechen die strukturchem. Möglichkeiten zur Bldg. der beschriebenen harzartigen Basen. — Anstrichtechn. sind die SCHULTZschen Basen nicht verwendbar. (*Ztschr. f. angew. Ch.* **39**. 1514—18. 1926. München, Techn. Hochsch.) OSTERTAG.

Z. Talanzew, *Einfluß der Jodzahl auf die Qualität des Leinölfirnisses.* An verschiedenen Beispielen (Hanf-, Mohn-, Sonnenblumen- u. Zedernöl) wird gezeigt, daß wie Leinöl viele Pflanzenöle mit niedriger Jodzahl schneller trocknende Firnisse geben können als solche mit hoher Jodzahl. Sonnenblumen- u. Zedernöl sind überhaupt nicht zu völligem Trocknen zu bringen, sondern bleiben auch nach längerer Zeit klebrig. — Durch Ausfrierenlassen (bei -25°) u. Filtrieren der Öle gelingt es, erheblich schneller trocknende Prodd. zu erhalten. Z. B. trocknet so behandeltes Leinöl in 3 Stdn. gegen 9—10 Stdn. bei unbehandeltem. Auch die halbtrocknenden Öle (Sonnenblumen- u. Zedernöl) trocknen nach vorherigem Ausfrieren u. Filtrieren schneller u. vollständiger als gewöhnliche Öle, doch gelingt es nicht, völlig austrocknende Prodd. zu erhalten. (*Öl- u. Fett-Ind. Moskau* [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] **1926**. 17—18 Nishni-Nowgorod.) RÖLL.

G. Couret, *Die Bernsteinlacke.* Vf. gibt Rezepte für die Herst. von Bernsteinlacken mit verschiedenen Lösungsmm. für die verschiedensten Zwecke. (*Rev. gen. des Matières plastiques* **2**. 229—30. 310—11. 447—50. 1926.) BRAUNS.

Behrens, *Künstlicher Bernstein.* Vf. beschreibt Herst. u. Eigenschaften des *Kunstbernsteins* (Bakelits) u. seine Unterscheidung von echtem. (*Umschau* **30**. 1057—58. 1926.) JUNG.

August Baumann, Coburg, *Lacktrocknerei mit Luftbeheizung und Kühlvorrichtung*. Die in Gestalt einer geschlossenen Kammer ausgebildete, mit Glanzschwitzeinrichtung, Luftbeheizung u. Kühlvorr. versehene Lacktrocknerei zeichnet sich dadurch aus, daß zwischen den Seiten- u. Klappwänden der Kammer eine Luftentstaubungsanlage u. über der Luftbeheizung Anlagen zur Verdunstung von Ölen u. zur Luftbefeuchtung übereinander angeordnet sind. Zwecks Abführung der Abluft aus dem Trockenraum sind unter den Klappwänden Röhren vorgesehen, die Längsschlitze für den Eintritt der Luft besitzen u. die Abluft nach einem Dunstschlot abführen. — Es wird durch diese Einrichtung ermöglicht, das Lacken bei bestimmten Wärmegraden durchzuführen u. dadurch das beste Lacken zu erzielen. (D. R. P. 436 925 Kl. 82a vom 3/11. 1921, ausg. 11/11. 1926.)

OELKER.

British Cyanides Co., Ltd. und E. C. Rossiter, London, *Gegenstände aus Kunstharzen*. Man vermischt die Anfangskondensationsprodd. von Thioharnstoff mit Formaldehyd mit Füllstoffen u. einem sauren Kondensationsmittel, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, NaHSO₄, Kaliumtetraoxalat, Anilin-, Toluidinhydrochlorid; nach dem Vermischen härtet man durch Erhitzen unter Druck. (E. P. 258 950 vom 1/7. 1925, ausg. 28/10. 1926.)

FRANZ.

V. Lefebure, London, *Herstellung von Schläuchen*. Man tränkt das Gewebe mit einem Kunstharz, das bei der Berührung mit Petroleum oder anderen organ. Lösungsmitt. nicht quillt; hierzu kann man die harzartigen Kondensationsprodd. aus Phenolen, Harnstoff oder Thioharnstoff mit Aldehyden verwenden, denen man Füllstoffe, Farbstoffe, Weichhaltungsmittel usw. zusetzen kann, das Gewebe erhält außerdem einen Kautschuküberzug; zur Verstärkung erhält der Schlauch innen und erforderlichenfalls auch außen eine Drahteinlage. (E. P. 258 968 vom 9/7. 1925, ausg. 28/10. 1926.) Fz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Lösungsmittel für die Herstellung von Lacken oder plastischen Massen aus Celluloseestern oder -äthern*. Man verwendet die Halogenalkylester von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren u. der Kohlensäure u. ihren Substitutionsprodd., deren Kp. über 150° liegt. Solche Ester sind z. B. Kohlen-säuredichloräthylester, Propionsäurechloräthylester, Phthalsäuredichloräthylester u. die entsprechenden Chlor- u. Brompropylester. Die über 225° sd. Ester können als Plastifizierungsmittel für Cellulosenitrat-, acetat oder ihren Gemischen untereinander oder mit Harzen u. Celluloseäthern dienen. Die Lsgg. können mit Alkoholen, KW-stoffen usw. verd. werden. Durch Lösen von Celluloseacetat in Kohlen-säuredichloräthylester u. CH₃OH u. darauffolgendem Verdünnen mit einer Mischung von Butylalkohol u. Bzn. erhält man einen Lack; man löst Cellulosenitrat in Propionsäurechloräthylester, verd. mit A., man erhält einen Lack, dem man noch Harze zusetzen kann, andere Lacke erhält man durch Lösen von Cellulosenitrat in Cyclohexanacetat u. Phthalsäuredichloräthylester u. verd. mit Bzl. Man löst einen in W. unl. Celluloseäthyläther in Propionsäurechloräthylester u. Toluol, erforderlichenfalls verdünnt man die Lsg. noch mit Bzl. Man löst einen Harzester in Propionsäurechloräthylester u. verd. mit Ä.-Bzl. oder man vermischt die Lsg. mit einer Cellulosenitratlsg. Eine Farbstofflsg. zum Färben von Schuhen erhält man durch Lösen von Chrysoidinbase in einem Gemisch von Propionsäurechloräthylester oder Kohlen-säuredichloräthylester mit Äthylglykolmonomethylester u. verd. mit A.-Bzl. (E. P. 257 258 vom 11/8. 1926, Auszug veröff. 20/10. 1926. Prior. vom 21/8. 1925.)

FRANZ.

Frederick George Edbrook, Hammersmith, London, England, *Lack für Schuhabsätze u. dgl.* Er besteht aus einer Mischung von 12 Teilen Celluloseacetat, 1152 Teilen Aceton, 14 Teilen Bzl., 3 Teilen Benzylalkohol, 7 Teile A. u. 10 Teile Dichlorhydrin; vermischt man diese Lsg. noch mit 48 Teilen Lithopone, so erhält man einen Holz-porenfüller. (A. P. 1 607 516 vom 11/7. 1923, ausg. 16/11. 1926.)

FRANZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

László Auer, *Die Polymerisation bei dem Trockenvorgang und bei der Eindickung fetter Öle*. Krit. Besprechung der einschlägigen Arbeiten, insbesondere aus neuerer Zeit. Polemik gegen STOBBE u. POSNJAK (LIEBIGS Ann. **370**. 250; C. **1910**. I. 1249); es ist schwer verständlich, daß diese *Metastyrol* als Polymerisationsprod. des Styrols ansehen, obwohl keine Erhöhung des Mol.-Gew. gefunden wurde. Nun ist einerseits die Best. des Mol.-Gew. das einzige Mittel zur Feststellung der Polymerie, andererseits aber wirken B. kolloider Lsgg. u. Gw. poröser Stoffe stark auf den scheinbaren Wert des Mol.-Gew. ein. Da bisher wahrscheinlich keine einzige Best. des Mol.-Gew. in „wahrer“ Lsg., also unter Ausschluß der genannten Faktoren, ausgeführt wurde, so sind alle hieran geknüpften Schlüsse über Art u. Umfang der „Polymerisation“ ebenso wenig beweiskräftig wie Bestst. der Jodzähl, Viscosität, D. u. α_D . Beweisend ist nur die Best. des Mol.-Gew. in echter Lsg. u. die präparative Feststellung eines Vierringes. Vf. erläutert dieses an den bekannten Beispielen. Wahrscheinlich ist Vieles, was jetzt noch als Polymerisation gedeutet wird, ganz oder teilweise Koagulation, in Verb. mit andern kolloidalen Vorgängen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 216—26. 1926. Budapest.) HELLER.

C. B. Cluff, *Raffinationsmethode für rohes Baumwollsaatöl*. Es sind eine Anzahl Verss. beschrieben, die das Optimum der Wrkg. der einzelnen Stadien des Raffinationsprozesses zu ermitteln suchen. Die wichtigsten Ergebnisse sind: der zöllige Rührer bewährt sich am besten; Raffinationstemp. 18—20°, wenn w. raffiniert wird, höchstens 60—65°; Anzeigen so schnell wie möglich; 2 Stdn. absetzen lassen; Stärke der Lauge höchstens 20° Bé., höhergradige ergibt größere Verluste ohne weitere andere Vorteile. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 376—81. 1926. Ivorydale, Ohio.) HELLER.

K. Kardaschew, *Baumwollsaatöl als Nahrungsmittel*. Nach einem histor. Überblick u. der Schilderung des Standes der Baumwollsaatölgewinnung in Rußland wird eine ausführliche Charakteristik von Ölen verschiedener Herkunft (Tabelle) sowie eine Darst. der amerikan. Prüfungsvorschriften u. Ölnormen gegeben. — Um das Öl für Ernährungszwecke verwendbar zu machen, muß es von freien Säuren, Eiweißkörpern, färbenden Substanzen etc. befreit werden, was am besten mit NaOH-Lsg. von 6—7° Bé geschieht. Das gereinigte Öl findet Verwendung zum Braten u. Backen, in der Margarinefabrikation, sowie zur Verfälschung wertvollerer Speiseöle. — Einzelheiten im Original. (Öl- u. Fett-Ind. Moskau [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1926**. 23—29. Moskau.) RÖLL.

William Brash, *Die Chemie des Palmöls*. Andere Säuren als Palmitin- u. Ölsäure konnten im Palmöl in nennenswerter Menge nicht gefunden werden. Im gehärteten Öl konnte *Palmitodistearin* nachgewiesen werden, was dem *Palmitodiolein* im Originalöl entspricht. *Tripalmitin* u. *Triolein* können zu 10% identifiziert werden, ebenso ergab sich die Anwesenheit von *Oleodipalmitin* u. *Dioloopalmitin*. Das rohe Öl erleidet während der Herst. u. Lagerung enzymat. Spaltung, bei welcher die ungesätt. Glyceride zuerst angegriffen werden. Den charakterist. Geruch des Öles führt Vf. auf ein Oxydationsprod. des im Öl vorhandenen Carotins zurück. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 438—40. 1926. Leeds.) TAUBE.

J. Lynker, *Ricinusöl als Bestandteil technischer Öle und Fette*. Die bekannten Verwendungsmöglichkeiten des Ricinusöles werden kurz geschildert. (Seifensieder-Ztg. **53**. 856. 1926.) HELLER.

K. Butkowski, *Verwertung der Abfälle von Fetthärtungsbetrieben*. Der bei der Fetthärtung anfallende Rückstand (Katalysator + anhaftendes Fett) hinterläßt nach 2-maliger Behandlung mit w. H₂SO₄ (zur Rückgewinnung des Ni) ein bisher nicht verwertetes Abfallprod., das etwa 4% des Gewichts des hydrierten Fettes ausmacht. Es enthält neben der Infusorienerde bis 40% von dieser durch Ausschmelzen nicht

trennbares Fett. Vf. empfiehlt, diese M. mit h. Lauge von 7° Bé zu verseifen, wodurch etwa 70% des Fettes als Seife zurückgewonnen werden. Diese enthält noch bis 2% Infusorienerde eingeschlossen u. kann als Rohprod. bei der Kernseifenfabrikation verwendet werden. (Öl- u. Fett-Ind. Moskau [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. 11—12. Moskau.)

RÖLL.

J. Davidsohn, *Einiges über die Seife*. Geschichte, chem. u. apparative Entw. der Seifenindustrie, Eigg. der Seifen, insbesondere die Waschwrg., ferner die Bedeutung von Wasserglas u. O abgebenden Stoffen in Waschmitteln werden kurz erörtert. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 587—88. 603—05. 619—20. 635—36. 1926. Berlin-Schöneberg.)

HELLER.

Robert Bürkle, *Die Fabrikation der hellen, transparenten Schmierseifen, sogenannten Krystallseifen*. Ausgangsmaterial: helle Fettsäuren. Beschreibung des Siedeprozesses nebst Bleichung. (Seifensieder-Ztg. 53. 848. 1926. Breslau.)

HELLER.

Felix Cola, *Das Hydroxycitronellal in der Seifenindustrie*. Das Hydroxycitronellal ist als Grundstoff für Flieder, Maiglöckchen, Jasmin u. alle blumigen Kompositionen sehr geeignet u. hat nach dem Ionon die größte Anwendung in der Parfümerieindustrie gefunden. So vorzüglich die Anwendung für Parfüms ist, so wenig ist es für die Seifenfabrikation geeignet, da es sowohl, wie seine Abkömmlinge sich in Seifen sehr rasch zersetzt, u. einen ranzigen Ölgeruch erzeugt. Nach Verss. des Vf. kann in manchen Fällen die Zers. im Seifenteig durch Kombination des Hydroxycitronellals, bzw. seiner Abkömmlinge mit dem gleichen Quantum Methylanthranlyat verhindert u. gleichzeitig ein zwischen Sweet Pea u. Stechginster liegender Geruch erzielt werden. Die Anwendbarkeit eines solchen Gemisches wird durch ein als Beispiel gegebenes Rezept belegt. (Riechstoffindustrie 1926. 201—22.)

ELLMER.

W. Shadin, *Waschpulver*. Übersicht über die zurzeit in Rußland im Handel erhältlichen Waschmittel u. Seifenpulver, die durchgängig sehr schlechter Qualität sind u. zumeist aus Na₂CO₃ mit wertlosen Beimengungen bestehen. Es sind dies: Marke „Ukrainka“, bestehend aus Na₂CO₃ 99,1%, „Chosjaika“ Na₂CO₃ 26,8%, NaCl 39,4%, H₂O 33,0%; „Gloria“ Na₂CO₃ 11,8%, Na₂SO₄ 41,8%, H₂O 46,6%; „Stirol Inosil“ Fettsäuren 1,4%, Na₂CO₃ 52%, Wasserglas 6%, H₂O 40,6%. Natriumperborat wird in Rußland nicht fabriziert u. reines Seifenpulver ist nur in ungenügender Menge vorhanden. — Anschließend Beschreibung der gebräuchlichsten Maschinen zur Seifenpulverherstellung. (Öl- u. Fett-Ind. Moskau [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] 1926. 19—23. Moskau.)

RÖLL.

E. O. Rasser, *Die Savonade als Emulgator*. Die mannigfachen Verwendungsmöglichkeiten der nach D. R. P. 365160 hergestellten Hexalinseife (Savonade) sind nochmals zusammengestellt. Für den Export empfiehlt sich nicht die fertige Seife, sondern das ihr zugrundeliegende, stark hexalinhaltige „Hydrolinöl“, das durch Verseifung leicht in Savonade überzuführen ist. Savonade wird als der einfachste u. billigste Emulsionsvermittler empfohlen. (Ölmarkt 8. 245—47. 1926.)

HELLER.

C. Stiepel, *Über die „Lactonzahl“*. Die Best. der Acetylzahl ist, wie kurz erläutert wird, unzuverlässig. Die meisten in der Literatur vorhandenen Werte, abgesehen von den an Ricinus- u. an einigen anderen Ölen gefundenen, dürften falsch sein. Da nun die Hydroxyfettsäuren unter Abspaltung von W. leicht Lactone bilden, die aus der Differenz von SZ. u. VZ. leicht zu bestimmen sind, so schlägt Vf. vor, die Lactonbildung zur Grundlage für die Best. von Hydroxyfettsäuren in Fetten zu nehmen. Demgemäß definiert Vf. die „Lactonzahl“ als die Differenz von SZ. u. VZ. nach vollständig durchgeführter Lactonisierung eines Fettes. Die Hälfte der Lactonzahl gibt annähernd den Gehalt an lactonbildenden Hydroxyfettsäuren an. Um vollständige Lactonisierung herbeizuführen, ist, wie am Beispiel der Ricinusölfettsäure gezeigt wird, zweistündiges Erhitzen der in bekannter Weise isolierten reinen Fettsäuren auf 250° erforderlich. Zur Kontrolle erhitzt man nach Best. von SZ. u. VZ. eine weitere Stde. u. bestimmt

beide Zahlen nochmals. Ist die Differenz dieselbe geblieben, so ist sie als Lactonzahl zu verwerthen. — Ein weiterer Vers. zeigt, daß die Lactone bei alkoh. Verseifung u. nachfolgender Zerlegung mit Säure vollständig in n. Fettsäure zurückverwandelt werden. In wss. oder wss.-alkoh. Medium tritt nur unvollständige Rückbildung der Säuren ein. (Seifensieder-Ztg. 53. 617—18. 1926.)
HELLER.

Continental Akt.-Ges. für Chemie, Berlin (Erfinder: **Robert Tern**, Berlin-Schöneberg), *Kondensationsapparat für die Herstellung heller Fettsäuren*, dad. gek., daß ein aufrecht stehendes Luftkühlersystem aus drei parallel geschalteten, miteinander verbundenen Reihen von Luftkühlern zusammengesetzt ist, von denen die mittlere Reihe einen größeren Querschnitt als die beiden seitlichen hat, wodurch infolge der Wrkg. der an das System angeschlossenen Luftpumpe das dampfförmige Dest. in dem mittleren System nach oben u. das Kondensat in den seitlichen Systemen nach unten in die Vorlage geführt wird. (D. R. P. 436 890 Kl. 23d vom 2/3. 1926, ausg. 11/11. 1926.)
OELKER.

Gustav Scheffler, Zeuthen i. M., *Maschine zur Herstellung von Kunstspeisefetten*, 1. dad. gek., daß der Schmelzkessel für die Fette, die Emulgiervorr., sowie eine Mehrzahl von Kühl- u. Knetwalzen zu einem zusammenhängenden Ganzen vereinigt sind, wobei bekannterweise übereinanderliegende Walzenpaare so angeordnet sind, daß einzelne Walzen an verschiedenen Stellen ihres Umfangs miteinander in Berührung kommen u. so mehr als eine Knetstelle bilden. — 2. dad. gek., daß die Gesamtheit der Knet- u. Kühlwalzen von einem Kühlgehäuse umgeben ist. — Die Maschine ist besonders für Kleinbetriebe geeignet, in denen eine vollkommen fertige Margarine in ununterbrochenem Arbeitsgange selbsttätig erzeugt werden soll. (D. R. P. 437 670 Kl. 53h vom 4/9. 1923, ausg. 25/11. 1926.)
OELKER.

Walther Schrauth, Wilmersdorf b. Berlin, und **Hermann Hausmann**, Rodleben b. Roßlau, *Spalten von Fetten*. Man vermischt die bekannten, zur Spaltung von Fetten dienenden Sulfosäuren mit porösen Stoffen, wie Kieselgur, Fullererde, Tierkohle o. dgl., bevor sie zur Spaltung der Fette benutzt werden. Es werden bei Benutzung dieser Mischungen weniger gefärbte Spaltungsprodd. erhalten. (A. P. 1 608 341 vom 12/12. 1924, ausg. 23/11. 1926.)
OELKER.

Herbert Ephraim French, Experiments on sunflower seed oil. Mit Abb. Columbia [Mo.]: Univ. of Mo. 1926. (27 S.) 8^o.

F. F. Nord, Fette und Wachse. (Berlin: W. Junk 1926.) (S. 82—121.) gr. 8^o. Aus: *Tabulae biologicae* Bd. 3. (1926.)

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

Calico Printers' Association, Ltd. und **A. L. Lantz**, Manchester, *Mercerisieren*. Baumwollgewebe, die Celluloseacetatseidefäden enthalten, werden unter solchen Bedingungen mercerisiert, daß eine Verseifung der Celluloseacetatseide nicht eintritt; man setzt der Mercerisierlauge Chloride, Chlorate, Sulfate, Thiosulfate, Nitrate, Nitrite, Borate, Acetate, Chloracetate u. Glykolate des K oder Na zu; ferner kann man die Oxyde, Chloride, Sulfate, Citrate, Acetate des Zn oder Al, Na-Zinkat, Na-Aluminat, mehrwertige Alkohole, Kohlehydrate, Phenole, Acetin verwenden. (E. P. 259 394 vom 29/10. 1925, ausg. 4/11. 1926.)
FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **A. F. Owen**, Jackson Heights, Long Island, New York, V. St. A., *Wasserdichtmachende Masse*. Man dispergiert eine Schwermetallseife in einer wss. Dispersion von Kautschuk mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln oder Farbstoffen; zu der Mischung kann man Öle, Schwefel u. Vulkanisationsbeschleuniger zusetzen, man kann aber auch eine wss.

Dispersion von vulkanisiertem Kautschuk verwenden. Man verwendet die A-, Zn- oder Pb-Salze der Harz- oder Stearin-, Öl- oder Palmitinsäure u. vermischt diese Salze trocken mit der wss. Lsg. eines Schutzkolloids, wie Leim, Casein, Albumin, oder K- oder Na-Oleat, diese Dispersion vermischt man mit Kautschukmilchsaft oder einer künstlichen Kautschukdispersion. Die so erhaltenen Mischungen dienen zum *Wasserdichtmachen von Papier, Gewebe* usw. (E. P. 251 961 vom 21/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 7/5. 1925.) FRANZ

B. G. Textilwerke Ges. und H. Strobl, Berlin-Tempelhof, *Ballonstoffe*. Man vereinigt Goldschlägerhaut oder eine andere tier. Haut mit einem Gewebe unter Verwendung von Leim, Fischleim, Casein usw. als Bindemittel, nach dem Vereinigen des Gewebes mit der Haut wird das Weichhaltungsmittel, Glycerin, Türkischrotöl usw. auf das Gewebe aufgebracht, aber nicht dem Bindemittel zugesetzt. (E. P. 249 487 vom 13/2. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 17/3. 1925.) FRANZ.

Felix Thunert, Leipzig, *Herstellung von Luxuspapier*, dad. gek., daß auf in an sich bekannter Weise durch Aufkaschieren von zerknülltem u. wieder glatt gestrichenem Seidenpapier auf glattes Papier hergestelltes erhabenes geadertes oder gemasertes Papier eine Schicht aus Leim, Lack, Gelatine, Kollodium, Celluloid, Cellon, Kunsthornmasse o. dgl., welche durchscheinend oder durchsichtig, gefärbt oder nichtgefärbt, in beliebiger Weise derart aufgetragen wird, daß eine ebene glatte Fläche erzielt wird. — 2. gek. durch Verwendung einer undurchsichtigen Überzugsschicht, die nach dem Auftragen derart abgeschliffen wird, daß die Papieradern zum Vorschein kommen. — Das so hergestellte Papier besitzt eine zum Bedrucken geeignete glatte Oberfläche, ohne daß die Aderung des Papiers u. der dadurch bewirkte Eindruck verloren geht. (D. R. P. 437 223 Kl. 55f vom 7/3. 1924, ausg. 15/11. 1926.) OELKER.

Ellis Foster Co., N. J., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, *Herstellung von wasserdichtem Papier*. Man gibt zu einem Hydrocellulose enthaltenden Papierstoff während des Holländerns bei einer Temp. von etwa 80—100° eine wss. Wachsemulsion u. verarbeitet die M. zu Papier. (A. P. 1 607 517 vom 8/4. 1926, ausg. 16/11. 1926.) OELKER.

Ellis Foster Co., N. J., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., *Herstellung von wasserdichtem Papier*, Pappe usw. Man versetzt einen hydrocellulosehaltigen Papierbrei im Holländer mit Herzleim u. nach der Bindung des letzteren mit einer Wachsemulsion. Die so erhaltene M. wird dann in bekannter Weise weiter verarbeitet. (A. P. 1 607 519 vom 21/4. 1926, ausg. 16/11. 1926.) OELKER.

Ellis Foster Co., Montclair, N. J., übert. von: **Augustus E. Maze**, Orange, N. J., *Transparentes, wasserfestes Papier*. Man behandelt Hydrocellulose enthaltenden Papierbrei mit einer Paraffinemulsion u. verarbeitet diese M. in bekannter Weise zu Papier. (A. P. 1 607 552 vom 30/12. 1925, ausg. 16/11. 1926.) OELKER.

Rosi Lampl, Deutschland, *Gegen Fälschung geschützte Urkunden, Schecks u. dgl.* Diese bestehen aus einem einritzbaren Stoff, wie Celluloid, Gelatine, Ölpapier o. dgl., oder aus einem Träger, z. B. Papier, welcher mit einer einritzbaren Schicht aus Lack, Harz, Wachs, Öl o. dgl. überzogen ist, wobei gegebenenfalls der einritzbare Stoff oder die einritzbare Schicht lediglich an den zur Eintragung der Zahlen, Buchstaben o. dgl. vorgesehenen Stellen der Urkunde angebracht bezw. aufgebracht ist. (D. R. P. 433 234 Kl. 75d vom 17/1. 1925, ausg. 25/8. 1926 u. F. P. 611 795 vom 13/1. 1926, ausg. 11/10. 1926. D. Prior. 16/1. 1925.) OELKER.

Brown Co., übert. von: **Georg Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Zellstoff*. Man kocht das cellulosehaltige Material in einer sauren Sulfitlauge, in welcher die Menge der freien SO₂ die der gebundenen nicht übersteigt bei einer Temp. von 320° F. u. unter hohem Druck. (Can. P. 262 608 vom 8/10. 1925, ausg. 13/7. 1926.) OELKER.

Brown Co., übert. von: **Georg Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Zellstoff*, welcher sich dadurch auszeichnet, daß die durchschnittliche Länge seiner Fasern 1—1,5 mm, sein Gehalt an α -Cellulose 93,5—96%, an β -Cellulose 2—4%, an γ -Cellulose 2—3%, an Pentosan 1—2,4% beträgt u. ferner dadurch, daß er sich bei der Herzbergschen Farbenprobe purpurrot färbt. (Can. P. 262 609 vom 9/10. 1925, ausg. 13/7. 1926.) OELKER.

Köln Rottweil Akt.-Ges., und **Erich Opfermann**, Berlin, *Bleichung von Zellstoff*. (D. R. P. 436 804 Kl. 55c vom 23/5. 1924, ausg. 9/11. 1926. — C. 1926. I. 1744.) OEL.

Mathurin Meheut und Edouard Prosper Jacques Jean, Seine, Frankreich, *Erzeugung von Reliefmustern auf Linoleum*. Man bringt auf das Linoleum Reserven, z. B. aus Paraffin, mustergerecht, auf u. taucht dann das Linoleum in KOH oder NaOH, nach genügend langer Einw. wird gewaschen u. gebürstet, dem letzten Bade kann man zur Entfernung der letzten Alkalispuren etwas Säure zusetzen. Die Reserve wird durch h. W. entfernt. Die mit den Reliefmustern versehenen Linoleumplatten können gefärbt, vergoldet usw. werden; man kann die Platten auch als Druckplatten zum Bedrucken von Geweben, Papier, Papier usw. verwenden. (F. P. 604 492 vom 2/1. 1925, ausg. 5/5. 1926.) FRANZ.

Internationale Galalith-Ges. Hoff & Co., Harburg a. E., *Caseinmassen*. Man stellt Stücke aus ungehärtetem oder schwach gehärtetem Casein mit 20 oder weniger % W. her, erweicht die Stücke, am besten durch Erwärmen, gibt ihnen ihre endgültige Form, härtet u. trocknet. (E. P. 259 418 vom 1/12. 1925, ausg. 4/11. 1926.) FRANZ.

Frank Nasmith, *The Artificial silk handbook*. London: J. Hayward 1926. (130 S.).

Hermann Rettberg, *Avivieren und Präparieren von Stranggarn*. Vortrag. Wittenberg: A. Ziemsen 1926. (15 S.) kl. 8°.

Allen W. Seaby, *Colour printing with linoleum and wood blocks*. London: Dryad Handicrafts 1926. (38 S.) 8°.

E. L. Tague, *Casein: its preparation, chemistry and technical utilization*. London: Constable 1926. (224 S.) 8°.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

T. Schmidt, *Der Verkokungsprozeß und der Weg der Destillationsgase durch die Kokskammer*. Vf. sucht den Weg zu ermitteln, den die Zers.-Gase in der Kokskammer nehmen, auf Grund sowohl von am Koksofen angestellten Beobachtungen u. Messungen wie auch auf Grund theoret. Erwägungen. Er verfolgt zu diesem Zwecke das Vordringen der plast. Schichten von den Kammerwänden nach der Mitte der Charge, da die plast. Schicht nach FOXWELL den Gasen besonders großen Widerstand bietet, u. mißt die in den einzelnen Zonen herrschenden Gasdrucke. Ferner wird Menge u. Zus. der in diesen Zonen auftretenden Gase bestimmt. Nach seinen Unterlagen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die bis zur Bldg. des Halbkokes entwickelten Mengen an Gas, W.-Dampf u. Teer zum erheblichen Teil durch die unverkokte Schicht entweichen, zum geringeren durch den bereits gebildeten Koks, prakt. nicht durch die plast. Schicht. Die bei der Entgasung des Halbkokes entwickelten Gasmengen sind größer als die bis dahin entwickelten u. gehen durch die Koksschicht nahezu senkrecht nach oben. (Fuel 5. 486—509. 1926. Recklinghausen.) BIELENBERG.

—, *Einige Bemerkungen über die Verkokung in kontinuierlich arbeitenden Vertikalretorten*. Ein Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Vertikalretorte, ihre Arbeitsweise u. ihre Vorzüge. (Chem. and Ind. 45. 953—54. 1926.) W. WOLFF.

A. Thau, *Die Mischung von Kohlen vor der Entgasung*. BROWNLIE (Gas World Coking Section 1926. 95) hebt hervor, daß ein zu geringer Bitumengehalt einer Kohle mangelnde Bindefähigkeit verursacht, Überschuß dagegen stark geblähten Koks; nach PARR muß außerdem der F. des Bitumens zwischen 350 u. 450° liegen. Zur Erfüllung dieser Bedingungen wird die Kohle vor der Verkokung klassiert, gemahlen,

gewaschen, getrocknet u. meist auch gemischt. Der Einfluß höherer Temp. auf die Verbesserung des Koks, empfehlenswerte Mischungen, Beigabe von Anthracit u. Kleinkoks werden besprochen. Ferner werden kurz erörtert die von MARKLE versuchte Mischung von Anthracitstaub mit Pech, das Wallaceverf. mit Vorbehandlung der Kohle durch Dämpfe von Urteerphenolen bei 230° u. ununterbrochener Verkokung in einer senkrechten Retorte mit gelochtem Innenrohr u. Außenbeheizung, endlich die Methode von STRAFFORD, welche 10—20% backende u. 80—90% nicht backende Kohlen nach feiner Vermahlung mit einer aus W. u. Schmierseife oder Kreosot bestehenden Emulsion bei 10—15% Gesamtgehalt an W. mischt u. bei 600° verschwelt oder bei 1200° verkokt. (Gas- u. Wasserfach 69. 970—71. 1926. Halle a. S.) WFM.

Erich Koch, *Über thermische Reaktionen bei der Entgasung der Steinkohle*. Nach kurzer Erwähnung der auf Betriebsergebnissen beruhenden, stark differierenden Angaben von MAHLER, EUCHENE, SIMMERSBACH, OTTO, RAU, WILCZEK, BECKER, PORTER, WILSON-FOREST-HERTY, STILL u. VAN LENNEP über die positive oder negative Wärmetönung des Entgasungsvorganges sowie den erforderlichen Wärmeaufwand, ferner der krit. Erörterung dieser Arbeiten durch SIEBEN, nach dessen Ansicht die Rk. mehr oder weniger exotherm ist, berichtet Vf. ausführlich über die neuerdings zur Erforschung dieses Vorgangs angestellten umfangreichen Laboratoriumsverss. der Engländer HOLLINGS u. KOPP (Fuel 2. 322 [1923]) u. der Amerikaner DAVIS, PLACE u. EDEBURN (Fuel 3. 434 u. 4. 286; C. 1925. I. 800 u. 1925. II. 2035). Erstere ermittelten durch Thermolemente die Temp.-Abweichungen von Kohle u. Koks während der verschiedenen Dest.-Stufen beim Erhitzen im elektr. Ofen. Die Ergebnisse zeigen bei mit steigender Temp. wechselnder Tönung charakterist. therm. Änderungen für O₂-reiche Kohlen bei tiefen Temp., liefern aber keine Angaben über die Größenordnung der Rk.-Wärme. Die amerikan. Forscher arbeiteten entsprechend, untersuchten aber auch die durch Extraktion mit Pyridin u. CHCl₃ erhaltenen α -, β - u. γ -Verbb. der Kohle einzeln u. stellten die maximale Wärmeentwicklung für kokende Kohlen zu höchstens 50 W.-E. fest. RAMBUSCH (Fuel 5. 12; C. 1926. I. 3444) u. WINTER (Brennstoffchemie 7. 117; C. 1926. II. 139) bestätigten diese Ergebnisse, auf Grund deren die Dest. der Steinkohle im Koksöfen im großen u. ganzen exotherm verläuft. (Gas- u. Wasserfach 69. 971—74. 1926. Essen.) WFM.

Aloys Schmolke, *Der Schmalkammer-Koksöfen*. Vf. berichtet über die neueste Entwicklung der Koksöfen, ihre Beheizung, das Ausbringen u. die Beschaffenheit des Koks u. der Nebenprodd., u. die Bewertung des Ofens nach seinem Wärmeverbrauch. (Stahl u. Eisen 46. 1582—85. 1926. Breslau.) LÜDER.

W. Petrascheck, *Zur Klärung der Begriffe Steinkohle und der Braunkohlenarten*. Zur Unterscheidung von Braun- u. Steinkohle dienen die von DONATH eingeführten Kennzeichen (Strichfarbe, Einw. von KOH bzw. HNO₃ verd.). Nach GOTHAN genügt es für die Entscheidung, wenn zwei dieser Kennzeichen zutreffen. Vf. fügt jedoch auf Grund seiner Erfahrungen die Forderung an, daß die Unterss. nicht mit einem einzelnen Probestück, sondern mit Durchschnittsproben von verschiedenen Orten des Flözes vorgenommen werden. Die Einteilung der Braunkohlen nach GOTHAN hielt Vf. zunächst für ausreichend; es ist jedoch die Heranziehung chem. Kennzeichen anzustreben. Der Humingehalt ist für den Charakter der Kohle wesentlich, u. da er außerdem O₂-Aufnahme u. Hygroskopizität beeinflusst, ergibt sich hieraus vielleicht ein geeigneter Weg. (Braunkohle 25. 761—64. 1926. Loeben.) BIELENBERG.

A. Ssiwolobow, *Prüfung der Gaskohle aus dem Kusnetzbecken in der Moskauer städtischen Gasanstalt*. Die untersuchte Kohle enthielt 3,9—7,1% Feuchtigkeit, nach dem Trocknen 7,1% Asche u. 55,7% aschefreien Koks; der S-Gehalt ist nur 0,6%. Ihr Koks zerbröckelt sich leichter, als der aus der Donezkohle. Die Verbrennungswärme des (im FabrikmaBstab erhaltenen) Gases ist 4586 cal/cbm. Die Ausbeute an Teer war 7,2%, er enthielt mehr leichte u. Anthracenöle u. mehr Phenole, aber

weniger Pech als der Teer aus der Donezkohle. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 892 bis 895. 1926.) BIKERMAN.

Ch. Berthelot, *Der Mangel an Teeröl zur Gewinnung des Benzols. Wie ist ihm abzuhelpfen?* Das Entbenzolieren des Kohlengases erfolgt meist durch Lösungsm., von denen das Bzl. durch eine einfache Dest. zu trennen ist. Vf. erörtert zunächst die Eigenschaften, die ein solches als Lösungsm. für Bzl. bestimmtes Öl besitzen muß (Kp. von etwa 200—300°), ferner an Hand statist. Angaben die bisherige Verwendung des Teers, z. B. zum Straßenbau, u. empfiehlt den Kokereien, ihren Teer selbst zu destillieren, wodurch sie ihn wertvoller machen u. eine bessere Ausbeute an Bzl. erzielen würden. Außerdem sollte nur solcher Teer zum Straßenbau verwendet werden, der zuvor von den mittleren Ölen (s. o.) befreit worden ist, u. es sollte auch die Verwertungsmöglichkeit von Paraffinöl u. Tetralin zum Entbenzolieren geprüft werden. Auch aktive Kohle kommt dafür in Frage. (Ind. chimique 13. 386—89. 442—45. 1926.) RÜHLE.

Gwosdz, *Neuere Erfahrungen und Erkenntnisse über die Zersetzung des Wasserdampfes im Gaserzeuger und ihren Einfluß auf die Nebenerzeugnisgewinnung.* Vf. untersucht die Frage, welchen Einfluß die Menge des Dampfzusatzes u. die Brennstoffhöhe auf den Verlauf des Vergasungsprozesses u. auf die Gewinnung von NH₃ im Generator hat. Er kommt zu dem Ergebnis, daß hohe Brennstoffschicht günstig für die Nebenerzeugnisgewinnung ist. (Feuerungstechnik 15. 37—39. 52—55. 63—67. 1926.) NEIDHARDT.

W. J. Klaiber, *Entfernen von Schwefelwasserstoff aus den Gasen des Panhandlefeldes (Texas).* Um aus dem Erdgas dieses Distriktes Gasolin nach der Kompressionsmethode oder mit Hilfe von akt. Kohle gewinnen zu können, muß H₂S vorher entfernt werden, weil die Anlagen sonst zu stark korrodieren. KOPPERS hat in dem „Seaboard-Process“ die Aufgabe gelöst, H₂S zu 85—95% aus den Gasen in einem Arbeitsgang in verd. Sodalsg. zu absorbieren; ferner kann aus den restlichen Mengen H₂S der Schwefel in elementarer Form abgeschieden werden. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 28. 186—190. 1926.) FRIEDMANN.

Wilhelm Schmitz, *Selbstentzündung von Filterstaub von rheinischen Rohbraunkohlen.* Feuchtigkeit, Aschen- u. Schwefelgehalt u. der Druck spielen wohl auch eine gewisse Rolle, aber der Zutritt der Luft unterhalb eines Bunkers u. die Luftbewegung ist zweifellos die Hauptursache der Selbstentzündung. Die an verschiedenen Stellen eines mit Kohlenstaub gefüllten Kübels herrschenden Temp. wurden gemessen. (Arch. f. Wärmewirtsch. 7. 355. 1926.) FRIEDMANN.

Alexander Erdély, *Versuche über die Druckerhitzung von Braunkohlengeneratorsteer und Braunkohlenurteer.* Als Vergleichssubstanz diente ein amerikan. (Texas) Gasöl; die Crackverss. wurden mit Teerölen wiederholt, die aus Tataer Braunkohlengeneratorsteer u. Braunkohlenurteer gewonnen waren. — Das aus amerikan. Gasöl erhaltene Crackbenzin ist dem aus den Teerölen erhaltenen weit überlegen bezüglich der Qualität. Der Crackprozeß bedarf bei Generatorsteerölen längerer Zeit als bei amerikan. Gasöl; die Koks- u. Gasbildung wird bei der Druckerhitzung durch Wasserstoffdruck verringert. (Brennstoffchemie 7. 359—61. 1926. Budapest.) FRIEDMANN.

F. Challenger, J. Haslam, R. J. Bramhall und J. Walkden, *Über die Schwefelverbindungen des Kimmeridge Schieferöles von Dorset.* Zur Unters. wurde der mit Wasserdampf abgeblasene Teil (30%) des Rohöls verwandt, der von Amininen, Phenolen u. Ketonen befreit, bis zu 180° bei gewöhnlichem Druck, von da ab bei 27 mm abdestilliert wurde. In den verschiedenen Fraktionen konnte nachgewiesen resp. erhalten werden: Thiophen, 2-Methylthiophen, 2-Äthylthiophen, 2,3-Dimethylthiophen, ferner ein Prod., das nach der Analyse ein Propyl-, ein Methyläthyl- oder ein Trimethylderiv. des Thiophens zu sein scheint. In der Vakuumfraktion konnte Naphthalin u. Thionaphthen

nachgewiesen werden; auch wurde Tetrahydrothiophen isoliert. (Brennstoffchemie 7. 373—75. 1926. Manchester.)

FRIEDMANN.

A. F. v. Stahl, *Zur Frage des Vorhandenseins von Erdöl im zentralpersischen Hochland*. Vf. hält es nicht für ausgeschlossen, daß sich in den mehr oder weniger ausgedehnten zentralpersischen Becken u. überhaupt auf dem iran. Hochland abbauwürdige Öllager finden. (Petroleum 22. 1285—86. 1926. Unskirkko W. L. Finland.)

FRIEDMANN.

B. Kaminer, *Das Molekulargewicht von Erdölprodukten*. Es wurden die Mol.-Geww. verschiedener Erdölfractionen in Äthylenbromid, Hexahydrobenzol, Stearinsäure u. Bzl. kryoskop. u. in Bzl. ebullioskop. bestimmt. Das Mol.-Gew. in der Stearinsäurelsg. ist von der Konz. unabhängig, nimmt in Bzl. u. Hexahydrobenzol mit steigender Konz. zu. Für im Laboratorium isolierte Prodd. wurden in schm. Bzl. folgende Mol.-Geww. gefunden: *Roherdöl* 250—263, *Gasolin* (sd. bis 190°) 119—122, *Kerosin* (190—259°) 166—170, „*Gasöl*“ (259—264°) 227—231, *Solaröl* (264—310°) 288—297, *Maschinenöl* (310—322°) 411—420, *Zylinderöl* (322—330°), 474—481, *Goudron* 711—732. (Petroleum-Industrie [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 219—23. 1926.)

BIKERMAN.

A. Ssachanow, *Über die Struktur der Erdöle und der Erdölprodukte*. Die festen Bestandteile des Erdöls sind: Paraffine (darüber vgl. Ssachanow u. Wassiljew, Neftjanoe Chozjajstwo 8. 44; C. 1925. II. 116), Asphaltene (vgl. Petroleum 21. 1441; C. 1925. II. 2037), Neutralharze u. nur wenig untersuchte Asphaltogensäuren u. ihre Anhydride. Zur Aufklärung des Zustandes von Neutralharzen im Erdöl wurde mit **A. Chatschaturowa** das Mol.-Gew. verschiedener Neutralharze in Campher bestimmt. Die erhaltenen Werte (490—810) zeigen, daß die Neutralharze echt u. nicht kolloid gel. sind. Das wird auch durch Messungen (von **N. Wassiljew**) der Löslichkeit in Isoamylalkohol bestätigt: Der Lösungsvorgang ist völlig umkehrbar; in 100 g Isoamylalkohol lösen sich bei 33° 0,10 g, bei 57° 0,41 g, bei 78° 2,0 g Harz. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 804—811. 1926.)

BIKERMAN.

Friedrich Bergius, *Welchen Einfluß kann eine künstliche Ölerzeugung auf die Erdölwirtschaft ausüben?* Unter Darlegung des europäischen Erdölbedarfs u. der nur durch Einfuhr möglichen Bedarfsdeckung beleuchtet Vf. die notwendige Umstellung der Ölgewinnung auf Kohlenbasis u. beschreibt die Entw. des Berginverf. (Petroleum 22. 1275—85. 1926. Heidelberg.)

FRIEDMANN.

G. Stadnikow und **S. Wosshinskaja**, *Isolationsöle*. Da die Verss. von STÄGER (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 479; C. 1925. II. 1404) einerseits u. von TYTSCHININ u. BUTKOW (Neftjanoe Chozjajstwo 8. 38; C. 1925. II. 253) andererseits unvereinbar sind, untersuchen Vff. wieder die Oxydierbarkeit von auf verschiedene Weise gereinigtem *Transformatoröl*. Das dreimal mit 90%ig. H₂SO₄ behandelte Öl hatte nach 45 Stdn. langem Luftdurchleiten Verteerungszahl 0,14 u. SZ. 0; das sechsmal behandelte die Verteerungszahl 0,40 u. die SZ. 0; das sechsmal mit 90%ig. H₂SO₄ u. darauf zweimal mit rauchender (4,3% SO₃) H₂SO₄ behandelte Öl die Verteerungszahl 2,54 u. die SZ. 2,72. Die beiden ersten Proben setzten nach mehreren Monaten einen geringen hellen Nd. ab, während in der dritten sich kein Schlamm gebildet hat. 0,1%ig. Zusatz von *Naphthensulfonsäuren* oder ihren Salzen begünstigt die Schlamm-bildung in solchem Maße, daß er schon während des Durchleitens von Luft entsteht: die *Naphthensulfonsäuren* beschleunigen ja die Kondensation O-haltiger organ. Verbb. Bei Verss. von TYTSCHININ u. BUTKOW wurden die bei H₂SO₄-Behandlung entstandenen Sulfonsäuren aus dem Öl wohl nicht völlig entfernt, was die erhöhte Oxydierbarkeit des „gereinigten“ Öls bewirkte. Ein Zusatz von Harz hemmt die Oxydation nicht (entgegen BUTKOW, Neftjanoe Chozjajstwo 10. 388; C. 1926. II. 305), wohl aber hindert es als Schutzkolloid die Ausfällung des Schlamms. Die SZ. des Öls wird durch manche individuelle organ. Verbb. herabgesetzt, weil dieselben sich mit den entstehenden Säuren kondensieren. — Daß der Schlamm sich nicht einzig durch die Oxydation, vielmehr durch Kondensation von Oxydationsprodd. des Öls mit

Harz u. Sulfonsäuren bildet, wurde gezeigt, indem man ein mit naphthensulfonsaurem K verunreinigtes Öl einer Luftoxydation unterwarf, den entstandenen Schlamm abfiltrierte u. das Filtrat ohne Lufteinleiten bei 120° 25 Stdn. lang erhitzte: Es fiel wiederum ein Nd. aus. — Auch bei der Analyse eines in einem im Betrieb befindlichen Transformatoröl gefundenen Schlammes konnte bestätigt werden, daß der Schlamm von Kondensationsprodd. aus O-haltigen Verb. mit Harz u. Sulfonsäuren gebildet wird: Es wurden beim Verschmelzen H₂SO₄, bei destruktiver Dest. CO₂ neben flüchtigen u. nichtflüchtigen organ. Säuren, sowie in der Asche Fe, Cu, Pb u. Sn gefunden. (Petroleum-Industrie [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 238—45. 1926.) BKM.

A. Rabanus, *Der gegenwärtige Stand der Frage über das Durchtränken von Holz mit wasserlöslichen Salzen*. Das Handelsprod. *Basilit* wird zum Imprägnieren des Holzes empfohlen. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 839—41. 1926.) BIKERMAN.

L. Fauque, *Verarbeitungsmethoden in der Holzverkohlungsindustrie*. Vor- u. Nachteile des Schachtofens u. des Horizontalofens werden erörtert, der Einfluß der Schichthöhe des Holzes wird besprochen. Vf. beschreibt die Verarbeitung der Nebenprodd. im Dreikesselsystem u. vergleicht letzteres mit den Verf. von MEYER u. STROHBACH. (Chimie et Industrie 16. 544—51. 1926.) FRIEDMANN.

George Granger Brown, *Erhöhung der Flüchtigkeit von Betriebsstoffen*. Mischen von leichten Destillaten mit Gasolin aus Naturgas ist der einfachste Weg zur Erhöhung der Flüchtigkeit von Betriebsstoffen; ferner löst ein 1:1-Gemisch Antiklopfwrkgg. aus, die sich mit zunehmenden Mengen Naturgasolin verstärken. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 26. 41. 133—34. 1926.) FRIEDMANN.

Paul Dumanois, *Methylalkohol als Betriebsstoff für Automobile*. Verss. hatten ergeben, daß ein 10% Äthylalkohol + 90% Gasolgemisch (Heizwert 10 000 W.-E.) etwas mehr Kraft bei dem gleichen Verbrauch dem Gewicht nach liefert als Gasolin allein mit einem Heizwert von 10 600 W.-E. Der größeren Flüchtigkeit des CH₃OH verglichen mit der des A., u. seiner doppelt so großen Dampftension entsprechend muß sich obiges Phänomen noch markanter beim Methylalkohol zeigen. Hierfür kann Vf. den prakt. Beweis an einem Kraftwagen erbringen, der mit einem 70% wasserfreien CH₃OH enthaltenden Gemisch betrieben wurde. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 28. 142. 1926.) FRIEDMANN.

E. H. Riesenfeld, *Klopffeste Benzine*. Vf. geht von dem Vorschlag RICARDOS u. EGGLOFFS aus, die Klopffestigkeit der Benzine mit der des Toluols = 100 zu vergleichen, er erläutert, wie dieser „Toluolwert“ eines Benzins zu ermitteln ist. Braunkohlen- u. mehr noch Schieferbenzine haben einen höheren Toluolwert als Erdölbenzine, sind diesem also an Klopffestigkeit überlegen. Noch höhere Klopffestigkeit weisen Benzine auf, die durch Crackverf. aus Braunkohlen- oder Schieferölen gewonnen werden. — Vf. bespricht die als Antiklopfmittel verwandten Substanzen wie Bleitetraäthyl, Eisencarbonyl u. weist auf die Vorteile hin, die die Gemische von Bzn. mit wasserfreiem Alkohol bieten. (AutoTechnik 15. Nr. 22. 16—17. 1926.) FRIEDMANN.

Winslow H. Herschel, *Viscosität- und Temperaturveränderungen*. Eine besondere Art der graph. Darst. dieser Verhältnisse wird erläutert. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 28. 146—50. 1926.) FRIEDMANN.

G. Meyerheim und Fr. Frank, *Die Kleinanalyse von Schmierölen. Vogel-Ossag-Viscosimeter und Flammpunkt im Kleintiegel*. Das Vogel-Ossag-Viscosimeter erlaubt die Viscositätskurve von nur 15 ccm Öl festzulegen. Es wird empfohlen. Die Prüfung des Flammpunktes kann mit 10 ccm Öl in einem Tiegel von ca. 27,5 mm Höhe, 35 mm oberem u. 17,5 mm unterem Durchmesser vorgenommen werden, wenn dieser bis 6 mm unter Oberkante gefüllt u. bis zum Ölniveau in den Sand eingebettet wird. Die Werte sind genau, dagegen weichen die des Brennpunktes von den u. ermittelten unregelmäßig ab. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1451—54. 1926. Berlin, Chem. Lab. f. Handel u. Industrie.) HELLER.

v. d. Heyden und Typke, *Säurezahl im geblasenen Öl und Verteerungszahl*. Das wechselnde Verhältnis von freien u. gebundenen Säuren u. die Unterschiede der Mol.-Gew. der gebildeten Säuren sind die Gründe für die Divergenz von SZ. im geblasenen Öl u. Verteerungszahl. — Wenn eine hohe SZ. bei niedriger Verteerungszahl ermittelt wird, so hat eine Bildung niedrig mol. Säuren stattgefunden. (Petroleum 22. 1288—89. 1926. Berlin-Oberschöneweide.)

FRIEDMANN.

S. Nametkin und L. Abakumowskaja, *Über eine neue Methode zur Bestimmung von ungesättigten Verbindungen in Erdölprodukten*. (Vgl. NAMETKIN u. BRÜSSOWA, Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 169; C. 1926. I. 2457.) Durch Benzoepersäure werden alle u. nur ungesätt. Verb. oxydiert. Verbrauchen 100 g einer Substanz x g akt. O der Persäure, so heißt x ihre Sauerstoffzahl (O-Z.) $100 \text{ OZ.}/16 = q$ ist Ungesättigkeitsquotient, der auch aus der Jodzahl nach der Formel $100 \text{ JZ.}/254 = q$ zu berechnen ist. — Das Benzoensäurehydroperoxyd wird in ca. 0,5-n. Lsg. in Chlf. verwendet. Da sie in den ersten Tagen nach der Herst. sich rasch zers. (in 4 Tagen zu ca. 10%), dürfen Vers. nur mit mehrere Tage alten Lsgg. angestellt werden. Gleichzeitig muß aber noch ein Blindvers. gemacht werden. Die Versuchstemp.: 9—10°. Die Menge der angewandten Persäure muß ca. 300% der theoret. betragen. Bei Oxydation von Erdölprodd. muß die Einw. der Persäurelsg. ca. 40—48 Stdn. dauern; nachher bekommt man für die O-Z. zu geringe Werte, weil die Persäure-Zers. im Blindvers. infolge der höheren Konz. der Lsg. schneller fortschreitet. Auf 0,2—0,4 g Erdölprod. nimmt man 10 ccm Persäurelsg. — Ergebnisse: Bzn. hat O-Z. von 0,16 (russ. Handelsprod.) über 1,5—3 (amerikan. Handelsprodd.) bis 8,5 (Crackbenzin); die entsprechenden J-ZZ. sind: 3,28, 19 bis 50 u. 148. Die nach beiden Methoden berechneten q stimmen innerhalb 20% überein. — Der aus O-Z. berechnete q ist für Kerosin bedeutend höher, als der aus der JZ. ermittelte; er beträgt 3,8—11,1. — Eine noch größere Diskrepanz zeigen die nach beiden Methoden gefundenen q im Falle der den Schmierölen entsprechenden Destillate. Der q aus O-Z. ist 2—3-mal höher (10—15), als der aus der JZ.; er nimmt mit steigendem Kp. des Destillats (also mit der Zers. des Erdöls) zu. Die aus den Destillaten durch H₂SO₄-Behandlung gewonnenen Schmieröle (aus Emba-Gebiet) haben geringere q (3,4—8,8); die auch hier merkliche Differenz zwischen den beiden q -Werten scheint um so geringer zu sein, je gründlicher die H₂SO₄-Behandlung war. Offenbar enthält das rohe Erdöl Substanzen, die mit Benzoylhydroperoxyd aber nicht mit Jod reagieren; die O-Z. des rohen Erdöls sind äußerst hoch. Der (aus O-Z. berechnete) q für ein amerikan. Spindelöl erreichte 24,7, wohl weil dem Öl etwas vom Crackbenzin zugemischt wurde; dagegen wies ein amerikan. Transformatoröl $q = 0$ auf. (Petroleum-Industrie [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 58—66. 1926.)

BIKEMAN.

B. Tarassow, *Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Erdölen*. Nachprüfung des Verf. von EGLOFF u. MOREL (Ind. and Engin. Chem. 18. 354; C. 1926. I. 3294). Die Best. der ungesätt. KW-stoffe durch Extraktion mittels H₂SO₄ ist nur bei großem Gehalt an denselben möglich (Crackingbenzin), sonst ist das Verf. zu wenig empfindlich. Man kann aber die Menge der ungesätt. KW-stoffe angenähert durch Best. der krit. Lösungstemp. mit Anilin (T_c) vor u. nach dem Behandeln mit 80%ig. H₂SO₄ feststellen. Bei Auswaschen des mit H₂SO₄ behandelten Erdöls mit Alkalilauge werden aber auch die Naphthensäuren entfernt, wodurch T_c erhöht wird. Bei Unters. von synthet. Gemischen aus gesätt. Bzn. u. Naphthensäuren ($x = \text{Vol.}\%$ der Naphthensäuren) wurden folgende T_c gefunden: $x = 0$ $T_c = 72,2^\circ$, $x = 1$ $T_c = 71,0^\circ$, $x = 5$ $T_c = 66,2^\circ$, $x = 15$ $T_c = 54,0^\circ$, $x = 30$ $T_c = 36,6^\circ$, $x = 50$ $T_c = 5,0^\circ$. — Die Best. von arom. KW-stoffen durch Nitrieren liefert befriedigende Resultate, man darf aber keinen allgemeinen Koeffizienten bei Umrechnung der Nitroderiv. auf die KW-stoffe benutzen: für jede untersuchte Fraktion wird eine passende Formel gegeben u. daraus der Umrechnungskoeffizient ermittelt. — Die Regel, wonach alle Paraffine dieselbe T_c besitzen, die durch beliebige Naphthene gleich herabgesetzt wird, ist in

beiden Teilen falsch. (Petroleum-Industrie [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 67 bis 70. 1926. Grosnyi, „Grosneft“.)

BIKERMAN.

Georg Mars, Budapest-Csepel, *Schmelzverfahren* zur Teer-Halbkoks- u. Schwelgasegewinnung mit unmittelbarer Beheizung des Schwelgutes in einem Schacht durch Verbrennung eines Teiles des Gutes durch eingeführte Luft u. Regelung der Temp. durch Regelung der Menge des Umlaufgases, dad. gek., daß zur Aufrechterhaltung des Verbrennungsvorganges u. zur genauen Begrenzung von Feuerzone u. Schwelzone die Verbrennungsluft durch innen liegende Einführungen (prakt. genommen) über den ganzen Querschnitt des Schwelschachtes unverdünnt verteilt wird. — Die Arbeitsweise hat den Vorteil, daß die Verbrennung bei verhältnismäßig hohen Temp. stattfindet, mithin der Verbrennungsvorgang ununterbrochen aufrecht erhalten werden kann, sowie, daß die Verbrennung immer nur unmittelbar an den Austrittsstellen der Luft stattfindet, also die Verbrennungszone u. damit die Schmelzzone nach Lage u. Temp. in genauen Grenzen gehalten werden können. (D. R. P. 436 918 Kl. 10a vom 3/10. 1923, ausg. 11/11. 1926.)

OELKER.

F. Umpleby, Silsden bei Keighley, Yorkshire, *Gasgeneratoren*. Der zur kontinuierlichen Vergasung von fl., kolloidalen oder festen C-haltigen Stoffen in Form von Pulver oder Brocken verwendete Generator besteht aus einer Anzahl von zylindr. Segmenten oder Ringen, die durch Oberflächenverbrennung erhitzt werden u. eine Heizzone bilden, durch die die Stoffe hindurchgehen. (E. P. 257 093 vom 15/8. 1925, ausg. 16/9. 1926.)

KAUSCH.

J. Plassmann, Duisburg, *Tieftemperaturverkokung*. Die Beschickung der zu verkokenden Brennstoffe wird zwecks möglichst dichter Lagerung in der Retorte der Einw. von in der letzteren angeordneten, in schwingende Bewegung zu versetzenden Platten o. dgl. ausgesetzt, wobei evtl. auch noch Druck mit angewendet werden kann. Die Platten werden vor Beginn des Verkokungsprozesses aus der Beschickung herausgezogen, wodurch ein Kanal für die Gase gebildet wird. (E. P. 258 261 vom 7/9. 1926, Ausz. veröff. 10/11. 1926. Prior. 10/9. 1925.)

OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verhinderung des Klebens und Anbackens der Beschickungsmaterialien bei kontinuierlichen Verkokungsprozessen*. Die Beschickungsmischung wird vor der Aufgabe in den Verkokungsapp. durch Druck, z. B. in einer Strangpresse, zu gleichmäßigen Formlingen gepreßt u. diese event. mit trockenem Beschickungsmaterial eingepudert. (Schwz. P. 116 958 vom 11/11. 1925, ausg. 1/10. 1926. D. Prior. 13/1. 1925.)

OELKER.

Edmund Roser, Mülheim, Ruhr, *Vertikalofen zum Entgasen oder Entschwelen bitumenhaltigen Gutes, wie Steinkohle, Braunkohle usw.*, mit schraubenförmiger, bewegter Förderbahn für das zu behandelnde Gut, dad. gek., daß die Abwärtsbewegung des Gutes auf der Förderbahn ohne Verwendung von Rührarmen, Schaufeln o. dgl., lediglich durch Verzögerung der kreisförmigen Mitnahme des Gutes durch die Schraubenfläche zustande kommt. — Die Verzögerung der Gutsbewegung gegen die Förderbahnbewegung kann auf verschiedene Weise bewirkt werden, z. B. dadurch, daß die Förderbahn gegen das Gut eine ruckweise erfolgende Beschleunigung erfährt. — Es wird eine gut regelbare, gleichmäßige Fortbewegung des Gutes durch den Ofen erzielt. (D. R. P. 437 530 Kl. 10a vom 27/3. 1924, ausg. 23/11. 1926.)

OELKER.

C. R. Downs, New York, *Destillieren oder Kracken von Teeren oder Ölen*. Man benutzt zum Erhitzen der zu behandelnden Ausgangsstoffe kochenden S u. reguliert dabei die Temp. durch Änderung des Druckes, unter welchem der S kocht. (E. P. 258 433 vom 7/10. 1925, ausg. 14/10. 1926.)

OELKER.

L. H. Sensicle, Durham, England, *Entwässern von Teer ohne Destillation*. Der mittels Dampfes auf 55—60° erhitzte Teer wird zentrifugiert u. dann bei 60° mit einem Strom von Druckluft behandelt. Für Straßenbauzwecke wird, wenn erforderlich,

Bitumen zugefügt. Auch C₁₀H₈, Kreosot- oder Anthracenöl können zugesetzt werden. (E. P. 257 024 vom 21/5. 1925, ausg. 16/9. 1926.) KÜHLING.

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Berlin-Schöneberg, *Gewinnung und Zerlegung von Bitumen* aus bitumenhaltigen Rohstoffen, insbesondere *Braunkohle*, mit fl. SO₂, dad. gek., daß man die betreffenden Materialien in der Wärme behandelt u. die vom Rückstand getrennten Extrakte von fl. SO₂ befreit. — Es gelingt bei Anwendung genügend hoher Temp., z. B. bei 70—80°, das gesamte Montanwachs in Lsg. zu bringen, während man bei niederen Temp. nur die harzartigen Stoffe abtrennen kann. (D. R. P. 437 210 Kl. 23b vom 12/11. 1925, ausg. 15/11. 1926.) OELKER.

Nat Harries Freeman, London, *Behandlung von Schieferton u. ä.* Um dem Schieferton o. dgl. in einfacher Weise das Öl zu entziehen, setzt man das gemahlene Ausgangsmaterial zwecks Löslichmachung des Öles zunächst in dünner Schicht der Einw. trockner Hitze aus u. unterwirft es darauf einer Extraktion, vorzugsweise unter Verwendung eines Öles, das unter 300° nicht wesentlich flüchtig ist. (D. R. P. 436 889 Kl. 23b vom 25/3. 1926, ausg. 19/11. 1926.) OELKER.

Erwin Blümner, München, *Verhütung der Koksbildung bei der Crackdestillation.* Die Koksabscheidung wird durch Zusatz hochsd. u. beständiger Steinkohlenteeröle, insbesondere der Anthracenfabrikation, zu den zu zersetzenden Rohstoffen verhindert. (D. R. P. 437 613 Kl. 23b vom 22/7. 1922, ausg. 24/11. 1926.) OELKER.

T. H. Butler, Bristol, **H. W. Robinson**, Mawley, Cleobury, Mortimer, Worcestershire, und **D. W. Parkes**, Birmingham, *Flüssiger Brennstoff.* Dieser aus einer homogenen haltbaren Mischung von Pech u. Petroleumrückstand bestehende Brennstoff wird als Destillationsrückstand erhalten, wenn Mischungen von Kohlenteer u. schweren Petroleumölen bei 300—400° mit oder ohne Dampf bei Unterdruck dest. werden. (E. P. 256 107 vom 8/12. 1925, ausg. 26/8. 1926.) OELKER.

Boer & Batz, Essen-Stoppenberg, und **Johannes Daub**, Essen, *Herstellung von Walzasphalt* aus einem in der Wärme mit einem Mineral vermischten, bei gewöhnlicher Temp. festen Bitumen, dad. gek., daß das w. Gemenge unter Zuleitung k. Luft u. unter ständigem Rühren auf gewöhnliche Temp. gebracht wird u. vor der Verwendung einen Zusatz von bei der Teerfabrikation anfallenden Nebenprod., wie Rohnaphthalin, Rohanthracen oder ihren Gemischen erhält. — Das Verf. läßt sich auch zur Herst. von Platten u. Kunststeinen verwenden. (D. R. P. 437 191 Kl. 80b vom 26/1. 1926, ausg. 15/11. 1926.) KÜHLING.

Union Française de Crédit, Frankreich, *Herstellung bituminöser Emulsionen.* Man vermischt das geschmolzene Bitumen unter Rühren mit 3—5% eines animal. oder vegetabil. Öles, bringt dieses darin durch Einw. einer starken Säure oder eines Oxydationsmittels ohne Verminderung der Temp. in Lsg. u. gibt schließlich eine verd. kochende Alkalilsg. in einer Menge hinzu, welche ein- bis zweimal so groß ist, wie das Vol. des angewandten Bitumens. (F. P. 611 479 vom 19/2. 1926, ausg. 29/9. 1926.) OELKER.

Sun Oil Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Harold T. Maitland**, Sharon Hill, Pa., V. St. A., *Herstellung eines nicht emulgierbaren Mineralöls von hochdielektrischer Stärke.* Man dest. Rohnpetroleum, behandelt das Dest. mit Alkali zwecks Verseifung der darin enthaltenen Fettsäuren, scheidet die gebildeten Seifen ab, unterwirft das Dest. der Einw. von direktem Dampf, behandelt es mit H₂SO₄ u. nach Entfernung des dad. abgeschiedenen Schlammes nochmals mit Alkali u. Dampf u. schließlich mit Fullererde. Das so behandelte Öl soll insbesondere als Transformatorenöl dienen. (A. P. 1 605 046 vom 24/3. 1923, ausg. 2/11. 1926.) OELKER.