

# Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 20.

19. Mai.

(Wiss. Teil.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, T. E. Thorpe und G. Urbain, *Bericht des internationalen Ausschusses für Atomgewichte für 1919—1920*. Die für 1920 vorgeschlagene neue Atomgewichtstabelle weist gegenüber der zuletzt veröffentlichten folgende Änderungen von At.-Geww. auf: *Argon* = 39,9, *Bor* = 10,9, *Gallium* = 70,1, *Thorium* = 232,15, *Yttrium* = 89,33. Außerdem wird für das At.-Gew. des *Stickstoffs* an Stelle des bisherigen Wertes 14,01 der genauere 14,008 vorgeschlagen, der wahrscheinlich innerhalb der dritten Dezimale bis auf 1 genau ist. Eingehender besprochen werden neuere Arbeiten über At.-Geww. folgender Elemente: *Wasserstoff* (genauester Mittelwert 1,0078), *Kohlenstoff*, *Brom*, *Bor*, *Fluor*, *Blei*, *Gallium*, *Zirkon*, *Zinn*, *Tellur*, *Yttrium*, *Samarium*, *Dysprosium*, *Erbium*, *Thorium*, *Uran*, *Helium*, *Argon*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1881—87. Dez. [29/9.] 1919; Journ. Chem. Soc. London 115. 879—85. Juli 1919.)

BUGGE.

Bror Gustafson, *Studien über Sorption von Dämpfen durch Kohle. Vorläufige Mitteilung*. Während die Sorption aus einer Lsg. nur das Endgleichgewicht gibt, kann man bei der Sorption des Dampfes die Aufnahme in jedem Augenblick ermitteln; man kann an letzterer die Sorptionsgeschwindigkeit untersuchen. Durch Unters. der Sorption von binären Dampfmischungen läßt sich die totale Sorption finden, die, bei Bekanntsein der Sorption aus der entsprechenden Lösung, die Möglichkeit zur Berechnung der wahren Sorption jeder Komponente gibt. Der App. des Vf. war nach demselben Prinzip wie der von SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 103; C. 1916. I. 401; Kolloid-Ztschr. 14. 242; C. 1914. II. 288) gebrauchte konstruiert: Die Sorptionskurven für W. und Eg. werden mitgeteilt. Beim W. ist die Sorption bei kleinen Drucken proportional dem Drucke; sie muß zunächst eine feste Lösung sein, u. erst bei 6—7 mm Druck beginnt die Adsorption sich geltend zu machen. Die Geschwindigkeit der Sorption mit der das Gleichgewicht in jedem Augenblick sich einstellt, wobei der Druck vom Drucke des gesättigten Dampfes der fraglichen Temp. bis zum Gleichgewichtsdruck sinkt, ist bei kleinen Drucken größer. Immer ist sie anfangs am größten u. nimmt bis zum Gleichgewicht ab. Die Formel von LAGERGREN über die Geschwindigkeit, entspricht nicht der Wirklichkeit. Bei Eg. (und auch bei W.) zeigte sich deutlich, daß, wenn die Kohle einem gesättigten Dampf bis zur Sättigung ausgesetzt wird (Gleichgewicht von oben), der Gleichgewichtsdruck der Sorption höher ist, als wenn die Kohle in diesem Raum bis zum Gleichgewichte entdampft wird (Gleichgewicht von unten). Die Gleichgewichtskurven verlaufen parallel und vereinigen sich in ihren Endpunkten. Die Ursache dieser Erscheinung (Hysteresis) liegt wahrscheinlich darin, daß die Sorption aus zwei gleichzeitig verlaufenden Prozessen zusammengesetzt ist, feste Lsg. und Adsorption. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 22. 17 Seiten. 19/6. 1919. [9/4.\* 1919.] Sep. v. Vf. Stockholm, Chem. Lab. d. Hochschule.)

GÜNTHER.

F. H. Loring, *Ganzzahlige Isotopen und damit zusammenhängende Erscheinungen*. Vf. berichtet über die Ergebnisse neuerer Forschungen auf dem Gebiete der Isotopen, ihrer spektroskopischen Unters., ihrer Beziehungen zum *photoelektrischen Effekt* und zur elektrischen *Leitfähigkeit*, über die Stellung der Isotopen im Rahmen der cyclischen Entw. der Elemente u. die Berechnung der At.-Geww. und

der Atomanteile hypothetischer Isotopen. Er kommt zu dem Schluß, daß „ganz-zahlige Isotopen“ wirklich vorhanden sind, und daß die Mengenverhältnisse der Isotopen die elektrischen Eigenschaften der Elemente beeinflussen. (Chem. News 120. 73—77. 13/2.)

BUGGE.

Gilbert N. Lewis und George A. Linhart, *Die Ionisationsgrade sehr verdünnter Elektrolyte*. Vff. leiten für die Gefrierpunktserniedrigung verd. starker Elektrolyte eine allgemeine Gleichung ab. Ist  $n$  die Zahl der Moleküle, die bei vollständiger Ionisierung eines Moleküls der gel. Substanz entstehen, u. bedeuten  $\Theta$  die Erniedrigung des Gefrierpunktes u.  $c$  die Anzahl Moleküle gel. Substanz in 1000 g oder in 55,5 Molen W., so nähert sich der Ausdruck  $(n\lambda - \Theta/c)$  Null in dem Maße, wie sich  $c$  Null nähert. Wird der Logarithmus dieser Größe als Abszisse gegen den Logarithmus von  $c$  als Ordinate abgetragen, so erhält man für alle Typen von Elektrolyten Kurven, die mit zunehmender Verdünnung immer mehr gerade Linien werden. Es liegt hier eine offenbar allgemein gültige Beziehung vor, die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\log(n\lambda - \Theta/c) = \alpha \log c + \log \beta,$$

worin  $\alpha$  und  $\log \beta$  für jeden Elektrolyten charakteristische Konstanten sind;  $\alpha$  ist die Neigung der betreffenden Linie, und  $\log \beta$  der Abstand der Linie von der  $(n\lambda - \Theta/c)$ -Achse. Die Gleichung kann auch folgendermaßen geschrieben werden:  $n\lambda - \Theta/c = \beta c^\alpha$ . An Hand der für eine Anzahl von Salzen (KCl, NaCl,  $KJO_3$ ,  $NaJO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $K_2Fe(CN)_6$  usw.) vorliegenden Daten läßt sich die gute Übereinstimmung der Formel mit den Tatsachen zeigen. Der „thermodynamische oder korrigierte Dissoziationsgrad“, der definiert ist durch die Gleichung  $\gamma = x/c$ , worin  $x$  die mittlere Aktivität (geometrisches Mittel) der Ionen ist, läßt sich mit Hilfe der Gleichung:

$$\ln \gamma = - \frac{\beta(\alpha + 1)c^\alpha}{n\lambda\alpha} \quad \text{oder:} \quad \log \gamma = - \frac{\beta(\alpha + 1)c^\alpha}{2,303 n\lambda\alpha}$$

berechnen, wenn die Konstanten  $\alpha$  u.  $\beta$  aus Gefrierpunktmessungen gegeben sind. Hierbei ist vorauszusetzen, daß es sich um das Konzentrationsbereich handelt, für das die lineare Formel gültig ist. Die Abweichung zwischen dem auf thermodynamischem Wege erhaltenen Ionisationsgrad und dem wie üblich aus Leifähigkeitsdaten erhaltenen Ionisationsgrad ist selbst in außerordentlich verd. Lsgg. sehr ausgesprochen. Die größte Abweichung tritt beim Kupfersulfat auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1951—60. Dez. [16/8.] 1919. Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

Chr. Winther, *Die photochemische Wirksamkeit der absorbierten Strahlung*. Das aus früheren Unters. (vgl. E. WARBURG, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 54; C. 1920. I. 518) abgeleitete „Gesetz der kritischen Wirksamkeit“ erklärt die eigenartige Tatsache, daß der „spezifische photochemische Effekt“ WARBURGS für eine Reihe von sehr verschiedenen Vorgängen von der gleichen Größenordnung ist. Mit Hilfe dieses Gesetzes läßt sich in vielen Fällen die Lichtempfindlichkeit eines Vorganges abschätzen, wenn man nur seinen Dunkelheits-Temp.-Koeffizienten kennt. Ferner gibt das Gesetz eine natürliche Erklärung dafür, daß die Temp.-Koeffizienten der photochemischen Vorgänge im allgemeinen sehr klein sind und mit der Wellenlänge wachsen. Daraus geht ferner die Möglichkeit einer Chemilumineszenz hervor. Daraus erklärt sich vielleicht auch die empirisch gefundene Tatsache, daß ein Prozeß um so leichter zugänglich ist für eine optische Sensibilisierung für eine gewisse Wellenlänge, je weniger empfindlich er für diese Wellenlänge ist. (Danske Vid. Selsk. Mat.-phys. Medd. 2. Heft 3. 1—35. 10/2. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Kgl. Techn. Kolleg.)

LIESEGANG.

P. P. Ewald, *Mitteilungen auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen*. Bericht über den als „Streustrahlung“ bezeichneten Teil der sekundären Röntgenstrahlung, so-

wie über die Einw. der Streustrahlen bei der Dosierung und bei Absorptionsmessungen und über die physiologische Wirksamkeit von harten und weichen Röntgenstrahlen. (Naturwissenschaften 8. 158—60. 20/2. München.) BUGGE.

### B. Anorganische Chemie.

Chr. Winther, *Die chemische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd*. Bestätigung der Beobachtung von KISTIAKOWSKY (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 35. 431; C. 1901. I. 12), daß die Zers. des  $H_2O_2$  im Lichte durch Ferrocyankalium erheblich beschleunigt wird. Die Feststellung, daß bei Bestrahlung der verd. gemischten Lsg. mit ultraviolettem Licht die Zers. erst sehr langsam verläuft, dann rascher und schließlich einen konstanten Wert erreicht, erklärt sich durch die Annahme der langsamen Entstehung einer Substanz, welche die Zers. des  $H_2O_2$  katalytisch beschleunigt. Dieselbe muß von großer Beständigkeit sein. (Danske Vid. Selsk. Mat. phys. Medd. 2. Heft 1. 1—18. 10/2. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Kgl. Techn. Kolleg.) LIESEGGANG.

Stuart J. Bates und H. Darwin Kirschman, *Der Dampfdruck und die freie Energie der Halogenwasserstoffe in wässriger Lösung; die freie Bildungsenergie des Chlorwasserstoffs*. Vf. haben den Dampfdruck des Chlorwasserstoffs, Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs über ihren wss. Lsgg. bei den Konz. 3,2—10,0 molal, bzw. 5,8—11,0 molal, bzw. 6,0—9,7 molal (Temp. 25°) und den Dampfdruck des Chlorwasserstoffs zwischen 5,5 u 9,2 molal (Temp. 30°) gemessen. Die angewandte Methode bestand darin, die in einer gegebenen Menge Luft (beim HJ Stickstoff) enthaltene im Gleichgewicht mit seiner wss. Lsg. befindliche Menge Halogenwasserstoff zu bestimmen und sie mit der Menge des Wasserdampfes zu vergleichen, den die gleiche Luft enthielt, wenn sie sich im Gleichgewicht mit reinem W. befand. Aus der Kenntnis des Dampfdruckes des W. bei der Versuchstemp. läßt sich dann der Dampfdruck der Halogenverb. berechnen. Das Verf. gestattet, Partialdrucke bis hinab zu 0,001 mm mit einer Genauigkeit von wenigen % zu ermitteln. Die Dampfdruckmessungen mit HCl-Lsgg. geben bei Konz. von 3,2—7,15 molal Resultate, die in guter Übereinstimmung mit den EK.-Daten für Salzsäure-Konzentrationszellen stehen. Die freie Bildungsenergie des gasförmigen Chlorwasserstoffs beträgt —22700 cal. (bei 25°), die des HBr —12592 cal. und die des HJ + 310 cal. Für die freie Energie der Halogenwasserstoffverb. in Lsgg. von verschiedener Konz. ergaben sich für die Temp. 25° folgende Werte:

Mol auf 1000 g W.	Freie Energie:		
	HCl	HBr	HJ
0,1	—34330 cal.	—27550 cal.	—15260 cal.
0,5	—32509	..	..
1,0	—31590	..	..
2,0	—30510	..	..
3,0	—29690	..	..
4,0	—29100	..	..
5,0	—28365	..	..
6,0	—27790	—20365	—8035
7,0	—27250	—19830	—7360
8,0	—26725	—19300	—6600
9,0	—26235	—18760	—5700
10,0	—25775	—18190	—4815
11,0	..	—17635	..

(Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1991—2001. Dez. [22/9.] 1919. Pasadena, Cal. THROOP Coll. Chem. Lab.)

Chr. Winther, *Die photochemische Oxydation von Jodwasserstoffsäure*. In

dünnen, stark bewegten Lagen bei gleichbleibender  $O_2$ -Konz. belichtete HJ-Lsgg. oxydieren sich erst sehr langsam, dann rascher, bis der Prozeß eine konstante Geschwindigkeit erreicht. Dieser Verlauf ist bedingt durch eine Autosensibilisierung durch das sich bei der Belichtung bildende  $J_2$ . Die Oxydationsgeschwindigkeit ist proportional der durch letzteres bedingten Lichtabsorption. Ähnliche Autosensibilisierungen liegen vor bei den photochemischen Oxydationen der Leukobasen gewisser Farbstoffe (GROS 1901), der alkal. Lsg. von Pyrogallol (TRAUTZ u. THOMAS 1908) und der wss.  $Na_2SO_3$ -Lsg. (TRAUTZ 1909). Bei allen muß man einen wenigstens langsamen Verlauf der Oxydation auch im Dunkeln annehmen. (Danske Vid. Selk. Mat.-phys. Medd. 2. Heft 2. 1—28. 10/2. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Kgl. Techn. Kolleg.)

LIESEGANG.

Robert Schwarz und Richard Souard, *Ammoniumsilicat (III)*. Die *Ammoniumsilicatlösungen* (Darst. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 600; C. 1919. III. 118) wurden durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Die Darst. elektrolytfreier Kieselsäure gelang in einem mit Kollodiummembran versehenen Rührdialysator. Entsprechend der energischen Umsetzung des Dioxodisiloxans in  $NH_3$ , zeigt sich bei der Leitfähigkeitsmessung ein anderes Bild als bei Kieselsäure. Die Leitfähigkeit steigt sprunghaft an; nach einer Stunde ist die Hauptreaktion erledigt, die kleine Menge der im ursprünglichen Produkt enthaltenen Kieselsäure veranlaßt noch eine kleine Erhöhung, die nach 12—15 Stdn. erlischt. So erhaltene Ammoniumsilicatlösungen bleiben unverändert; eine nachträgliche Polymerisation der Kieselsäure findet also nicht statt. In einer  $\frac{1}{10}$  n. NaOH-Lsg. wurde  $Si_2H_2O_2$  und in anderen Versuchen kolloides  $SiO_2$  gelöst. Die Rk. verläuft lebhafter als in  $NH_3$ . Durch die Auflösung der Kieselsäure tritt aber eine Verminderung der Leitfähigkeit ein. Bei Verss. mit  $SiO_2$  wurde beobachtet, daß die Löslichkeit stark vom Wassergehalte abhängt. Es wurde nun auch bei Präparaten aus Dioxodisiloxan der Wassergehalt verringert oder entfernt und die Wrkg. der Entwässerung auf die Leitfähigkeit geprüft. Es zeigte sich, daß sowohl die Auflösungsgeschwindigkeit wie die  $k$ -Werte und die Menge des gel.  $SiO_2$  zurückgehen. Auch der Quotient ( $Q$ ) aus Leitfähigkeits-erhöhung und gelöster Menge  $SiO_2$  wird mit abnehmendem Wassergehalt kleiner, eine Erscheinung, die auch bei Verss. mit  $SiO_2$  auftritt. Eine nachträgliche Aufnahme von W. kann die durch Wasserabgabe im Mol. hervorgerufenen Änderungen nicht wieder wettmachen.

Die Löslichkeit des Dioxodisiloxans in  $NH_3$  hängt nicht vollkommen mit dem Wassergehalt zusammen, wenn nicht eine bestimmte Menge hydratischen Wassers vorhanden ist. Dagegen steigert die nachträgliche Wasseraufnahme durch Quellung, die eine Erhöhung des  $Q$ -Wertes nicht zur Folge hatte, die Löslichkeit in  $NH_3$ , derart, daß nur noch ein Fehlbetrag von 2,5% übrig bleibt, wohingegen die wasserarme Substanz vor der Quellung eine Differenz von 14,8% ergab. Daraus folgt, daß die bei der Zers. der gequollenen Substanz in Lsg. gegangene Kieselsäure höher polymerisiert sein muß, da sie bei gleicher Menge einen niedrigeren  $k$ -Wert ergibt. Es wurde nun die Leitfähigkeit einer Anzahl Ammoniumsilicatlsgg. untersucht, die mit Kieselsäuren verschiedenen Ursprungs erhalten wurden. Es wurden Kieselsäuresole und -gele in verschiedenen Formen benutzt, amorphe hydratische und wasserfreie gegläute Kieselsäure, ferner Hydrate, die durch Hydrolyse aus  $SiCl_4$ ,  $SiF_4$  und  $SiH_4$  gewonnen wurden. Sole und Gele wurden bis zur völligen Reinheit dialysiert. Entgegen der Annahme von JORDIS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 35. 16; C. 1903. I. 1292) gelingt es, durch Dialyse *völlig reine Kieselsäure* herzustellen. Aus den Leitfähigkeitsmessungen folgt, daß bei Dioxodisiloxan die Auflösung in einigen Min. beendet ist, beim Sol dauert der Vorgang etwa 12 Stdn., in derselben Zeit erreicht auch die sehr viel flachere Gelkurve ihr Maximum, während der Prozeß bei hydratischer Kieselsäure mit 7%  $H_2O$  erst nach etwa 200 Stdn.

beendet wird. Durch einen Vergleich des Quotienten aus Leitfähigkeitserhöhung u. gelöster Menge  $\text{SiO}_2$ , konnte ein Einblick in den Molekularzustand der Kieselsäure erhalten werden. Der Vergleich der  $Q$ -Werte ergibt eine Abhängigkeit vom Wassergehalt in besonders augenfälliger Weise. Ferner ist das verwendete Ausgangsmaterial von Einfluß, auch scheint das Alter der Präparate eine Rolle zu spielen. Eine Verringerung des Wassergehalts hat eine Abnahme von  $Q$  zur Folge. Diese erfolgt nicht kontinuierlich, sondern in 3 Stufen, um die sich die einzelnen Werte gruppieren, nämlich 75,50 und 25. Beim Dioxidisiloxan gehören Präparate bis zu 4,5% Wassergehalt zur ersten Gruppe; zur zweiten diejenigen mit bis zu 2% W., zur dritten die fast wasserfreien. In gleicher Weise gruppieren sich die mit Kieselsäure erhaltenen Werte. Erfolgte die Entwässerung bei sehr hoher Temp., so sinkt  $Q$  unter 25 und wird bei einer durch 1-stdg. Erhitzen auf  $1000^\circ$  getrockneten Substanz gleich Null. Dies läßt den Schluß zu, daß die in Lsg. befindliche Kieselsäure sich in verschiedenen Molekülgrößen befindet; diese verhalten sich wie 1:2:3. Bei der Umsetzung des  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{NH}_3$  wird die gleiche Molekülgröße gebildet, wie bei der Auflösung von Dioxidisiloxan und hydratischer Kieselsäure. Die Ergebnisse lassen schließlich die Vermutung zu, daß eine Komplexbildung zwischen  $\text{NH}_3$  u.  $\text{SiO}_2$  eintritt. Sicher erwiesen ist, daß dem Wassergehalt des Ausgangsstoffs eine ausschlaggebende Bedeutung für die Molekülgröße in Lsg. zukommt. Sinkt dieses unter einen bestimmten Wert, so entsteht eine höher polymerisierte Kieselsäure. Der Versuchsteil ist im Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1—17. 17/1. 1920. [10/11. 1919.] Chem. Lab. d. Univ. Freiburg i. B.)

SCHÖNFELD.

K. A. Hofmann und Lotte Zipfel, *Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen bei gewöhnlicher Temperatur an wasserbenetzten Kontakten*. II. Mitteilung. Ein Beitrag zur Wasserstoffübertragung durch Platinmetalle. (I. Mitteilung, HOFMANN und EBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2369; C. 1916. II. 981.) Allgemeinstes Ergebnis der Verss., die eingehend beschrieben werden, ist der Nachweis, daß auch bei völligem Ausschluß von schädlichen Beimengungen (Giften im Sinne von BREDIG) ein Kontakt aus Platinmetallen bei gegebener Darstellungsweise und Oberfläche durchaus nicht als ein konstanter Faktor gelten darf, sondern daß die katalytische Wirksamkeit von der Vorbehandlung abhängt und während der Betätigung je nach dem Sättigungsgrad des Metalls schnellen Veränderungen unterworfen ist. Ein aus Pd, Pt oder Ir bestehender Kontakt wirkt auf Wasserstoff-Sauerstoffgemische in sehr verschiedenem Maße katalysierend je nach dem Zustand seiner augenblicklichen Gasbeladung. Vorbehandlung mit Sauerstoff erhöht die Wirksamkeit bei Pd um das 30—50-fache, bei Pt um das 3-fache, bei Ir um das 3—10-fache gegenüber der nach Vorbehandlung mit  $\text{H}_2$  beobachteten Leistung. Diese Steigerung infolge von Sauerstoffbeladung beruht nicht darauf, daß die hierbei adsorbierte oder okkludierte Sauerstoffmenge als Vorrat für die nachfolgende Wasserbildung aus dem Gas dient; denn hierfür ist sie bei den zur Katalyse erforderlichen Mengen dieses Metalles viel zu gering, sondern sie ermöglicht das Zustandekommen einer „frischen“ Wasserstoffmetallkombination, die bei Pt und Pd weit schneller auf Gasgemische wirkt, als eine vor längerer Zeit entstandene „gealterte“. Je schneller und vollständiger sich dieser frische Zustand entwickelt, um so kräftiger wirkt der Katalysator auf das Gasgemisch. Bei Ir kommt noch die Fähigkeit hinzu, gegen Gase mit überschüssigem  $\text{O}_2$  auch als aktiver  $\text{O}_2$ -Pol sich an der Katalyse zu beteiligen. Der stets parallele Verlauf von katalytischer u. elektromotorischer Betätigung läßt beide auf dieselbe Ursache zurückführen. Wahrscheinlich liegt diese in der Anwesenheit freier oder metallisch gelöster  $\text{H}_2$ -Atome, die sowohl das  $\text{H}_2$ -Potential bedingen, als auch mit dem  $\text{O}_2$  des Gases schließlich sich zu W. verbinden. Nur bei lockerem Ir kam bei den Verss. bei höheren  $\text{O}_2$ -Konz. auch ein wirksamer

O<sub>2</sub>-Pol zustande, während Pd und Pt nur als H<sub>2</sub>-Pole wirkten. Da bei den Gasen mit verschiedenem Verhältnis von H<sub>2</sub> zu O<sub>2</sub> die vor genannten Bedingungen mannigfaltigen Wechseln unterliegen, kann das Maximum der Wasserbildungsgeschwindigkeit von der Knallgaszus. fortgeschoben werden nach höheren oder niederen O<sub>2</sub>-Gehalten des Gases, je nachdem sich der Katalysator schneller oder langsamer mit H<sub>2</sub> sättigt. Kann der Katalysator auch als O<sub>2</sub>-Pol wirken, wie bei lockerem Ir, so kann bei höherem O<sub>2</sub>-Gehalt des Gases noch ein zweites Maximum sich ausprägen. Die größte katalysierende Wrkg. des Kontaktes kommt dann nicht zustande, wenn H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> nach Maßgabe ihres Verbrauches an einem absoluten Nullpol (d. h. elektrisch völlig neutralem) absorbiert werden, sondern daß ein möglichst großes H<sub>2</sub>- oder O<sub>2</sub>-Potential frisch entwickelt werden muß, um auf die zutretenden Gase mit maximaler Geschwindigkeit zu wirken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 298—314. 14/2. [14/1.] Anorg.-chem. Lab. der Techn. Hochschule, Berlin.) PFLÜCKE.

A. Duffour, *Über ein als bestimmt angesehenes Sulfatochromat*. Vf. hat vergeblich versucht, das von ETARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 85. 442) beschriebene Kalium-Magnesium-Sulfatochromat  $2 \text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{CrO}_4, 9 \text{H}_2\text{O}$ , nachzumachen. Aus einer 2 Mol.  $\text{MgSO}_4$  auf 1 Mol.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  enthaltenden Lsg. krystallisieren die nach von ETARD beschriebenen Krystalle, die aber nach ihren krystallographischen Eigenschaften in die Reihe der *isomorphen Magnesiumdoppelsulfate* gehören, mit denen sie auch chemisch darin übereinstimmen, daß sie bei 120° zwei Drittel ihres Krystallwassers verlieren. Es handelt sich offenbar um Mischkrystalle von der Zus.  $n[\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}] + (100 - n)[\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}]$ , bei denen im vorliegenden Falle  $n = 84,5$  ist, während bei den von ETARD dargestellten Krystallen, deren Zus. von ihm allein auf Grund der Best. von CrO<sub>3</sub> und des Gewichtsverlustes bei 250° angenommen wurde,  $n = 64,5$  betragen haben muß. Der Gewichtsverlust bei 250° überschritt allerdings den Wasserverlust etwas, da bei dieser Temp.  $\text{MgCrO}_4$  anfängt, sich unter O-Abspaltung zu zersetzen. — Aus einer äquimolekularen Lsg. der Sulfate und Chromate krystallisiert zunächst nur  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , isomorph gemischt mit 5,5 Mol.-%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Die ersten sich nach Auskrystallisieren des überschüssigen K-Salzes bildenden K-Mg-Sulfat-Chromat-Mischkrystalle sind nach obiger Formel mit  $n = 72,4$  zusammengesetzt. Aus chromatreichen Lsgg., z. B. mit einem Gehalt von dreimal mehr Doppelchromat als Doppelsulfat ( $n = 25$ ), entsteht sofort das Doppelsalz, aber in triklinen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser. Wenn man die Lsg. jedoch bei 20° eindampfen läßt unter sorgfältiger Vermeidung jeden Keimes des triklinen Salzes, so gelingt es, wie bei dem kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 73; C. 1920. I. 149) beschriebenen reinen Doppelchromat, das monokline Hexahydrat in geringer Menge zu erhalten von nahezu der Zus. der Mutterlauge. Es ist aber metastabil und zeigt nach einigen Tagen Effloreszenzen des triklinen Dihydrates, in das es sich langsam umwandelt. (Bull. Soc. franç. Minéral 42. 242—47. April 1919.) BISTER.

W. Albert Noyes, *Über die Polarisation in den Eisenlösungen*. In einer vorhergehenden Abhandlung (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 971; C. 1920. I. 554) war festgestellt worden, daß das Potentialminimum, das zur Abscheidung des Fe aus seinen Lsgg. notwendig ist, nicht gleich der Polarisationsspannung ist. Dieser Unterschied ist auf einige sekundäre Rkk. zurückzuführen. Es wurde daher die anodische u. die kathodische Polarisation einer Ferrosulfatlsg. bei verschiedenen Temp. untersucht. Die beobachtete Polarisationsspannung läßt sich in vielen Fällen durch die Gleichung:  $E = A \lg I + B$  darstellen, wo nach NERNST:  $A = \frac{0,0002 T}{m_1 n_1}$  ist. Indessen stimmen hier die berechneten und die beobach-

teten Werte für  $A$  nur dann überein, wenn man die berechneten Zahlen mit 10 multipliziert:

$A$ berechnet	$A$ gefunden	Temp.
0,009 60	0,0966	14,5
0,010 98	0,1090	56,5
0,011 34	0,113	67,5

Bei der Best. der Polarisationsspannungen wurde in einer  $N_2$ -Atmosphäre gearbeitet. Die Elektroden bestanden aus Stahl von 0,8% C-Gehalt, hatten eine Oberfläche von 64 qcm und standen in einer Entfernung von 6 cm einander gegenüber. Der Elektrolyt enthielt 25,1 g Ferrosulfat im Liter u. nur Spuren von Ferrisalzen. Als Bezugs elektrode diente eine Wasserstoffelektrode. Die Potentiale zwischen den Eisenelektroden und der  $H_2$ -Elektrode wurde nach der Kompensationsmethode gemessen. Die Messungsfehler überstiegen nicht 0,001 Volt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

Temp.	Polarisationsspannung	Elektrode	Lösung
14,9°	0,278 Volt	Kathode	Schwach sauer
14,9	0,037	Anode	
55	0,208	Kathode	"
55	0,005	Anode	
74	0,127	Kathode	"
20	0,219	Anode	
20	0,209	Kathode	Neutral
14,5	0,280	Anode	"
14,5	0,207	Kathode	
70,8	0,120	Kathode	

Die Gleichung von NERNST läßt sich demnach auf die Polarisation von Ferrosalzlsgg. nicht anwenden, jedoch sind die danach berechneten Werte den beobachteten wenigstens proportional. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 177—80. 19/1.) J. MEYER.

Horace G. Byers und Curtis W. Thing, *Die Passivität des Kobalts*. Vff. untersuchten zunächst das anodische Verhalten des Kobalts in verschiedenen Lsgg. bei wechselnder Konz. und geringer Stromdichte. Es ergab sich, daß in 0,2-n.  $H_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$ -Lsgg. Co bei 0° sowohl aktiv, wie passiv sein kann, je nach der Stromdichte. In  $K_2Cr_2O_7$ -Lsgg. geht es unter allen Umständen in den passiven Zustand über. In Ggw. aktivierender Agenzien wird der passive Zustand nicht so leicht erzielt. Ferner wurde das Verhältnis zwischen der Stromdichte und dem Spannungsabfall in einer Pt-Co-Zelle mit verschiedenen Lsgg. untersucht und ein Vergleich mit ähnlichen Zellen mit Eisen und Nickel angestellt. Hierbei zeigte sich, daß Co als Anode passiv wird, wenn die Stromdichte genügend hoch ist. Der passive Zustand ist gekennzeichnet durch erhöhten Spannungsabfall, durch Abnahme des Stromes, durch Entw. von gasförmigem O, sowie durch Unlöslichkeit der Anode. Nickel erwies sich in allen Lsgg. u. bei allen Stromdichten als passiv. Eisen war passiv in  $K_2Cr_2O_7$ - und  $Na_2SO_4$ -Lsgg. bei allen Stromdichten; in 0,2-n.  $H_2SO_4$ -Lsg. wird es bei Stromdichten oberhalb 6,0 Amp./qdm passiv. Vff. haben die Anodenpotentiale des Fe, Co und Ni gemessen und gefunden, daß diese Metalle in aktivem Zustande ein negatives Potential besitzen, das sich mit der Zeit, mit dem Material und der Oberfläche der Kathode ändert. In passivem Zustand hat die Anode ein positives Potential, das sich ebenfalls mit der Zeit ändert. Das Anodenpotential variiert auch je nach dem hindurchfließenden Strom. Man kann aus den Ergebnissen der vorliegenden Unterss. den Schluß ziehen, daß Co im allgemeinen zu den passiven Metallen gehört. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Co und den anderen Metallen (Ni, Fe) besteht darin, daß es als Anode nicht bei so niedrigen Stromdichten passiv wird wie Ni und Fe. Geht es in den passiven Zu-

stand über, so bleibt es passiv, auch wenn die Stromdichte herabgesetzt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1902—8. Dez. [5/6.] 1919. Seattle, Washington. Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

C. M. Carson, *Die Zersetzung von Stannoehlorid durch Wasser und durch Kaliumhydroxydlösungen.* Bei der Einw. von kochenden Lsgg. von Kaliumhydroxyd auf überschüssiges Stannoehlorid bildet sich ein Ndd., der annähernd der Zus.  $3\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{SnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Das am stärksten basische Chlorid des zweiwertigen Sn ist die Verb.  $2\text{SnCl}_2 \cdot 7\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Verbb. von einer zwischen beiden Formeln liegenden Zus. existieren nicht. Ob es zwischen der Verb.  $3\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{SnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und dem n. Salz noch eine weitere basische Verb. gibt, wurde nicht ermittelt. Die Ndd., die gewöhnlich bei der Umsetzung von Stannoehlorid mit W. gebildet werden, enthalten einen so großen Anteil Stanniverbb., daß es zwecklos erscheint, analytisch die Zus. der gebildeten basischen Stannoehloride zu ermitteln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1969—77. Dezember. [12/9.] 1919. Michigan, College of Mines.)

BUGGE.

Edelerden und -erze. Zusammenfassende Abhandlung über die Verwendung der Edelerden und -erze in der Industrie. (Chem.-techn. Ind. 1920. Nr. 4. 1—2. 27/1. u. Nr. 5. 1. 3/2.)

JUNG.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Rubens, *Über die Drehung der optischen Symmetrieachsen von Adular und Gips im langwelligen Spektrum.* Im sichtbaren Gebiet zeigen die monoklinen Krystalle im allgemeinen nur geringe Dispersion der optischen Symmetrieachsen. Es war zu erwarten, daß diese Erscheinung in den Resonanzgebieten, in welchen der Brechungsexponent mit der Wellenlänge großen Änderungen unterworfen ist, weit stärker hervortreten würde. In der Tat ergaben die Verss. die Richtigkeit dieser Annahme für das langwellige Spektrum. Zugleich führte sie zu einer neuen Prüfung u. Bestätigung der *elektromagnetischen Lichttheorie*. Aus der starken Verschiedenheit des größten u. kleinsten Reflexionsvermögens für jede der untersuchten Strahlenarten geht hervor, daß der Gips im langwelligen Spektrum erhebliche Doppelbrechung besitzt. Bei dem Adular sind die Unterschiede im allgemeinen geringer. Außerhalb des Bereiches der metallischen Absorption kann man die Lage der optischen Symmetrieachsen auch mit Hilfe von Durchlässigkeitsmessungen ermitteln. Dieses Verf. ist experimentell viel einfacher als die Reflexionsmethode, aber ist auf den langwelligsten Teil des Spektrums beschränkt, in welchem die Krystalle wieder ausreichende Durchlässigkeit besitzen. Die Drehung der optischen Symmetrieachsen ist bei dem Adular nur in dem Teil des Spektrums zwischen 22 und 110  $\mu$ , beträchtlich und für Gips nur unterhalb 83  $\mu$ . Dagegen zeigen beide Krystalle im langwelligsten Teile des ultraroten Spektrums diese Erscheinung nur noch in geringem Maße. Man wird dadurch auf die Frage geführt, ob die Lage der optischen Symmetrieachsen für die langwellige Hg-Dampfstrahlung mit der Richtung der dielektrischen Achsen des Krystalles bereits angenähert übereinstimmt. Diese Beziehung müßte nach der MAXWELLSchen Theorie erfüllt sein, wenn jenseits 300  $\mu$  keine erhebliche Dispersion der optischen Symmetrieachsen mehr stattfindet. Die Richtung der dielektrischen Achsen hat Vf. mit Hilfe der LICHTENBERG'schen Figuren bestimmt. Mit deren Hilfe läßt sich beim Gips die Lage der Achsen mit befriedigender Genauigkeit festlegen, während bei Adular die größte und kleinste DE. so wenig voneinander verschieden sind, daß die LICHTENBERG'schen Figuren ein genaues Erkennen der elektrischen Achsen nicht gestatten. Bei Adular wurde die Best. daher nach einer anderen Methode vorgenommen, die mit einem POULSON'schen Schwingungskreis arbeitet. Die gefundene Übereinstimmung der optischen Symmetrieachsen für die langwelligen Wärmestrahlen mit den Achsen

größter und kleinster Dielektrizität kann als eine neue Bestätigung der elektromagnetischen Lichttheorie angesehen werden. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 976—89. 11/12. [27/11.] 1919.)  
BYK.

G. Aminoff, *Mineralogische Studien an Material aus der Sjögrenschen Mineraliensammlung*. Krystallographie von Mineralien aus dem schwedischen Reichsmuseum 1902 von SJÖGREN geschenkten Sammlung: Schwefel, Antimonit, Quarz, Calcit, Kupferlasur u. Axinit. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 17. 58 Seiten. 22/3. 1919. [9/10.\* 1918.] Sep. v. Vf. Stockholm, Mineral. Abt. d. Reichsmuseums.) GÜNTHER.

A. Duffour, *Über eine Lagerart von Cölestin*. In dem fossilreichen Lager in der oberen Kreide von Paillon, Gemeinde Saint-Martory (Haute Garonne) finden sich mehr oder weniger hohle Kieselkonkretionen, deren größte, ziemlich dünnwandige fast vollständig mit klaren, farblosen Krystallen von Cölestin ausgefüllt war. Vf. nimmt an, daß die zll. Cölestinkerne durch Einw. alkalischhaltiger Lsgg. von einer Kieselknolle umgeben worden sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. 42. 246—48. April 1919.)  
BISTER.

B. Marcuse, *Asbestlager auf Neu-Seeland und in Australien*. Die Asbestlager in Neu-Seeland, die für den Abtransport sehr unglücklich liegen, und ein hierin günstigeres Lager im Pilbarra Distrikt im westlichen Australien enthalten nicht seidiges, sondern körniges Material. (India Rubber Journ. 59. 396. 6/3. [11/2.] New York, Asbestos and Mineral Corporation.)  
FONROBERT.

J. E. Greaves und C. T. Hirst, *Der Phosphor-, Kalk- und Stickstoffgehalt der Wässer der Inter-Mountainregion*. Die Unterss. ergaben bei sämtlichen berücksichtigten Strömen und Flüssen einen solchen Reichtum an P, Ca und N, daß die Berieselung der Ländereien allein eine hinreichende Düngung ergibt. (Journ. Ind. and Engin Chem. 11. 451—54. 1/5. 1919. [28/8. 1918.] Logan, Utah. Landwirtschaftsschule.)  
GRIMME.

F. Henrich, *Über den Stand der Untersuchung der Wässer und Gesteine Bayerns auf Radioaktivität und über den Flußspat vom Wölseberg*. Vf. berichtet in einem Vortrage über die Unterss. der Quellen und Gesteine der fränkischen Schweiz, des Fichtelgebirges und der Oberpfalz auf Radioaktivität. Auf Grund seiner Unterss. und Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß der Geruch des Wölseberger Flußspats von freiem Fluor und die violette Färbung von kolloidal gel. Calcium, die unter der Einw. der Radiumstrahlung entstanden sind, herrühren. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 5—8. 6/1. 13—14. 13/1. 20—22. 20/1. 1920. [14/10.\* 1919.]  
JUNG.

## D. Organische Chemie.

H. I. Schlesinger und F. H. Reed, *Untersuchungen über Leitfähigkeit. VI. Das Verhalten von Gemischen zweier Salze, die ein gemeinsames Ion enthalten, in wasserfreier Ameisensäurelösung*. (Vgl. V. Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1727; C. 1920. II. 477.) Vff. entwickeln ein Verf. zur Berechnung des Ionisationsgrades zweier Salze mit gemeinsamem Ion aus den Ionisationskonstanten, wenn die beiden Salze sich in Lsg. befinden, unter der Voraussetzung, daß beide Salze dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Es ergab sich, daß in Lsgg. von Gemischen von Natrium- u. Kaliumformiat u. von Lithium- u. Kaliumformiat beide hochionisierten Salze dem Massengesetz gehorchen. Andererseits hat dies Gesetz keine Geltung für Lsgg. von Gemischen, die entweder ein oder zwei Erdalkaliformiate enthalten, obwohl diese ein-zweiwertigen Salze, wenn sie sich allein in Lösung befinden, dem Massengesetz innerhalb eines gewissen Konz.-Bereiches zu gehorchen scheinen. Hieraus geht offenbar hervor, daß immer dann, wenn sich ein Salz nur zufällig in Übereinstimmung mit dem Gesetz befindet, Lsgg. von Gemischen, die ein derartiges Salz enthalten, dem Gesetz nicht gehorchen. Infolgedessen ist mit ziemlicher Sicher-

haben. Auch die Ozonisierung des Genueser Olivenöles, das zum größten Teil aus dem Triglycerid der Ölsäure besteht, gibt Glycerintriazeealinat.

Die zur Ozonisierung verwandte *Undecylensäure* wurde aus Ricinusöl hergestellt. Die Ausbeute betrug 22% Önanthol und 17% Undecylensäure. Das Ozonid löste sich teilweise in sd. W., aus dem sich beim Abkühlen Krystalle absetzten, die saure und aldehydische Eigenschaften hatten. Sie reduzierten FEHLINGSche Lsg. u. lieferten ein Semicarbazon. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstand Sebacin-säure. In der wss. Lsg. hinterblieb der Semialdehyd der Sebacin-säure. F. 126°, ll. in A. und Ä. Bei Behandlung mit Semicarbazid lieferte er ein bei 165° schm. Semicarbazon, swl. in W., ll. in verd. A.

Vf. hat dann weiter eine Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe dargestellt und den Ort der Doppelbindung in ihnen festgestellt. Zur Darst. benutzte sie die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus den Ba-Salzen der ungesättigten Säuren mittels Na-Äthylat. Dabei können sich allerdings leicht isomere Kohlenwasserstoffe bilden, weil das Natriumäthylat, ähnlich wie das alkoh. Kali vielfach eine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt. *Decylen*. Das durch fraktionierte Dest. gereinigte Undecylen schm. bei  $-87^\circ$ . Brechungsexponent bei 16:  $n_D^{16} = 1,4296$ ,  $n_D^{10} = 1,4313$ ,  $n_D^{16} = 1,4317$ . — *Heptadecylen*. Aus dem Ba-Salze der Ölsäure oder der Elaidinsäure; *Octylen* aus dem Ba-Salz der Nonylsäure. D. der Säure 0,9339, Brechungsexponent bei  $15^\circ$  1,4596, F.  $0,3^\circ$ . Das reine Octylen hat den Kp.  $126^\circ$ , den Brechungsindex bei  $15^\circ$  von 1,4136. Bei der Dest. der KW-stoffe kann die Doppelbindung entweder unverändert bleiben oder sich verschieben, oder endlich, es kann eine partielle Verschiebung und damit ein Gemisch von Isomeren entstehen. Bei der Oxydation der durch Spaltung der Ozonide entstandenen Aldehyde entsteht lediglich die zugehörige Säure und nicht etwa Säuren mit einer geringeren Anzahl von C Atomen, wie dies bei Anwendung anderer Oxydationsmittel vorkommt. Z. B. entsteht aus dem Önanthol ausschließlich Heptylsäure unter Ausschluß der B. anderer Säuren mit geringerer C-Anzahl. Die bei der Ozonisierung des Decylens und nachfolgender Zers. entstehende wss. Lsg. war trübe u. hatte saure u. aldehydische Eigenschaften. Darin befand sich auch Formaldehyd. Die wss. Lsg. enthielt ein Säuregemisch mit der mittleren Anzahl von 6 C Atomen. Daneben waren an wasserlöslichen Säuren vorhanden: Essigsäure, Propionsäure u. Buttersäure, die mikrochemisch identifiziert wurden. Unter den öligen Säuren vermutet Vf. Valeriansäure, n. Hexylsäure und n. Heptylsäure. Nonylsäure ist vielleicht auch vorhanden. Enthielt das Decylen die Doppelbindungen an der Stelle 1—2, wie meistens in der Literatur angenommen wird, so hätte sich nur Formaldehyd und n. Nonylsäure bilden dürfen. Das Resultat der Ozonisierung zeigt, daß man es nicht mit einem einheitlichen KW-stoff, sondern mit einem Gemisch von solchen zu tun hat. Bei der Spaltung des Ozonides des Octylens entstand: Formaldehyd, Essigsäure, Propionsäure und hauptsächlich Buttersäure und wenig Fettsäuren mit 5, 6 und 7 Atomen C. Auch hier hat bei der Darst. des KW-stoffs eine partielle Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden, die zur B. eines Gemisches Anlaß gegeben hat. Auch der Ort der Doppelbindung in dem von KAHLBAUM gelieferten sogenannten  $\beta$ -Octylen wurde von der Vf. bestimmt. Dies Octylen war in der Fabrik nach Angaben der Firma aus sekundärem Octylalkohol mit  $\text{ZnCl}_2$  dargestellt worden. Frisch destilliert hatte dieser KW-stoff die folgenden Konstanten: Kp.  $124-126^\circ$ , D.<sup>15</sup> 0,725, Brechungsexponent für die D-Linie bei  $15^\circ$  1,4142. Als Spaltungsprodd. des Ozonids wurden Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und ein Säuregemisch von 5 u. 6 Atomen C gefunden. Auch hier liegt also ein Isomeren-gemisch vor. Das Heptadecylen als Derivat der Ölsäure sollte eigentlich bei Spaltung des Ozonides je eine Säure mit 8 und 9 Atomen C ergeben. Tatsächlich erhält man hierbei eine Säure, deren Ba-Salz das Mol.-Gew. 462 besitzt, was auf

eine Säure mit mehr als 9 Atomen C hinauskommt, voraussichtlich ist dies ein Säuregemisch. Außerdem waren kleine Mengen Essig- u. Propionsäure vorhanden. Formaldehyd dagegen fehlte. Auch das Heptadecylen ist hiernach kein einheitlicher KW-stoff. Bei der Darst. der drei KW-stoffe blieb jedesmal ein schwarzer Rückstand in der Retorte. Dessen Unters. ergab, daß 12% des Bariumnonylats nicht an der B. des Decylens teilgenommen hatten, sondern als essigsäure Salze und Salze anderer Säuren zurückgeblieben waren. Die gleichen Resultate wie mit den schwarzen Rückständen des Octylens wurden auch mit denjenigen des Decylens und Heptadecylens erhalten.

Bei der Schmelzung von Ölsäure mit Kaliumhydrat bilden sich noch andere Säuren außer Palmitin- und Essigsäure. Vf. hat diese Prodd. näher untersucht. Da die Ölsäure unter Wrkg. des Lichtes niedere Säuren bildet, hat Vf. sein Ausgangsmaterial auf den eventuellen Gehalt an solchen Säuren untersucht. Doch konnten weder direkt, noch nach längerem Erhitzen der Ölsäure auf 280° mit W. flüchtige Säuren extrahiert werden. Durch Ozonisierung wurde die Ölsäure ebenfalls auf den Gehalt an Isomeren untersucht. Als Spaltungsprodd. des Ozonides wurden Azelainsäure und ihr Semialdehyd neben Nonylsäure und Nonylaldehyd erhalten. Die Ölsäure hatte daher eine Doppelbindung an der Stelle 9—10, und war einheitlich genug für die beabsichtigte Unters. der Einw. einer Kalischmelze. Es wurden als niedere Fettsäuren Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Oxalsäure identifiziert. Die Unters. der höheren Fettsäuren ergab ein Gemisch von Fettsäuren mit 14—17 Atomen C. Eine Kalischmelze der Elaidinsäure ergab ebenfalls Ameisensäure, Essig-, Propion- und Buttersäure. (Rec. trav. chim. Pays Bas 38. 317—44. 7/3. 1919. Leiden.) BYK.

A. C. Noorduyn, *Über Hydrate des Önanthols*. Bei Behandeln von Önanthol mit W. und Stehenlassen im Eisschrank kristallisiert ein *Önantholhydrat*, bestehend aus je 1 Mol. Aldehyd und H<sub>2</sub>O; F. 11,4° unter B. zweier Schichten. Das von BUSSY (LIEBIGS Ann. 60. 247) beschriebene Hydrat mit 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O konnte nicht gefaßt werden. — Schmelzkurve: Önanthol + H<sub>2</sub>O. Önanthol kristallisiert beim Abkühlen mit fl. Luft in schönen Krystallen, F. —42°. Eine Spur W. erniedrigt den F. zu —42,5°. Setzt man mehr W. zu, so steigt der F. infolge Hydratbildung. Das Gemisch von 10% W. und 90% Aldehyd erstarrt bei 11,4°. Auf weiteren Wasserzusatz erhält man 2 Schichten; beim Abkühlen kristallisiert das Hydrat vom F. 11,4° unter B. zweier Schichten; es ist dies der „Schmelz- und Schichtungspunkt. Der F. des W. sinkt auf Zusatz von Önanthol: Eutekticum: —0,058°, das Gemisch enthält dann 0,016% Mol. Önanthol. Auf weiteren Önantholzusatz Entmischung bei 0,019% Mol.; F. des Hydrats 11,4°. 100 g W. lösen bei 11,4° 0,019% Mol. Önanthol. — *p-Nitrophenylhydrason des Önanthols*. Gelbe Kryställchen; F. 73°; swl. in W.; ll. in A. und Ä. Bei Abkühlen eines Gemisches von W. und Önanthol bildet sich ferner ein *Önantholdihydrat*; F. 50—70° konnte in kleinen Mengen einige Tage aufbewahrt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 38. 345—50. [7/3. 1919]) SCHÖNFELD.

Mary Boyle, *Die Leitfähigkeiten der Jodanilinsulfosäuren*. Das Ergebnis der Arbeit, die die Leitfähigkeiten der untersuchten Verbb. in Tabellen wiedergibt, ist folgendes. Die Einführung von Jod in den Kern der Anilinsulfosäuren erhöht die Leitfähigkeiten der Säuren sehr erheblich, so daß dieselben in die Kategorie der starken Säuren kommen, welche OSTWALDS Verdünnungsgesetz nicht gehorchen. Nur bei einigen der Anilin m-sulfosäuren kann ein annähernd konstanter Wert von K bestimmt werden. Maßgebend ist die Stellung des Jods zur Aminogruppe. In m- und p-Stellung ist der steigernde Einfluß auf die Stärke der Säure annähernd der gleiche, aber in o-Stellung ist der Einfluß sehr ausgeprägt. Der die Stärke der Sulfosäure vermindernde Einfluß der Aminogruppe wird durch Jod in o-Stellung

fast vollständig aufgehoben. Gemessen wurden die Leitfähigkeiten folgender Verb.: *Anilin-2-sulfosäure* und deren 6-, 5- und 4-Monojodderivate, *Anilin-3-sulfosäure* u. deren 6-, 5- und 4-Monojodderivate, *Anilin-4-sulfosäure* und deren 2- und 3-Monojodderivate; 6- u. 4-Monobromanilin-3-sulfosäure; 5,4- u. 6,4-Dibromanilin-2-sulfosäure; 6- und 4-Oxyanilin-3-sulfosäure, 6- und 4-Methylanilin-3-sulfosäure; 6- und 4-Methylanilin-2-sulfosäure; 6,4-Dibromanilin-3-sulfosäure und 6,4-Dichloranilin-3-sulfosäure. Für *Anilin-3-sulfosäure* wurde  $K = 2,11 \times 10^{-4}$  gefunden.

4-Jodanilin-2-sulfosäure. 0,51 g l. in 100 g W. von 25°. — 6-Jod-4-nitroanilin-2-sulfosäure. (Soll wohl heißen -3-sulfosäure? d. Ref.). Aus 4-Nitroanilin-3-sulfosäure in viel W. u. wenig HCl mit Chlorjod bei 90–95°. Die Lsg. wird auf ganz kleines Vol. eingedampft. Dunkelgelbe Krystalle. — 4-Jod-2-nitrobenzolsulfosäure. Aus vorstehender Verb. durch Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. und Kochen der wl. Diazoverb. mit A. — Na-Salz(?) Gelbe Nadeln, die an der Luft trübe werden. — 5-Jodanilin-2-sulfosäure,  $C_6H_4O_2NJS$ . Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit  $SnCl_2$  bei 100°. Weiße Fällung aus sodaalkal. Lsg. mit konz. Säure. 0,26 g l. in 100 g W. bei 25°. — 6-Jod-p-phenylendiamin-2-sulfosäure. Aus 6-Jod-4-nitroanilin-2-sulfosäure durch Reduktion mit  $SnCl_2$  bei 100°. Weiße Krystalle, wl. in W. — 6-Jodanilin-2-sulfosäure,  $C_6H_4O_2NJS$ . Aus vorstehender Verb. in möglichst wenig  $H_2SO_4$  durch Diazotierung einer Aminogruppe und Kochen der Diazoverb. mit A. Hellbraune Nadeln aus W., zll. in W. — 4-Jodanilin-3-sulfosäure,  $C_6H_4O_2NJS$ . Aus p-Nitroanilin-o-sulfosäure durch Diazotierung in schwefelsaurer Lsg. und Umsetzung mit Jodkalium; das abgeschiedene K-Salz der Jodnitrobenzolsulfosäure wird in starker Salzsäure suspendiert und mit Zinnchlorür reduziert. Nadeln aus W., 1,36 g l. in 100° W. bei 25°,  $K = 8,08 \times 10^{-4}$ . — 3-Jod-5-nitrobenzolsulfosäure. Aus p-Nitroanilin-o-sulfosäure über die 6-Jod-4-nitroanilin-2-sulfosäure. Letztere wird diazotiert und die Diazoverb. mit A. gekocht. Hellgelbe Krystalle. Reinigung durch Krystallisation des Na-Salzes. — 5-Jodanilin-3-sulfosäure,  $C_6H_4O_2NJS$ . Aus dem Na-Salz vorstehender Säure mit HCl und  $SnCl_2$ . Weiße Nadeln aus W. 1,31 g l. in 100 g W. bei 25°,  $K = 23,5 \times 10^{-4}$ . — 6-Jodanilin-3-sulfosäure,  $C_6H_4O_2NJS$ . Aus o-Nitroanilin-p-sulfosäure durch Ersatz der Aminogruppe durch Jod und Reduktion der Nitrogruppe. Krystalle aus W., 0,48 g l. in 100 g W. bei 25°. — 2-Jodanilin-4-sulfosäure. 2,07 g l. in 100 g W. bei 25°. — 3-Jodanilin-4-sulfosäure,  $C_6H_4O_2NJS + H_2O$ . Aus 2-Jod-4-nitrobenzolsulfosäure durch Reduktion mit  $SnCl_2$ . Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W., 0,194 g der wasserfreie Säure l. in 100 g W. bei 25°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1505–17. Dez. [8/10.] 1919. Englefield Green, Surrey. Royal Holloway College.)

POSNER.

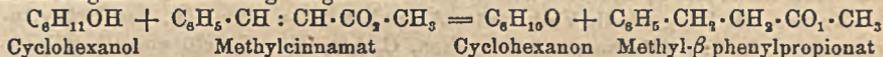
Marqueyrol, P. Carré und P. Lorette, *Versuche zur Darstellung von Pikrinsäure nach dem Salpetersäureverfahren und unter Verwendung von Salpetersäuren verschiedener Konzentration*. Die zu den Verss. verwandte Phenolsulfosäure wurde durch 3-stdg. Erhitzen von 100 g Phenol mit 250, 350, bzw. 450 g 92,5% ig.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade dargestellt. Sie wurde 70° warm in 4–6 Mol.  $HNO_3$  von 23–36° Bé. eingetragen und das Reaktionsgemisch in einer Reihe von Verss. noch 3 Stdn. auf 110° erhitzt. Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß sehr gute Ausbeuten erhalten werden, wenn man auf 100 g Phenol 350 g  $H_2SO_4$  und 5 Mol.  $HNO_3$  von 31,5° Bé. anwendet und durch Auffangen der abdestillierenden  $HNO_3$  für vollständige Ausnutzung derselben sorgt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 143–48. 5/2. 1920. [28/12. 1917.]

RICHTER.

S. Ruhemann, *Über den Diphenylenessigester*. Die Metallverb. des Diphenylenessigesters vereinigen sich ohne weiteres mit den Estern von Säuren der Acetylenreihe. Mit Phenylpropionsäureäthylester entsteht unter gleichzeitiger  $CO_2$ -Abspaltung  $\beta$ -[Diphenylenmethyl]-zimtsäureäthylester,  $C_{24}H_{20}O_2$ , gelbe Krystalle vom F. 98–99° aus A.; durch Verseifung erhält man die Säure  $C_{22}H_{16}O_2$ , gelbe Blättchen vom

F. 219—220°; wl. in Ä., ll. in A.; durch Reduktion mit Na-Amalgam entsteht die  $\beta$  [Diphenylmethyl]- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_{22}H_{18}O_2$ , Prismen vom F. 184—185°; ll. in Ä. und A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 287—89. 14/2. [12/1.]) PFLÜCKE.

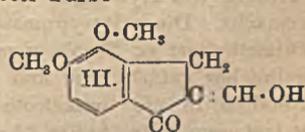
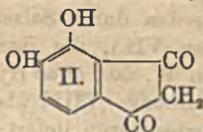
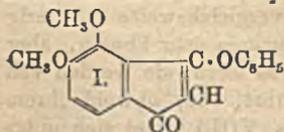
E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Eine Studie über katalytische Wirkung auf festen Oberflächen*. II. (I. Mitt. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 96. 137; C. 1920. II. 649.) *Die Übertragung von Wasserstoff von gesättigten auf ungesättigte organische Verbindungen in flüssigem Zustande bei Gegenwart von metallischem Nickel*. Zweck der Verss.: Feststellung, ob gesättigte Verb. mit Ni eine unbeständige Verb. zu geben vermögen, die in H und ungesättigte Verb. zerfällt. Bei 180° wird eine Mischung von Cyclohexanol mit Methylcinnamat bei Ggw. von Ni zu ca. 10% nach folgender Gleichung umgesetzt:

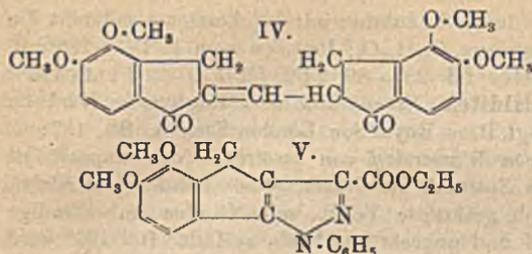


Die Umsetzung erfolgt nur, wenn die Komponenten flüssig sind. — Dimethylcyclohexan, sowie Dihydropinen reagieren mit Methylcinnamat bei 180° nicht, ein wenig bei 230°. Eine Mischung von Äthylstearat mit Methylcinnamat ergab mit Ni bei 230° geringe Mengen  $\beta$ -Phenylpropionat und Methyloleat. Äthan reagierte mit Cinnamat dagegen bei keiner Temp. Die Rk. erfolgt nach Ansicht der Verf. nach folgendem Schema: Gesättigte Verb. + Ni  $\rightleftharpoons$  [Gesättigte Verb. Ni]  $\rightleftharpoons$  [Ungesättigte Verb. + H + Ni]  $\rightleftharpoons$  Ungesättigte Verb. + Ni + H. Dadurch ist auch erklärlich, daß bei teilweiser Hydrierung von Oleaten nebenher eine teilweise Umlagerung der Doppelbindung vor sich geht.

Experimentelles. Trennung von Methylcinnamat und  $\beta$ -Phenylpropionat durch Vakuumdest. Die erste Fraktion wurde mit NaOH verseift, und die freie  $\beta$ -Phenylpropionsäure in k. PAe. ausgeschüttelt, worin Zimtsäure fast unl. ist. — Cyclohexanol getrennt vom gleichzeitig gebildeten Hexanon mit Bisulfit. — Dimethylcyclohexan durch Hydrierung von Xylol. Überschuß von Xylol durch mäßig stark rauchende Schwefelsäure entfernt. Dann Kp. 129—132°. — Dihydropinen durch übliche Hydrierung der Pinenfraktion des Terpentins. — Äthylstearat durch Hydrierung von reinem Äthyloleat. F. 34°. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 96. 322—29. 15/12. [18/8.] 1919.) A. MEYER.

S. Ruhemann, *Über die [2,3-Dimethoxyphenyl]-propionsäure und das 4,5-Dimethoxyhydrindon*. 2,3-Dimethoxyzimsäureäthylester,  $C_{13}H_{16}O_4$ , aus 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, Na und Äthylacetat, Prismen vom F. 45—46° aus verd. A., Kp.<sub>15</sub> 184 bis 185°. — [2,3-Dimethoxyphenyl]-propionsäure,  $C_{11}H_{10}O_4$ , durch Bromaddition an vorhergehende Verb. über den 2,3-Dimethoxy- $\alpha,\beta$ -dibrompropionsäureester, der nicht isoliert wurde, u. darauffolgender Verseifung erhalten, Prismen vom F. 108—109°; wl. in PAe. — 2,3-Dimethoxy- $\beta$ -chlorzimsäureäthylester,  $C_{13}H_{16}O_4Cl$ , aus vorhergehender Säure durch Einw. von HCl in A.; farbloses Öl vom Kp.<sub>12</sub> 190—191°; liefert unter der Einw. von Na-Phenolat 2,3-Dimethoxy- $\beta$ -phenoxyzimsäureäthylester,  $C_{19}H_{20}O_5$ , zähes, hellgelbes Öl vom Kp.<sub>12</sub> 242—244°; er liefert bei der Verseifung die beiden stereomeren 2,3-Dimethoxy- $\beta$ -phenoxyzimsäuren,  $C_{17}H_{18}O_5$ , die beide infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in A. leicht zu trennen sind: Die eine Säure bildet derbe Krystalle vom F. 192—193° unter Gaentw., die in Ä. wl. sind; die zweite Säure bildet seideglänzende Nadeln vom F. 137—138° (unscharf); ll. in Ä.; beide sind l. in konz.  $H_2SO_4$  schon in der Kälte mit roter Farbe.





Durch sukzessive Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  u.  $\text{AlCl}_3$  werden beide Säuren übergeführt in 4,5-Dimethoxy-3-phenoxyindon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (I.), farblose, glänzende Blättchen vom F. 199—200° aus A., wl. in k. A., Bzl. und Ä.; Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist schwach gelb gefärbt und zeigt keine Fluorescenz. Als Kondensations-

nittel kann konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auch Verwendung finden, jedoch mit geringerer Ausbeute. Beim Kochen mit HJ geht die Verb. unter Abspaltung von Phenol u. den Methylengruppen über in das 4,5-Dioxy-1,3-indandion,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$  (II.), Nadeln vom F. 277 bis 278° unter Zers., l. in Alkalien u. ihren Carbonaten; Lsg. in  $\text{NH}_3$  gibt mit  $\text{AgNO}_3$  ein weißes Silbersalz, das sehr unbeständig ist und schnell schwarz wird;  $\text{FeCl}_3$  gibt rotviolette Färbung. — 4,5-Dimethoxy-1-hydrindon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , durch sukzessive Behandlung der 2,3-Dimethoxy- $\beta$ -phenylpropionsäure mit  $\text{PCl}_5$  u.  $\text{AlCl}_3$ , F. 77—78°. Verss., die Verb. mit p-Nitrosodimethylanilin in das Azomethin überzuführen, waren erfolglos. Einw. von Alkali auf die alkoh. Lsg. des Gemisches beider Verb. ergab statt Azomethin *p,p'*-[Tetramethyldiamino]-azoxybenzol. — 2-[Oxymethylen]-4,5-dimethoxy-1-hydrindon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (III.), aus 4,5-Dimethoxy-1-hydrindon mit Äthylformiat und Na-Alkoholat in Ä.; Nadeln vom F. 135—136° aus verd. A. zu einer roten Fl.; beim Trocknen färbt sich die Verb. gelblich; alkoh. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  dunkelgrüne Färbung;  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lösen mit rotvioletter Farbe; Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  zur Lsg. in  $\text{NH}_3$  entsteht kein Nd., beim Erwärmen erfolgt Reduktion. Cu-Salz,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Cu}$ , mkr. Nadeln aus A. — Anilid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , gelbe Prismen vom F. 168°; ll. in A. — Beim Erhitzen auf 160° kondensiert sich die Verb. unter Abspaltung von Ameisensäure zu der Methenylverb.,  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (IV.), rote Prismen vom F. 222°; wl. in A. — 4,5-Dimethoxy-1-hydrindon-2-oxalsäureäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , gelbe Nadeln vom F. 132—133°, wl. in k., reichlich l. in sd. A.; Lsg. des Esters wird durch  $\text{FeCl}_3$  dunkelgrün; durch Verseifen mit alkoh. KOH gibt er die Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , gelbe Nadeln vom F. 232° unter Zers.; swl. in A.; die alkoh. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  rotbraune Farbrk. — Der Ester  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$  reagiert mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Ggw. konz. HCl in alkoh. Lsg. unter B. von 1-Phenyl-7,8-dimethoxy-[indeno-2,3':4,5-pyrazol]-3-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  (V.), farblose, seidglänzende Nadeln vom F. 172—173° aus sd. A., beim Verseifen entsteht die entsprechende Säure  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , haarfeine Nadeln vom F. 240—241° unter Zers. aus sd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 274—84. 14/2. [20/1.]) PFLÜCKE.

W. Dilthey und B. Taucher, Zur Kenntnis der Chinopyranderivate. (Über Pyryliumverbindungen VI.; V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2040; C. 1920. I. 74). Das Pyryliumsalz (I.) gibt beim Behandeln mit schwachen Alkalien keine  $\psi$ -Base, sondern eine Anhydrobase (vgl. DILTHEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1201; C. 1919. III. 337), der nunmehr die Formel (II.) zuerteilt wird. Zum Vergleich werden die entsprechenden  $\gamma$ -Chinopyranderivate studiert. Die Salze der Formel (III.), die den früher beschriebenen Pyryliumsalzen entsprechen, liefern mit schwach hydrolysierenden Mitteln glatt die fast farblose  $\psi$ -Base (IV. oder V.); Stellung des Hydroxyls wird durch B. des Disemicarbazons (VI.) wahrscheinlich gemacht. Diese Pyryliumsalze werden durch Salzsäure vergleichsweise schwierig entmethyliert zu Verb. vom Typus (VII.), die ihren Isomeren sehr ähneln, aber gelblicher gefärbt sind und sich in W. fast ohne Hydrolyse lösen; sie werden von Alkalien in die dunkelrote Anhydrobase (VIII.) übergeführt, die, obwohl ihrem  $\alpha$ -Isomeren sehr ähnlich, kein Semicarbazon liefert. Aus (VIII.) bildet sich unter

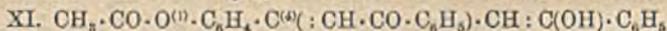
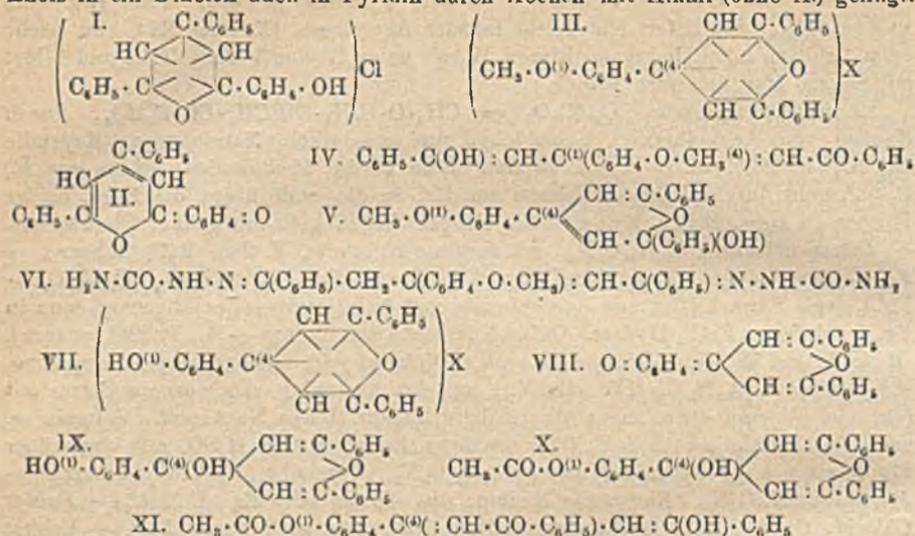
Aufnahme von W. relativ langsam (mittels Pyridins in wss.-alkoh. Lsg.) die  $\psi$ -Base (IX.). Sie liefert eine leicht faßbare Acetylverb. (X. oder XI.), gibt leicht beim Erhitzen oder Umkrystallisieren W. ab unter B. der Verb. (VIII.) und bildet mit Säuren Piryliumsalze zurück.

*Anisaldiacetophenon*,  $C_{24}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ , durch Kochen von Acetophenon, Anisalddehyd und wss.-alkoh. Natronlauge. Krystalle aus Ä., F. 105°, wl. in Ä., ll. in Bzl. Eine zweite Modifikation, Speere aus Ä., F. 93°, geht durch Umkrystallisieren aus Bzl. in die erste über; die Lsgg. beider Formen in konz.  $H_2SO_4$  werden nach einigen Tagen gelb mit grüner Fluorescenz. — *Disemicarbazon*,  $C_{26}H_{28}O_3N_6$ , wl. farblose Krystalle, F. 246–247° (unkorr.). — *2,6-Diphenyl-4-[p-methoxyphenyl]-pyryliumchlorid-FeCl<sub>3</sub>-Doppelsalz*,  $C_{24}H_{18}O_3Cl \cdot FeCl_3$  (vgl. Formel III.), aus Acetophenon und Anisalmono- oder -diacetophenon in Eg. durch festes  $FeCl_3$ -Hydrat. Gelbe Nadelchen aus Aceton + Ä., F. 226° (unkorr.), zll. in A. und W. ohne Fluorescenz. —  $\alpha, \epsilon$ -*Diphenyl- $\gamma$ -[p-methoxyphenyl]- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -oxo- $\alpha, \gamma$ -pentadien*,  $C_{24}H_{20}O_3$  (IV. oder V.), aus der Acetonlsg. des vorigen Salzes mit sehr viel W. und etwas mehr als der berechneten Menge Na-Acetat. Voluminöse, gelbliche Nadeln aus Ä., F. 122° (unkorr.), in rauchender  $H_2SO_4$  mit blaugrüner Fluorescenz l. — *Disemicarbazon*,  $C_{26}H_{28}O_3N_6$ , Krystalle, F. 218° (unkorr.). — *Pikrat*,  $C_{20}H_{21}O_6N_3$ . Rotbraune Nadeln, aus Aceton oder Eg., F. 244°. — *Saures Chlorid*,  $C_{24}H_{20}O_3Cl_2$ . Gelber krystalliner Nd., zers. sich gegen 140°. — Erhitzt man die  $\psi$ -Base (IV. oder V.) mit konz. HCl auf 160–170°, löst das zunächst entstandene gelbe Chlorid in 50%ig. A. und etwas HCl und versetzt die Lsg. mit konz. HCl, so daß zunächst kein Nd. entsteht, so scheidet sich nach längerer Zeit *2,6-Diphenyl-4-[p-oxyphenyl]-pyryliumchlorid*,  $C_{23}H_{17}O_3Cl =$  Formel (VII.), in stabilen blauen Nadeln, F. 320° (unkorr.; Zers.), ab. Durch Umkrystallisieren des Rohchlorids aus wenig A. und Fällen mit viel HCl entsteht das *saure Chlorid*,  $C_{23}H_{17}O_3Cl \cdot \frac{1}{2} HCl$ , gelber Nd. Beide Chloride sind ll. in A. und W, die Lsgg. zeigen keine Fluorescenz. Bei längerer Behandlung mit Pyridin entstehen eine *Verb.*  $C_{23}H_{20}O_4$ , Nadeln aus Ä., F. 166°, die mit konz.  $H_2SO_4$  eine dunkelgrüne Lsg. gibt, und eine *Verb.*  $C_{23}H_{20}O_6$ , farblose Krystalle aus Pyridin, F. 239–240°, die sich beim Liegen rötet und mit konz.  $H_2SO_4$  eine kornblumenblaue Lsg. gibt. — *Bromid*,  $C_{23}H_{17}O_3Br$ , entsteht wie das Chlorid (VII.). Braunrote Krystalle, schm. oberhalb 320°. — *2,6-Diphenyl-4-chinopyran*,  $C_{23}H_{16}O_2 =$  Formel (VIII.), durch Verdünnung der alkoh. Lsg. des Chlorids (VII.) mit W. unter Zusatz von Na-Acetat. Dunkelviolettrote, messingglänzende, trocken haltbare Krystalle, F. 262–264°, ll. in A., Ä., Chlf.; die gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert nach einigen Tagen blaugrün; Rk. mit Semicarbazid unter Entfärbung ohne B. eines Semicarbazons; gibt mit Säuren orangegelbe Salze, die schon durch Leitungswasser zerlegt werden; ist rötlicher als das  $\alpha$ -Isomere, dem es absorptionsoptisch sehr ähnlich ist. — *Carbinolbase*,  $C_{23}H_{18}O_3 =$  Formel (IX.), aus der alkoh. Lsg. der Verb. (VIII.) durch W. Schwach rötliche, zersetzliche Krystalle aus Ä. — *Acetylderivat*,  $C_{25}H_{20}O_4 =$  Formel (X.) oder (XI.), durch Kochen der Verb. (VII.) mit Acetanhydrid und Zerlegen mit W. Fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 122–123°.

W. Dilthey trägt zu seiner IV. Mitt. über Piryliumverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1195; C. 1919. III. 337) nach: *Disemicarbazon des  $\alpha$ -[p-Oxyphenyl]- $\gamma, \epsilon$ -diphenyl- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -oxo- $\alpha, \gamma$ -pentadiens*,  $C_{23}H_{24}O_3N_6 =$  Formel (XII.). Farblose Prismen aus Pyridin + A., F. 191–192°. — Das dort beschriebene *Pikrat* des *4-[p-Methoxyphenyl]-2,6-diphenylpyryliums* hat nicht die angegebene Zus., sondern stellt, der Formel  $C_{20}H_{21}O_6N_3$  entsprechend, ein *neutrales Salz* vor.

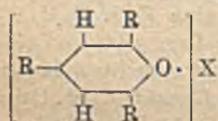
Seine V. Mitteilung über Piryliumverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2040; C. 1920. I. 74) ergänzend, teilt W. Dilthey auf einen Einwand KEHRMANNs mit, daß die Umwandlung des aus Desoxybenzoin und Benzalacetophenon erhaltenen

Enols in ein Diketon auch in Pyridin durch Kochen mit Alkali (ohne A.) gelingt.



XII.  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .  
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 252–60. 14/2. [3/1.] Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) ILBERG.

W. Dilthey, *Carbonium oder Oxonium?* (Über *Pyryliumverbb.* VII.; VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 252; vorst. Ref.) Der Vf. diskutiert die für Pyryliumsalze vorgeschlagenen Formeln von GOMBERG, VON WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3309; C. 1901. II. 1166) u. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1535; C. 1919. III. 1055) und schlägt das nebenstehende Formelbild vor, das an die Vorstellungen



BAEYERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) erinnert, und das folgendes zum Ausdruck bringen soll: 1. Die Kraft, die den elektrolytisch abdissoziierenden negativen Rest in der zweiten Sphäre bindet, kommt nicht einem einzelnen Atom zu, sondern dem ganzen Komplex.

2. Eines der C-Atome ist im Zustande des Zentralatoms im Triphenylmethyl-  
3. Bei der B. der  $\psi$ -Base kann das Hydroxyl sowohl an das  $\alpha$ -, wie an das  $\gamma$ -C-Atom zurückwandern; nach der Rückwanderung gleichen sich die beiden anderen Valenzpaare zu normalen Lückenbindungen aus, infolge dessen können die  $\beta$ -C-Atome kein Hydroxyl binden. Diese Vorstellungen sind auf die N-Atome in Azinen, Oxazinen u. Thiazinen übertragbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 261–65. 14/2. [3/1.] Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) ILBERG.

S. Ruhemann und S. I. Levy, *Über das [4'-Methoxy-1'-naphthyl]-2-chromon*.  $\beta$ -[4-Methoxy-1-naphthyl]acrylsäureäthylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , aus 4-Methoxynaphthyl-1-aldehyd u. Essigester in Ggw. von Na; gelbliche Prismen vom F. 59° aus konz. Lsg. in A.; ll. in A. und  $\text{CS}_2$ . —  $\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)acrylsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , durch Verseifung aus dem Ester; F. 215°; unl. in W., Chlf. und PAe., swl. in Ä., l. in Eg. und sd. A. —  $\beta$ -(4-Methoxynaphthyl)propionsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , durch Reduktion vorhergehender Säure mit Na-Amalgam in Sodalsg.; farblose Nadeln vom F. 163 bis 164°; swl. in sd. W.; ll. in A. — Ag-Salz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Ag}$ , weiß; bräunt sich im Licht. — Äthylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , farbloses Öl vom Kp.<sub>10</sub> 206–207°. Verss., die Säure in das entsprechende Hydrindion überzuführen, blieben erfolglos. —  $\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)- $\alpha,\beta$ -dibrompropionsäureäthylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$ , durch Einw. von Br auf den [Methoxynaphthyl]acrylsäureester in  $\text{CS}_2$ -Lsg., farblose Nadeln vom F. 103 bis 109° unter Zers., aus PAe. (Kp. 50–60°); wenig beständig; ll. in h. A. unter

Zers.; l. in CS<sub>2</sub>. — [4-Methoxy-1-naphthyl]propionsäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, durch Behandeln des vorübergehenden Dibromids mit alkoh. Kali, gelbe Nadeln vom F. 159° unter Gasentw.; ll. in Ä., A. und Eg.; schmilzt unter h. W., zers. sich bei längerem Erhitzen mit W. unter Entw. von CO<sub>2</sub> u. B. von [4-Methoxy-1-naphthyl]methylketon, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus sd. PAc. Farblose Prismen vom F. 72—73°, zu einer hellgelben Fl.; unl. in Alkalien; l. in Bzl; alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid keine Farbrk. — [4-Methoxy-1-naphthyl]-β-chloracrylsäureäthylester, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl, durch Einw. von HCl-Gas auf [Methoxynaphthyl]propionsäure in A.; gelbes, dickfl. Öl vom Kp.<sub>15</sub> 230—240° unter teilweiser Zers. — [4-Methoxy-1-naphthyl]propionsäuremethyl ester, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, durch Veresterung mit Methylsulfat, Nadeln vom F. 97°, die bei Einw. des Sonnenlichtes gelb werden. — [4-Methoxy-1-naphthyl]propionsäureäthylester, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, gelbliche Prismen vom F. 81—82°. — β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-phenoxyacrylsäureäthylester wurde durch Umwandlung des [4-Methoxy-1-naphthyl]-β-chloracrylsäureäthylesters mit Natriumphenolat erhalten, jedoch nicht isoliert. Die Verseifung des Esters ergab: 1. β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-phenoxyacrylsäure, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, bräunliche Prismen vom F. 180—181° unter Gasentw., ll. in h. A., und 2. den Phenyläther des 3-Oxy-8-methoxy-α,β-naphthindons-1, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Prismen vom F. 186—187°; in sd. A. wl.; unl. in Alkalien; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst rot; alkoh. Lsg. wird mit FeCl<sub>3</sub> gelb. — [4'-Methoxy-1'-naphthyl]-2-chromon, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-phenoxyacrylsäure in Bzl. mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. AlCl<sub>3</sub>, hellgelbe Nadeln vom F. 177—178°, wl. in Ä. u. A.; in sd. A. ll.; alkoh. rote Lsg., fluoresciert grün, ebenso wie die gelbe Lsg., in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Entmethylierung zu [Oxynaphthyl]chromon wurde versucht, die Unters. konnte wegen Materialmangel jedoch nicht durchgeführt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 265—74. 14/2. [12/1.]) PFLÜCKE.

S. Ruhemann, Über die Bildung der Chromone. Es wurde versucht, die Chromone, vom β-Chlorcrotonsäureester ausgehend, in ähnlicher Weise aufzubauen, wie die Flavone aus den aromatischen Säuren der Acetylenreihe. Es gelingt, jedoch mit sehr unbefriedigender Ausbeute. Durch Einw. von Na-Phthenolat auf die stereomeren, aus Acetessigester erhältlichen β-Chlorcrotonsäureester entsteht der β-Phenoxycrotonsäureäthylester; die durch Verseifen erhaltene Säure, in Bzl. suspendiert, gibt beim Erwärmen in Ggw. von PCl<sub>5</sub> 2-Methylchromon (F. 72—73°). — Analog entsteht über den β-p-Kresoxycrotonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, farbloses Öl vom Kp.<sub>14</sub> 152—153° u. über die entsprechende Säure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln, beim Erhitzen Zers.; swl. in W.; l. in sd. A. u. Bzl., das 2,6-Methylchromon, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Prismen vom F. 103—104° aus PAc. (Kp. 40—60°); konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst farblos mit blauer Fluorescenz; Platinsalz, (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, orangefarbene Prismen vom F. 185° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 285—87. 14/2. [21/1.]) PFLÜCKE.

L. A. Mikeska, J. K. Stewart und Louis E. Wise, Zur Herstellung lichtempfindlicher Farbenchinolinbasen gebrauchte Zwischenprodukte. I. Mitteilung. Eingehende Beschreibung der Darst. von Chinaldin, Chinolin, Toluchinaldin und 2,4-Dimethylchinolin nach den bekannten SKRAUP'schen Synthesen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 456—58. 1/5. [24/2.] 1919. Washington D.C. Farbenlab. des Bureau of Chemistry.) GRIMME.

Carl A. Lund und Louis E. Wise, Zur Herstellung lichtempfindlicher Farben gebrauchte Zwischenprodukte. II. Mitteilung. Quaternäre Halide. (I. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Herst. folgender Jodalkylate: Chinolinjodmethylat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>J + H<sub>2</sub>O, F. 70—71°, wasserfrei F. 131—133°, Chinolinjodäthylat, F. 155—157°. Ausbeute 75—85%. — Chinaldinjodmethylat, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N·CH<sub>2</sub>J, F. 190°. — Chinaldinjodäthylat, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Braune Nadeln, Zers. bei 231—234°. Ausbeute 70—80%. — p-Toluchinaldinjodmethylat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N·CH<sub>2</sub>J. Zers. bei 246 bis 247°. Ausbeute 65—75%. — p-Toluchinaldinjodäthylat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Zers. bei 213—216°. Ausbeute 65—75%. — 2,4-Dimethylchinolinjodäthylat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N.

$C_2H_4J$ . Gelbe Krystalle aus A. F. 223—225°. Ausbeute ca. 50%. — Best. des Jodgehaltes. Ca. 0,3 g Jodid in geeignetem 500 ccm-Kolbon in 200 ccm W. gel., Zugeben von 5 ccm 50%ig.  $HNO_3$ . Unter starkem Umschütteln mit überschüssiger 0,05-n.  $AgNO_3$ -Lsg. versetzen, zurücktitrieren mit 0,07-n. Rhodanammoniumlsg. bis zur bleibenden Lachsfärbung. Indicator 3 ccm gesättigte Eisenalaunlsg. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 458—60. 1/5. [24/2.] 1919. Washington D.C., Farbenlab. des Bureau of Chemistry.) GRIMME.

## E. Biochemie.

August Rippel, *Der biologische Abbau der pflanzlichen Zellmembranen*. Besprechung des Abbaues von verholzten Membranen, von Hemicellulosen u. echter Cellulose durch höhere u. niedere Pflanzen u. Tiere. (Angew. Botanik 1. 78—97. Juni-Juli 1919. Breslau, Agrikulturehem. u. Bakteriolog. Inst. d. Univ.) KEMPE.

Josef Spek, *Experimentelle Beiträge zur Kolloidchemie der Zellteilung*. Beobachtungen an der Einw. von Salzlsgg. auf Paramäcien gestatten die Aufstellung folgender Theorie der Zellteilung: Vor jeder Zellteilung wird durch das Auftreten einer Base, die als Nebenprod. der Nucleinsynthese entsteht und in die Äquatorregion der Zelle diffundiert, eine Verquellung der Plasmakolloide veranlaßt. Eine Permeabilitätssteigerung während der Zellteilung bringt immer wieder eine Erhöhung des Salzgehaltes der Zelle mit sich. Die eindringenden Salze kompensieren die quellungsfördernde Wrkg. der Base. Bei Erreichung eines bestimmten Salzgehaltes hören die Zellteilungen auf. Das Auftreten besonders gut quellbarer Stoffe in den Zellen bringt neue Zellteilungen in Gang. Eine Aufquellung der Kolloide erleichtert den Gasaustausch und hydrolytische Prozesse im Zellkörper. Jede Zellteilung leitet automatisch eine weitere Zellteilung ein. (Kolloidchem. Beih. 12. 1—91. [16/7. 1919.] Heidelberg, Zoolog. Inst. d. Univ.) LIESEGANG.

## I. Pflanzenchemie.

Georges Tanret, *Über den Honigtau der Pappel*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 56—58. 5/1. 1920. [14/11. 1919]. — C. 1920. I. 470.) KEMPE.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Über ein neues, durch Emulsin hydrolysiertes Glucosid, das Scabiosin*. Aus der Wurzel der Scabiosa Succisa, die früher als Volksmittel innerlich gegen Lungenkrankheiten und äußerlich gegen Krätze angewandt wurde, konnte ein Glucosid in fast reinem Zustande isoliert werden. Das Glucosid ist optisch aktiv  $[\alpha]_D = 106,52^\circ$ , und kann durch Emulsin oder durch  $H_2SO_4$  gespalten werden. Es treten dabei Traubenzucker und ein gelbrotes, in W. unl. Produkt auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 486—91. 1/3.) JOACHIMOGLU.

C. van Wisselingh, *Beiträge zur Kenntnis der Saathaut. V. Über die Saathaut der Linaceen*. (IV. Mitt. vgl. Pharm. Weekblad 56. 1245; C. 1919. III. 887.) Die Samen von *Linum usitatissimum* L. werden aus A. in Ä. gebracht und zur Entfernung von Fetten kurz aufgekocht, dann über A. in W. gebracht und kurz mit  $KClO_3$  und  $HNO_3$  erwärmt zur Lsg. der Stärke und Umwandlung des Protoplasmas, das dann mit W. und verd. KOH gelöst wird. Darauf wird wieder ausgewaschen und mit verd. J-KJ-Lsg. behandelt. Die gelbgefärbte äußere Cuticula läßt sich dann leicht mechanisch entfernen. Mit 66,5%ig.  $H_2SO_4$  wird die Cellulose blau gefärbt und mit 76—85,5%ig.  $H_2SO_4$  entfärbt und gelöst. Die gelbgefärbte innere Cuticula war dann isoliert und leicht erkennbar. (Pharm. Weekblad 56. 1437—48. 25/10. 1919.) HARTOGH.

C. van Wisselingh, *Beiträge zur Kenntnis der Saathaut. VI. Über die Saathaut der Onagraceen und Lythraceen*. (V. Mitt. vgl. Pharm. Weekblad 56. 1437; vorst. Ref.) Die Anatomie und Entwicklungsgeschichte der einzelnen Samenkörner werden ausführlich geschildert. Da die Unters. mit Phloroglucin keine ausreichende

Gewißheit über die Verholzung der Einzelteile gab, wurde durch Erwärmen mit  $KClO_3$  und  $HNO_3$  u. Maceration mit verd. Chromsäure der Holzstoff entfernt und der Celluloserest mit J-KJ-Lsg. in  $H_2SO_4$  zum Unterschied von Korklamellen und die Cuticula blau gefärbt. Beim Kochen mit konz. KOH wird Kork verseift, so daß er nicht mehr Blaufärbung gibt. Holz gibt aber dann mit J-KJ-Lsg. in 66,5%ig.  $H_2SO_4$  Gelbfärbung. (Pharm. Weekblad 57. 77—83. 125—39. 24. u. 31/1.) HARTOGH.

L. R., *Der Sump, Balanites aegyptiaca, Del.* Nach AMMANN (L'Agronomie Coloniale 1919. Sept.-Okt.) bestehen die Früchte dieses Baumes des westlichen Afrikas aus dem Samenkerne (8,8%), der Samenschale (48,3%) und dem Fruchtfleische (42,9%). Der Kern enthält 41,8% Fett und 25,32% N-Substanz, ist aber an sich zu geringfügig, um im großen verwendet werden zu können. Das Fruchtfleisch enthält 40,3% Zucker und gibt 9,7 bis 10,8 ccm A. auf 100 g Frucht. Die Eingeborenen benutzen das Fruchtfleisch zur Herst. eines Getränkes. Die Verwendung der Früchte, bzw. des Fruchtfleisches könnte nur an Ort u. Stelle erfolgen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 30. 702. 30/12. 1919.) RÜHLÉ.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

M. Molliard, *Aseptische Knollenbildung der Karotte und der Dahlie.* Bei beiden Arten wurde unter vollkommener Asepsis die B. von Knollen festgestellt, ferner Weitergedeihen nach Übertragung in sterilisierten Nährboden. Bei dieser Züchtungsart scheint die Karotte Glucose (5—7,5%) nicht zu assimilieren. (C. r. soc. de biologie 83. 138—40. 14/2.\*) SPIEGEL.

H. Kufferath, *Über die Art der Impfung der Milchsäurefermente in die industriell benutzten künstlichen Zuckernährböden.* In den technischen Schriften wird die Zus. derartiger Nährböden zu 100 Teilen Trauben- oder Milchsücker, 1 Pepton, 0,2  $K_2HPO_4$ , 1  $NH_4Cl$ , 50 gefällter Kreide u. 100 W. angegeben. Um hierin eine prompte Gärung herbeizuführen, müssen die Fermente, besonders für die Arbeit mit Lactose, vorher in frischer Milch gezüchtet werden, die dann noch vor Eintritt der Gerinnung zu verwenden ist. (C. r. soc. de biologie 83. 199 bis 201. 21/2. [31/1.\*] Bruxelles, Inst. PASTEUR; Lab. intercommunal.) SPIEGEL.

A. Trillat, *Einfluß der Änderung des Barometerdrucks auf die Bakterietropfen in der Luft.* Die Schwankungen des Barometerdrucks über einen Einfluß auf die Vitalität der Bakterien und auf ihre Anhäufung in den niederen Luftschichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 538—40. 1/3.) JOACHIMOGLU.

Jean Effront, *Über das Verhältnis zwischen der Vermehrung der Zellen und der Enzyymbildung.* Bierhefe läßt sich an alkal. Milieu bis zu 60—70 g  $NaHCO_3$  im Liter gewöhnen, bewirkt dann Zuckerverversion u. alkoh. Gärung ebenso schnell, wie in alkalifreiem Nährboden, aber unter vollständigem Aussetzen der Vermehrung. (C. r. soc. de biologie 83. 194—95. 21/2. [31/1.\*]) SPIEGEL.

G. Haswell Wilson, *Über die direkte Züchtung von Tuberkelbacillen aus dem Gewebe.* Zur Züchtung der Bacillen aus tuberkulösen Geweben wurden diese mit Antiform behandelt. Die Wrkg. des Antiformins ist ausgiebiger, wenn man die Gewebe vorher mit Quarzsand verreibt, der keinen Einfluß auf die Vitalität der Tuberkelbacillen ausübt. (Brit. Medical Journ. 1920. 146—47. 13/1.) JOACHIMOGLU.

Louis Matruchot und Pierre Sée, *Wirkung des Chlorpikrins auf verschiedene Schimmelpilze.* Vertreter der Arten Nocardia, Mucor, Penicillium, Amblyosporium, Hypomyces, Botrytis, Chaetomium wurden sämtlich durch mit Chlorpikrin gesättigte Luft in 8 Stdn., durch Luft mit 10 cg im Liter außer Amblyosporium in 48 Stdn. abgetötet. Am empfindlichsten war Hypomyces. (C. r. soc. de biologie 83. 170 bis 171. 21/2.\*) SPIEGEL.

### 3. Tierchemie.

**L. A. Steinkoenig**, *Vorkommen von Fluor in Böden, Pflanzen und Tieren*. Vf. konnte in zahlreichen Böden, pflanzlichen u. tierischen Prodd. Fluor in merklichen Mengen nachweisen. Als Quelle für das Vorkommen im Boden sind die Minerale Biotit, Turmalin, Muscovit, Apatit, Fluorit und Phlogopit anzusprechen. Den höchsten Gehalt zeigt der Micaglimmer. Die Pflanzenwurzeln nehmen es aus diesen Quellen auf und sorgen so indirekt für den Übergang in tierische Prodd. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 463—65. 1/5. 1919. [4/11. 1918.] Washington D.C., Bureau of soils des Dept. of Agriculture.) GRIMME.

**E. Rost**, *Zink und Kupfer, regelmäßige Bestandteile des menschlichen Körpers*. Eine auszugsweise Wiedergabe der Untersuchungsergebnisse, über die an anderer Stelle (vgl. ROST u. WEITZEL, Arb. Reichs-Gesundh.-Amt 51. 494; C. 1920. I. 42) bereits berichtet wurde. (Umschau 24. 201—2. 13/3.) BORINSKI.

**Otto Fürth**, *Neuere Forschungen über die Physiologie und Pathologie melanotischer Pigmente*. Zusammenfassende Darst. der vom Vf. und anderen Autoren über die Melanine erhaltenen Resultate. (Wien. med. Wchschr. 70. 229—31. 24/1. u. 281—88. 31/1. 1920. [7/11.\* 1919.]) JOACHIMOGLU.

### 4. Tierphysiologie.

**Maurice Herlant**, *Die Kohlensäure als Mittel experimenteller Parthenogenese beim Seeigel (Paracentrotus)*. Es gelingt, die Erscheinung hervorzurufen, wenn man die Eier nur kurze Zeit in mit CO<sub>2</sub> gesättigtes, dann wieder in gewöhnliches Seewasser u. nach 20—30 Minuten in hypertonische NaCl Lsg. bringt. (C. r. soc. de biologie 83. 183—90. 21/2. [31/1.\*] Univ. de Bruxelles, Inst. d'Anatomie.) SPIEGEL.

**G. Hainiss**, *Die Behandlung der Anämien mit Arsoferrin*. Eine Tablette entspricht 1 Tropfen FOWLERScher Lsg. Vf. weist darauf hin, daß der Arzt mit einer Reihe von Eisen- und Arsenpräparaten ausgerüstet sein muß, damit er einerseits die bei den Kranken nicht selten vorhandene schlechte Toleranz gegen Arsen und Eisen bekämpfen kann, andererseits durch das gewinnende Äußere des Präparates das Zutrauen des Patienten erlangt. (Wien. med. Wchschr. 70. 253. 13/1.) JOACHIM.

**G. Irving**, *Sublimierter Schwefel bei Quecksilbervergiftung*. Bei Patienten, die therapeutisch intramuskulär Quecksilber erhielten, konnte die tägliche Darreichung von einem Teelöffel sublimierten Schwefels das Zustandekommen einer Quecksilbervergiftung vollkommen verhindern. (Brit. Medical Journ. 1920. 149—50. 31/1.) JOACHIMOGLU.

**David I. Macht**, *Die Wirkung von Benzylalkohol und Benzylestern auf Helminthen*. Benzylalkohol tötet bei einer Konz. von 0,5% Regenwürmer sehr schnell ab. Benzaldehyd ist weniger wirksam und noch weniger Benzylacetat. Widerstandsfähiger als die Regenwürmer sind die Ascariden von Schweinen. Wahrscheinlich kann das Anthelmithicum viel langsamer in die Ascariden defundieren. In klinischen Fällen (Bandwürmer) zeigten die Substanzen eine schwache Wrkg. Ob sie in ausgedehntem Maße als therapeutische Mittel in Frage kommen, kann nur durch weitere klinische Prüfungen entschieden werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 323—26. Dez. [15/9.] 1919. JOHNS HOPKIN Univ.) JOACHIM.

**F. Deutsch**, *Calcium-Dionin bei Rhinitis acuta*. Die Kombination von Dionin und Calcium wird empfohlen. Dosierung: Calcii lactici 3,0—4,0, Dionini 0,04, Aqu. destill. 100,0, Syr. rub. Idaei 50,0. In einem Tage zu nehmen. (Wien. med. Wchschr. 70. 299. 31/1.) JOACHIMOGLU.

**Hugo Binko**, *Dionin bei Erkrankungen der oberen Luftwege*. Günstige therapeutische Resultate bei Laryngospasmus, Keuchhusten usw. Das Präparat kann mit Guajacol in folgender Form kombiniert werden: Guajacoli carboni., Sacch. aa.

0,50, Dionini 0,02, M. f. p. Erwachsene können 3 Pulver täglich nehmen. (Wien. med. Wchschr. 70. 298. 31/1.)

JOACHIMOGLU.

**Karl Kofler**, *Dionin in der Laryngorhinologie*. Günstige Resultate bei der Behandlung des akuten Schnupfens. (Wien. med. Wchschr. 70. 299—300. 31/1.)

JOACHIMOGLU.

**A. D. Bush**, *Durchströmung der Medulla der Schildkröte mit Atropin, Kaffein und Strychnin*. Durchströmung der Medulla der Schildkröte mit Atropin bei einer Konz. von 0,02% und Kaffein bei einer Konz. von 0,04% erregen nur sehr wenig oder üben kaum einen Einfluß auf das Vaguszentrum, während Strychnin bei einer Konz. von 0,0033% eine prompte, aber vorübergehende Erregung des Vaguszentrums hervorruft. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 313—17. Dez. [29/9.] 1919. Missouri Univ.)

JOACHIMOGLU.

**Franz v. Gröer und Adolf F. Hecht**, *Zur Kenntnis des Adrenalins. I. Über die Änderung der blutdrucksteigernden Wirkung des Adrenalins nach Behandlung desselben mit bakteriellen Produkten*. Längerer Kontakt mit Diphtherietoxin beeinträchtigt die genannte Wirksamkeit des Adrenalins, während gekochtes Diphtherietoxin und gewöhnliche unbeimpfte Nährbrühe die Wirksamkeit viel weniger oder gar nicht, dagegen Nucleoproteide der Bakterien sie viel stärker beeinflussen. (Biochem. Ztschr. 102. 1—12. 28/2. 1920. [10/9. 1919.] Wien, Univ.-Kinderklinik. Inst. f. allg. u. exp. Pathol.)

SPIEGEL.

**Franz von Gröer und Johann Matula**, *Zur Kenntnis des Adrenalins. II. Über die Änderung der gefäßverengenden Wirkung des Adrenalins unter dem Einfluß verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen und nach Behandlung desselben mit verschiedenen bakteriellen Produkten und Eiweißkörpern*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 102. 1; vorst. Ref.). Der bekannten, auf Beschleunigung der Oxydation beruhenden Wrkg. von Alkali auf das Adrenalin — das Optimum dieser Rk. liegt bei  $p_H = 7,5-8,5$  — geht auch unter anaeroben Bedingungen eine Steigerung der Wirksamkeit voraus. Durch Kontakt mit Nucleoproteinen aus Bakterien verliert Adrenalin außer der blutdrucksteigernden (l. c.) gleichfalls die gefäß,erengende Wrkg., und zwar in weitgehendem Maße unabhängig von der Rk. des Mediums, auch bei Ausschluß von  $O_2$ ; auch hierbei geht der Wirksamkeitsabnahme eine Steigerung voraus. Diese Nucleoproteide, aber auch andere Eiweißstoffe, beschleunigen bei Ggw. von  $O_2$  die Oxydation des Adrenalins, gleichfalls unabhängig von der Rk. des Mediums; ihre verschiedenen Wrkgg. werden durch Kochen vermindert. Andererseits vermögen viele genuine Eiweißkörper — auch das Tuberkulin — die Wirksamkeit des Adrenalins auch nach längerem Kontakte, sowohl an Luft wie in  $H_2$ , zu erhöhen und zugleich deutliche Schutzwrgg. gegen die Zerstörung durch Hydroxylionen auszuüben. (Biochem. Ztschr. 102. 13—38. 28/2. 1920. [16/9. 1919.] Wien, Kinderklinik u. Lab. f. physikal.-chem. Biol. d. Univ.)

SPIEGEL.

**Karl Ullmann**, *Acetum veratri gegen Pediculosis capitis*. Statt des Acetum sabadillae wurde Acetum veratri [durch Marceration von Rhizoma veratri albi (weiße Nießwurzel) mit Essig] angewandt. Zum Abtöten des Ungeziefers genügt ein einmaliges Durchfeuchten der Haare mit nachfolgendem Verband, einem Tuch, das bis zum Morgen getragen wird. Die Behandlung war erfolgreich. Das Präparat soll stets nur klar und nicht durch längeres Stehen zersetzt oder getrübt angewendet werden. (Wien. med. Wchschr. 70. 167—68. 10/1.)

JOACHIMOGLU.

**Paul Goldberger**, *Unsere Erfahrungen mit Choleral*. Günstige therapeutische Resultate. (Wien. med. Wchschr. 70. 253—54. 31/1.)

JOACHIMOGLU.

**C. A. Mills**, *Cocainvergiftung beim Kaninchen*. Bei subcutaner Injektion von Cocainhydrochlorid an Kaninchen in Dosen von 10—18 mg pro Kilogramm Körpergewicht konnte eine cumulative Wrkg. des Giftes nicht nachgewiesen werden. Nur wenn die Intervalle zwischen den einzelnen Injektionen weniger als eine

Stunde betrogen, waren Vergiftungssymptome nachweisbar. Das Gift wird demnach schnell zerstört oder ausgeschieden. Bei Applikation von *Adrenalin* 1:1000 in den Konjunktivalsack wird eine Mydriasis beobachtet, die 1—1½ Stdn. dauert. Bei einem Kaninchen, das 10 mg Cocain pro Kilogramm Körpergewicht bekommen hatte, dauerte die Mydriasis 13 Stdn. Bei wiederholter Injektion von 35 mg Cocain pro Kilogramm Körpergewicht war die verstärkte Adrenalinwrkg. für das Auge noch 25 Stdn. nachher nachweisbar. Die sympathischen Nervenendigungen in der Iris werden durch Cocain empfindlicher gemacht. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 355—58. Dez. [6/10.] 1919. Univ. of Chicago and Univ. of Cincinnati.)

JOACHIMOGLU.

### 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Harold Ward Dudley, *Einige Beobachtungen über die wirksamen Bestandteile der Hypophyse*. Es wird eine Methode beschrieben, um aus dem Hinterlappen der Hypophyse die wirksamen Bestandteile in krystallinischer Form zu gewinnen. Die getrocknete und gepulverte Drüse wird mit Wasser bei saurer Rk. behandelt, die Lsg. mit kolloidalem Ferrihydroxyd gefällt und das Filtrat mit Butylalkohol extrahiert. Dieser Extrakt hinterläßt ein krystallinisches Prod., das alle die den Uterus erregenden Substanzen enthält; zusammen mit einem Stoff, der den Blutdruck beeinflußt. Die den Uterus erregenden Substanzen und das Histamin sind nicht identisch, wie ABEL u. KUBOTA behauptet haben. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 13. 243; C. 1919. III. 763.) Die den Uterus beeinflussende Hypophysensubstanz ist durch Butylalkohol aus wss. Lsg. bei saurer Rk. zu extrahieren. Sie wird durch NaOH oder Trypsin zerstört und ist unl. in h. Chlf. Histamin dagegen ist aus wss. Lsg. durch Butylalkohol nur sehr langsam zu extrahieren. NaOH und Trypsin beeinflussen das Histamin nicht. Hystamin ist l. in h. Chlf. Die wirksame Hypophysensubstanz und das Histamin verhalten sich nur insofern ähnlich, als sie durch Butylalkohol bei alkal. Rk. leicht zu extrahieren sind. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 295—312. Dez. [14/2.] 1919. London, Med. Research.)

JOACHIMOGLU.

H. v. Euler und E. Borgenstam, *Zur Kenntnis der Katalasewirkung der Erythrocyten*. Die früher bei Hefezellen unter Einfluß von Protoplasmagiften beobachtete Aktivierung (vgl. EULER u. LAURIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 106. 312; C. 1919. III. 722) fand sich auch bei roten Blutkörpern des Pferdes durch solche Gifte nur ein wenig, dagegen durch Erwärmen auf ca. 57° um rund 170%. Danach ist die Wrkg. der Katalase in den Erythrocyten stark abhängig vom Zustande des Enzyms, und gestattet die Spaltung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht ohne weiteres Schlüsse auf den Katalasegehalt. (Biochem. Ztschr. 102. 124—30. 28/2. 1920. [11/11. 1919.] Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.)

SPIEGEL.

W. J. B. Heinkeamp, *Die Wirkung des Adrenalins auf das Herz*. II. *Die Beeinflussung der Adrenalinwirkung durch Morphin*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 17; C. 1920. I. 20) hat Vf. an Hunden die Wrkg. des Adrenalins vor und nach der Applikation von Morphin untersucht. Adrenalin hat eine direkte zentrale Wrkg. und wirkt in dieser Beziehung in gleichem Sinne wie Morphin. Morphin macht das Vaguszentrum empfindlich. Die verstärkte Adrenalinwrkg. nach Morphinapplikation ist auf die Sensibilisierung des Vaguszentrums und auf den Synergismus zwischen Adrenalin und Morphin zurückzuführen. Die Blutdrucksteigerung spielt eine geringe Rolle bei der Hemmung der Herzaktion. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 327—41. Dez. [27/9.] 1919. Chicago, Univ. of Illinois.)

JOACHIMOGLU.