

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 26.
(Wiss. Teil.)

30. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Manne Siegbahn, J. R. Rydberg. Nekrolog. Hervorgehoben wird die Bedeutung der RYDBERGSchen Konstanten für das BOHRsche Atommodell. (Physikal. Ztschr. 21. 113—14. 1/3. [14/1.]) BYK.

C. Runge, Woldemar Voigt. Nekrolog. Es wird nur der Lebensgang, nicht die wissenschaftlichen Arbeiten geschildert. (Physikal. Ztschr. 21. 81—82. 15/2. [9/1.]) BYK.

H. v. Sanden, Nomogramme für die Funktionen $1. \log p = -\frac{Q}{4,57 \cdot T} +$

$1,75 \log T + C$ und $2. \log p = -\frac{Q}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T - a \cdot T + 3,3$. Vf. be-

schreibt Anfertigung der von BILTZ und HÜTTIG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 111; C. 1920. I. 874) für die beiden NERNSTschen Gleichungen verwendeten Nomogramme. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 126—31. 23/12. [5/8.] 1919. Claus-thal i. H., Mathemat. Inst. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

Max Born, Das Atom. Behandelt werden Elektronen und Kerne, Aufbau des Atoms, die positive Elektrizität, die Ladung des Elektrons, die Größe der Elektronen und Kerne, RUTHERFORDs Kerntheorie, THOMSONs Atommodell, die Röntgenspektren, der Atombau, chemische Folgerungen speziell bzgl. der Elektrovalenz, die Quantentheorie der Atome nach BOHR, der Aufbau der Kerne. (Naturwissenschaften 8. 213—26. 19/3.) BYK.

B. Seeliger, Rutherfords neueste Arbeiten über den Atomkern. (Vgl. RUTHERFORD, Philos. Magazine [6] 37. 537; C. 1919. III. 481.) Bericht über die Arbeiten von RUTHERFORD. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 292—302. 30/3. 1920. [23/12. 1919.] Greifswald.) BYK.

A. Smekal, Spezielle Relativitätstheorie und Probleme des Atomkerns. Da Gemische von Isotopen im allgemeinen nicht zur Erklärung der mangelnden Ganz-zahligkeit der At.-Gew. dienen können, kommt zurzeit nur die Abhängigkeit der M. von der Energie als Erklärungsprinzip in Betracht. Nimmt man eine sehr kurz-wellige γ -Strahlung an, deren Wellenlänge sich schätzungsweise ermitteln läßt, so ist die Relativitätstheorie imstande, eine befriedigende Aufklärung über die Abweichung von der Ganzzahligkeit zu liefern. (Naturwissenschaften 8. 206—7. 1/3. 1920. [18/12. 1919.] Wien.) BYK.

G. Kirsch, Über die Beziehung zwischen Zerfallskonstante und Reichweite bei dem Bau der Atomkerne. Die Beziehung wird von dem Standpunkt aus gedeutet, daß die Atomkerne wesentlich aus He-Kernen und Elektronen bestehen. (Naturwissenschaften 8. 207. 12/3. 1920. [18/12. 1919.] Wien.) BYK.

Hawksworth Collins, Die Beziehungen der chemischen Elemente zueinander. Vf. hebt verschiedene Zahlenübereinstimmungen hervor, die sich hauptsächlich mit Atomgewicht und Maximalvalenz der einzelnen Elemente beschäftigen. Er fordert auf Grund davon einen bestimmten Zusammenhang zwischen M. und Valenz. (Chem. News 120. 169—70. 9/4.) BYK.

Wilhelm Biltz, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. X. Über die Temperaturabhängigkeit der Valenzzahl. III. (Forts. von Mitteilung VIII.: BILTZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 89. 141; C. 1915. I. 248. — Mitteilung IX.

vgl. BILTZ und HÜTTIG, *Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 109. 89; C. 1920. I. 874.) Um eine weitere systematische Übersicht über die *Affinität zwischen Elementen und Elementgruppen* in vergleichbaren Verbindungsreihen zu gewinnen, besonders zur Bestätigung der *Valenzisobarenregel*, sowie zur *Charakterisierung konstitutiv verschiedener Stoffe*, stellt Vf. das inzwischen über *Chloride, Oxyde, Hydrate, Sulfide, Ammoniakate* neu veröffentlichte Material zusammen. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 109. 132—44. 23/12. [5/8.] 1919. Clausthal i. H., Chem. Lab. d. Bergakad.) GROSCHUFF.

Karl Fehrle, *Über eine neue periodische Beziehung zwischen den Atomgewichten der gemischten Elemente.* (Vgl. *Physikal. Ztschr.* 19. 281; C. 1919. III. 743.) Vf. nimmt an, daß die Molekeln der Elemente aus Kugelschalen zusammengesetzt sind, auf deren Oberfläche die Atome — Vf. gebraucht das Wort in einem etwas anderen Sinne wie üblich — sich bewegen, und daß sie sich dadurch voneinander unterscheiden, daß jedes eine Kugelfläche mehr enthält als die das im periodischen System vorangehende Element. Es lassen sich auf diese Weise Zahlen für die Atomgewichte ableiten, die ungefähr den wirklichen entsprechen. Die verbleibenden Abweichungen werden durch Eigenschwingungen gedeutet. (*Physikal. Ztschr.* 21. 162—66. 15/3. 1920. [Juli 1919.] Freiburg i. B.) BYK.

Wilhelm Windisch und Walter Dietrich, *Über das Puffersystem primäres Phosphat—Bicarbonat—freie Kohlensäure an Stelle des Puffersystems primäres Phosphat—sekundäres Phosphat.* (*Biochem. Ztschr.* 102. 141—50. 28/2. 1920. [13/11. 1919.] — C. 1920. I. 782.) RAMMSTEDT.

Harry B. Weiser und Edmund B. Middleton, *Adsorption durch Niederschläge.* II. (Vgl. WEISER u. SHERRICK, *Journ. Physical Chem.* 23. 205; C. 1919. III. 408.) Da der erste Schritt bei der Fällung eines Kolloids durch einen Elektrolyten die Neutralisation der elektrischen Ladung durch Adsorption eines Ions von entgegengesetzter Ladung ist, so müssen bei dem Vorgange zwei adsorbierende Stoffe beteiligt sein, nämlich die elektrisch geladenen und die elektrisch neutralen Partikel. Die Menge eines gegebenen Elektrolyten, der durch ein gefälltes Kolloid mitgerissen wird, ist demnach bestimmt a) durch die Adsorption der elektrisch geladenen Teilchen während der Neutralisation, b) durch die Adsorption der elektrisch neutralen Teilchen während der Agglomeration und des Absetzens. Vernachlässigung dieses letzten Punktes hat zu der falschen Ansicht geführt, daß die Mengen der fallenden Ionen, die durch ein gefälltes Kolloid mitgerissen werden, äquivalent sind. Die Adsorption äquivalenter Mengen fallender Ionen neutralisiert eine bestimmte Kolloidmenge, vorausgesetzt, daß die stabilisierende Wirkung des Ions von gleichem Vorzeichen wie das Kolloid konstant gehalten wird. Die von den neutralen Teilchen adsorbierten Mengen ändern sich mit der Natur des adsorbierenden Mediums, der Natur des adsorbierten Ions und mit der Konz. des Ions in der Lsg. Die Best. der Adsorptionswerte bei der Fällungskonz. führt nicht zu vergleichbaren Werten. Die von FREUNDLICH gefundene Veränderlichkeit der Adsorptionswerte mit der Äquivalenz ist sowohl auf analytische Fehler wie auf die sich ändernde Konz. und Adsorbierbarkeit der Ionen zurückzuführen.

Es wurden die Fällungskonz. einiger Säuren und Salze und die Adsorptionswerte der Phosphat-, Citrat-, Tartrat-, Oxalat-, Sulfat-, Jodat- und Dichromationen gegen kolloidales Ferrioxhydrolyat nach PÉAN DE ST. GILES bestimmt. Die einwertigen Ionen werden so schwach adsorbiert, daß der gefällte Nd. schon beim Waschen wieder peptisiert wird. Die Mengen der adsorbierten Ionen sind nicht einmal annähernd äquivalent. Die Reihenfolge ist die oben gegebene, wobei das Phosphation am stärksten, das Dichromation am schwächsten adsorbiert wird. Die durch direkte Analyse bestimmte Reihenfolge ist eine andere. Neben der Valenz und der Adsorbierbarkeit der fallenden Ionen spielt bei Best. der Fällungswerte auch der Dissoziationsgrad eine Rolle, ferner die Hydrolyse gewisser Salze, die

stabilisierende Wrkg. der Ionen von gleichem Vorzeichen wie das Kolloid, die Beweglichkeit der Ionen, die Koagulationsgeschwindigkeit und die Art der Best. der kritischen Konz. Die Reihenfolge der Fällungswerte ist dieselbe für Säuren und ihre K-Salze, abgesehen davon, daß die ersteren in höherer Konz. fallen, weil das adsorbierte H-Ion das Kolloid stabilisiert. Zwischen Fällungswerten u. Ionisationskonstanten ist keine Beziehung vorhanden. Die Reihenfolge der Fällungswerte der K-Salze ist, mit dem kleinsten beginnend: Ferrocyanid, Ferricyanid, Dichromat, Tartrat, Sulfat, Oxalat, Chromat, Jodat, Bromat, Thiocyanat, Chlorid, Chlorat, Nitrat, Bromid, Jodid u. Formiat. Die Fällungswerte der Salze mehrbasischer Säuren liegen nicht dicht zusammen. Die Ionen höchster Valenz scheinen am leichtesten adsorbiert zu werden. Ausnahmen hiervon müssen auf den besonderen Charakter der Ionen zurückgeführt werden. (Journ. Physical Chem. 24. 30—73. Jan. 1920. Abt. f. Chemie d. RICEschen Inst., Houston, Texas.) J. MEYER.

Wilder D. Bancroft, *Gegenseitige Einwirkung von Solen*. Wenn positiv geladene Gelatine mit einem negativ geladenen Sol oder umgekehrt zusammengebracht wird, so tritt über ein gewisses Konzentrationsgebiet Fällung ein. Wenn zwei in W. peptisierte Sole gemischt werden, so vermag die gegenseitige Adsorption die Adsorption des W. so zu vermindern, daß Fällung eintreten muß. Gegenseitige Adsorption kann auch bei gleichen Ladungszeichen eintreten. (Journ. Physical Chem. 24. 21—29. Jan. CORNELLS Univ.) J. MEYER.

Sven Odén, *Die automatisch registrierende Sedimentiervorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloidchemische Probleme*. Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird gemessen durch kontinuierliches Wägen der auf eine hängende Platte niederfallenden Teilchen. Nach beendigtem Vers. wird durch Auszählen der Teilchenzahl im Ultramikroskop der mittlere Äquivalentradius des Sediments annähernd berechnet. Verss. mit einer durch Gelatine geschützten AgBr-Emulsion lassen einen wesentlichen Einfluß der beim Sedimentieren oft eintretenden (reversiblen) Aggregationen der Teilchen erkennen. (Kolloid-Ztschr. 26. 100—21. März. [18/7. 1919.] Upsala.) LIESEGANG.

Wa. Ostwald, *Zur Frage der Unterscheidung molekularer und kolloider Lösungen*. Molekulare Lsgg. zeigen Gefrierpunktserniedrigung, kolloidale nicht. Letztere müssen ein vollständig gleichmäßig zusammengesetztes Eis ergeben. Durch Gefrieren und Unters. der Zus. des entstandenen Blocks muß man entscheiden können, ob es sich um eine molekulare oder kolloidale Lsg. handelte. — Zur Unters. der Seigerungserscheinungen hat dies OSANN (Lehrb. d. Eisenhüttenk. 1. 528. 1915) schon benutzt. Aus seinen Bildern ist zu erkennen, daß S und C in Fe mindestens zum Teil kolloid, Mn und P in Fe mindestens zum Teil molekular gel. sind. (Kolloid-Ztschr. 26. 138—40. März. [2/12. 1919.] Großbothen.) LIESEGANG.

G. Szivessy, *Stand der experimentellen Forschung über die optischen Wirkungen des elektrischen Feldes (mit Ausschluß der Starkeffektes)*. Der Bericht umfaßt elektrische Doppelbrechung, Theorien der elektrischen Doppelbrechung, die KERESche Konstante bei festen Körpern, bei Fl. und Gasen, sowie ihre Messung, Abhängigkeit der KERESchen Konstante von der Temp. und der chemischen Beschaffenheit, die Dispersion der KERESchen Konstante, die Trägheit der elektrischen Doppelbrechung, die absol. Verzögerungen, den elektro-optischen Dichroismus. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 241—83. 30/3. 1920. [5/6. 1919.] Münster i. W., Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Eric K. Rideal, *Überpotential und katalytische Wirksamkeit*. Bei dem Freiwerden von Wasserstoffgas an einer Elektrodenoberfläche, von Sauerstoff an Anoden, bei der Abscheidung von Metallen u. Metallhydroxyden an Elektrodenoberflächen usw. tritt stets ein „Überpotential“ (gegenüber dem sich aus den Beziehungen der freien Energie ergebenden Potential) auf. Vf. zeigt, daß das Überpotential ein

Maß für die zur „Desorption“ des H von einer Metalloberfläche erforderliche Energie ist. Metalle mit niedriger latenter Desorptionswärme sind katalytisch wirksam, wobei die Wirksamkeit mit abnehmendem Überpotential wächst. Metalle mit Überpotentialen oberhalb 0,455 Volt sind katalytisch unwirksam; kein Metall kann eine 1,80 Volt übersteigende Überspannung besitzen. Die berechneten Werte der katalytischen Wirksamkeit der Metalle stehen im Einklang mit SABATIERS qualitativen Beobachtungen. Für den Mechanismus des Desorptionsvorganges wird vom Vf. eine auf die Strahlungshypothese gegründete Erklärung vorgeschlagen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 94—105. Jan. 1920. [13/11. 1919.] Urbana, Ill. Univ. Departm. of Phys. Chem.)

BUGGE.

C. H. Bailey, *Eine einfache Wasserstoffelektrode*. Vf. beschreibt Bau u. Handhabung einer einfachen Wasserstoffelektrode mit kurzem Abstand zwischen platinierter Elektrode u. Kontakt mit der KCl-Lsg. Die Elektrode ist besonders geeignet für die Best. der H-Ionenkonz. von wss. Auszügen von Nahrungsmitteln (z. B. Weizenmehl), kommt rasch ins Gleichgewicht und ist leicht zu reinigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 45—48. Jan. 1920. [25/9. 1919.] St. Paul, Minnesota. Agric. Exper. Stat.)

BUGGE.

M. J. Huizinga, *Die Gleichrichterwirkung von Krystalldetektoren*. (Physikal. Ztschr. 21. 91—97. — C. 1919. III. 457.)

BYK.

Charles A. Kraus, *Die Form der Leitvermögensfunktion bei verdünnten Lösungen*. WASHBURN hat (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 122; C. 1918. I. 1118, vgl. ferner WEILAND, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 131; C. 1918. I. 1114) im Anschluß an Ausführungen von KRAUS u. BEAY, nach denen das Massenwirkungsgesetz nur angenäherte Gültigkeit besitzt (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1315; C. 1913. II. 2078) ein Verf. zur Extrapolierung von A_0 ausgearbeitet und dabei die Annahme gemacht, daß bei großen Verdünnungen die Funktion $C A^2/A_0 (A_0 - A)$ sich asymptotisch zu einer der C-Achse parallelen Linie einem Grenzwert nähert. Vf. erörtert die Berechtigung dieser Annahme und der daran geknüpften Schlußfolgerungen, wobei er zu einem ablehnenden Ergebnis kommt. Das Massenwirkungsgesetz stellt nicht unbedingt für wss. Lsgg. starker Elektrolyte einen Grenzfall der Leitvermögensfunktion dar. Es ist ein idealer Ausdruck, der niemals Anspruch auf absolute Genauigkeit machen kann, ein Grenzfall, dem man sich je nach der Natur des Lösungsmittels und des Elektrolyten, sowie bei gegebenem Lösungsmittel und Elektrolyten je nach der Temp. mehr oder weniger ausgesprochen nähert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1—18. Jan. 1920. [22/7. 1919.] Worcester, Mass. CLARK-Univ.)

BUGGE.

Gustaf Arvidsson, *Eine Untersuchung über die Ampèreschen Molekularströme nach der Methode von A. Einstein und W. J. de Haas*. (Vgl. E. BECK, Ann. der Physik [4] 60. 109; C. 1919. III. 942.) Die Versuchsanordnung des Vfs. war die ursprüngliche von EINSTEIN und DE HAAS. Die Resultate stimmen mit denen von BECK und nicht mit denen von EINSTEIN und DE HAAS überein. Das Verhältnis Ladung zur Masse des Elektrons fällt doppelt so groß aus wie nach EINSTEIN und DE HAAS und also auch doppelt so groß aus wie der theoretische Wert. Nach dem Vf. liegt in dem Werte der Sättigungsmagnetisierung noch eine große Unsicherheit. (Physikal. Ztschr. 21. 88—91. 15/2. 1920. [Oktober 1919.] Upsala, Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

A. D. Fokker, *Über den Beitrag, den die Polarisations- und Magnetisierungselektronen zum elektrischen Strom liefern*. Die für die Elektronentheorie der Materie wichtige Frage wird als ein Variationsproblem behandelt. Das Relativitätstheorem wird bei der Ableitung nicht benutzt, aber die erhaltenen Gleichungen entsprechen trotzdem der Bedingung der Kovarianz im Sinne der Relativitätstheorie. (Philos. Magazine [6] 39. 404—15. April. Leiden.)

BYK.

Hans Th. Wolff, *Betrachtungen über den radioaktiven Zerfall des Atomkernes.* (Vgl. F. A. LINDEMANN, Philos. Magazine [6] 30. 560; C. 1915. II. 1277.) Der einfache Zusammenhang zwischen der Zerfallskonstante einer radioaktiven Substanz und der Geschwindigkeit, mit welcher die α -Partikeln zur Beobachtung gelangen, ist am leichtesten zu verstehen, wenn man letzteren im Atomkern die gleiche Umlaufgeschwindigkeit zuschreibt. (Physikal. Ztschr. 21. 175—78. 1/4. 1920. [Okt. 1919.] Dresden.) BYK.

Heinrich Rausch von Traubenberg, *Über das Eindringen von Kanalstrahlen in feste Körper.* Beobachtungen über das Eindringen der Kanalstrahlen, den Durchgang der Kanalstrahlen durch feste Körper, die Reflexion von Kanalstrahlen an festen Körpern, die Emission von Elektronen beim Anprall von Kanalstrahlen auf feste Körper, sowie Sekundärstrahlen. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 283—92. 30/3. 1920. [9/12. 1919].) BYK.

J. E. Lilienfeld, *Entgegnung auf Herrn E. Wagners „Bericht über das kontinuierliche Röntgenspektrum.* (Vgl. WAGNER, Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 190; C. 1920. I. 354.) Antikritik, die sich auf die homogene Strahlung, die Ionisationsmessung, Verss. bei gleicher Spannung u. verschiedener Strombelastung der Röhre erstreckt. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 303—11. 30/3. [1/1.] Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

A. Korn, *Eine mechanische Theorie der Serienspektren.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 20. 491; C. 1920. I. 60.) Vf. gibt eine mechanische Erklärung des die Spektralthorie beherrschenden Wechselwirkungsgesetzes. (Physikal. Ztschr. 21. 97—100. 15/2. 1920. [6/10. 1919].) BYK.

Wilhelm Traub, *Die Dispersion der Luft im ultravioletten Spektrum.* Die Bestst. wurden nach der JAMINSchen Interferenzmethode mit Flußspatoptik ausgeführt. Als Ausgangspunkt wurde die grüne Hg-Linie gewählt, für die $(n-1) \cdot 10^7 = 2932,74$ gefunden wurde. Vf. hält die vierte Stelle für gesichert. Die Dispersion der Luft wurde bis zu 1854 Angströmeinheiten hinab untersucht. Die Beobachtungen lassen sich durch die Dispersionsformel:

$$\frac{5\,517\,160 \cdot 10^{-8}}{190,5534 - 10^{-8} \lambda^{-1}} + \frac{45\,803 \cdot 10^{-8}}{43,8193 - 10^{-8} \lambda^{-2}}$$

darstellen, der zwei Eigenwellenlängen von Elektronengattungen entsprechen. Die erste von 1511 Angström wird dem O_2 zugeschrieben. (Ann. der Physik [4] 61. 533—48. 16/3. 1920. [9/9. 1919.] Tübingen, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Otto Meissner, *Colorimetrische Untersuchungen. V.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 20. 443; C. 1920. I. 60.). Bei vorgenommenen Filterprüfungen ergab sich das Minimum der Helligkeit bei der Betrachtung durch das am besten passende Sperrfilter, das Maximum durch das geeignetste Durchlaßfilter. Die Reinheit der Farben im 24-teiligen Farbenkreis der OSTWALDSchen Farbenfübel wurde untersucht. Proben von Tuchen bestätigten den Eindruck, daß die sogen. dunkelklaren Farben einen besonders schönen gesättigten Eindruck machen. (Physikal. Ztschr. 21. 159 bis 162. 15/3. 1920. [18/8. 1919.] Potsdam.) BYK.

Hermann Senftleben und Elisabeth Benedict, *Über die Auffassung leuchtender Kohlenstoffflammen als trübe Medien.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 144; C. 1919. III. 147.) Nach den experimentellen und theoretischen Ergebnissen der früheren Arbeit ist das Verhalten der Flammen dem eines kolloidalen Mediums analog. Wie bei einem solchen sind auch die optischen Eigenschaften der Flamme durch die Beugung des Lichts an den fein verteilten Teilchen bedingt. (Kolloid-Ztschr. 26. 97—100. März 1920. [Nov. 1919.] Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Fredrick G. Keyes, *Über die Aufstellung der absoluten Temperaturskala.* Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 589; C. 1919. III. 915) folgende Zustands-

gleichung abgeleitet: $p = RT/(v - \delta) - A/(v - l)^2$, in der p den Druck, v das Vol. und T die Temp. in der absoluten Skala bedeuten. Die Konstante δ ist für atmosphärischen N eine Funktion des Vol. Die gute Übereinstimmung der berechneten Drucke mit den experimentell von AMAGAT für atmosphärischen N zwischen 0 u. 200° gefundenen Drucken bis hinauf zu 1000 Atmosphären legte es nahe, die Anwendung der Gleichung für atmosphärischen N auf die Aufstellung der absol. Temperaturskala zu untersuchen. Die Differenz zwischen den nach der Gleichung berechneten und den von AMAGAT beobachteten Drucken liegt stets unterhalb der Versuchsfehler; bei konstantem Vol. ist der Druck eine lineare Funktion der Temp. Aus der ziemlich genau linearen Form der Kurven bei verhältnismäßig hohen Drucken läßt sich schließen, daß bei den bei Messungen mit dem Gasthermometer angewandten niedrigen Drucken die Zunahme des Druckes mit der Temp. sehr genau linear sein muß. Für das Gasthermometer mit konstantem Vol. ergibt sich also, daß die Ablesungen unmittelbar in absolutem Temperaturmaß erfolgen und deshalb keine Korrektur erfordern. Für N-Thermometer mit konstantem Druck ist die Korrekturengleichung:

$$t_a - t = 5,74 \times 10^{-3} t - 3,31 \cdot 10^{-3} (2 + \epsilon t) t / (1 + \epsilon t).$$

Hierin ist der Druck 1000 Atmosphären, t_a die Ablesung in absol. Skala, t die der Gasskala, $\epsilon = 0,00366$. Der mittlere Wert für ϵ^a_p ist für N zwischen 0 und 100° gleich $\epsilon + 1,098 \times 10^{-8} p - 4,24 \times 10^{-14} p^2$ (Druck in mm). Die Gleichung für den Koeffizienten für das N-Thermometer mit konstantem Vol. ergibt sich zwanglos aus der Zustandsgleichung für N zu

$$\epsilon^a_v = 0,0036612 + 1,0207 \times 10^{-8} p_0,$$

(p_0 in mm gemessen). Tabellarisch werden die für den Nullpunkt der absol. Skala für verschiedene Ausdehnungskoeffizienten berechneten Werte mitgeteilt; das Mittel ist 273,137°. Der mittlere korrigierte Kp. des Schwefels ist für das Gasthermometer mit konstantem Druck in absol. Maß 444,54, während der Mittelwert für das Thermometer mit konstantem Vol. 444,52 beträgt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 54—59. Jan. 1920. [29/9. 1919.] Cambridge, Mass. Inst. of Technol.)

BUGGE.

Edward W. Washburn und John W. Read, *Berichtigung zu der Arbeit: Die Gesetze „konzentrierter“ Lösungen. VI. Das allgemeine Siedepunktsgesetz.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 729; C. 1919. III. 908.) Einige Zahlen werden berichtigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 106. Jan.)

BUGGE.

A. L. Bernoulli, *Bildungswärmen berechnet aus der Wellenlänge von Absorptionsstreifen.* Es soll aus den Wellenlängen je eines Absorptionsstreifens einer chemischen Verb. und ihrer Komponenten die Bildungswärme dieser Verb. berechnet werden. Unter der Annahme, daß jedes Atom eines reagierenden Elements von so viel Elektronen umkreist wird, als dessen Valenz in der zu bildenden Verb. entspricht, wird für die Gesamtenergie U dieser Valenzelektronen im Mol. eines Stoffes vom Mole-

kulargewichte M die Gleichung $U = N \cdot 2e\varphi H \sqrt{\frac{M}{n \cdot m}} \cdot \nu$ abgeleitet, wo N die AVOGADROSCHE Konstante $6,175 \cdot 10^{23}$, n die Anzahl der Elektronen von der Ladung e und der Masse m , H das atomare Magnetfeld, ν die Umlaufszahl pro Sekunde der Elektronen und die mit ihr identische Schwingungszahl des ausgesandten Lichts, u. $\varphi = nf$ das Prod. aus Elektronenzahl n u. der Bahnfläche f in qcm ist, welche der Radius Vector eines Elektrons bei jedem Umlauf beschreibt. φH , die universelle Kraftlinienzahl, ist vom Vf. zu $\mu = 2,231 \cdot 10^{-7}$ ermittelt worden. Für C, O und CO₂ berechnen sich die Elektronenenergien $U_1 = +2eN\mu \sqrt{\frac{C}{4m}} \cdot \nu_1$, $U_2 = -4eN\mu \sqrt{\frac{O}{2m}} \cdot \nu_2$ und $U = +2eN\mu \sqrt{\frac{CO_2}{8m}} \cdot \nu'$. Die

Vorzeichen beziehen sich auf die elektrostatischen Ladungen. Es muß nun sein die Bildungswärme des CO_2 , $Q = (U_1 + U_2) - U'$. Setzt man für die Konstanten die betreffenden Werte ein, rechnet auf Kilogrammcaldorien um und berücksichtigt die LINDEMANNsche Beziehung zwischen der ultraroten Eigenfrequenz und dem F. in absol. Zählung, so ergibt sich allgemein:

$$Q = 0,01128 \left[\left(\sqrt{\frac{T_1}{\alpha v_1^{2/2}}} - \sqrt{\frac{T_2}{\beta v_2^{2/2}}} \right) - \sqrt{\frac{T'}{(\alpha + \beta - \delta) v'^{1/2}}} \right],$$

wo α und β die Anzahl der Valenzen der beiden reagierenden Atome, δ die Anzahl der Atome des zweiten Stoffs, T die FF. und v die Atom- und Molekulare volumina sind. Für festes CO_2 ergibt sich hieraus die Bildungswärme 108,3 Cal., während 106,0 gefunden wurde. In mehreren Tabellen werden die Bildungswärmen der Alkalihalogenide und des Quarzes, einiger Oxyde und Sulfide mehrwertiger Elemente, sowie einiger Schwermetallhalogenide berechnet u. mit den experimentell gefundenen verglichen. In einzelnen Fällen treten erhebliche Abweichungen auf. (Helv. chim. Acta 2. 720—28. 1/12. [1/11.] 1919. Physikal.-chem. Anstalt d. Univ. Basel.)

J. MEYER.

Allen Edwin Stearn und G. McP. Smith, *Eine Untersuchung der Verdünnungswärmen gewisser wässriger Salzlösungen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 32; folg. Ref.) Vff. haben die reversible molare Verdünnungswärme folgender Salze u. Salzgemische bestimmt: NaCl , KCl , SrCl_2 , Gemische von $\text{NaCl} : \text{KCl}$, $\text{NaCl} : \frac{1}{2} \text{SrCl}_2$, $\text{KCl} : \frac{1}{2} \text{SrCl}_2$, $\text{KCl} : \text{SrCl}_2$, (bei verschiedenen Konz. zwischen 3,2-n. und 0,2-n.). Die Verdünnungswärme ist für NaCl u. KCl negativ. Im Lichte der Gleichung:

$L_D = RT \frac{d \ln p/p_0}{dT}$, worin L_D die molare Verdünnungswärme, p der Dampfdruck der Lsg., und p_0 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei derselben Temp. ist, bedeutet dies, daß der Ionisationsgrad mit wachsender Temp. zunimmt. Dies steht im Gegensatz zu experimentellen Ergebnissen von NOYES (Carnegie Inst. Publications 63. 339). Vff. nehmen an, daß mit steigender Verdünnung die in der Lsg. vorhandenen Komplexe unter Aufnahme von Wärme zerfallen. Die Verdünnungswärmen für Lsgg. von Salzgemischen lassen kein additives Verhalten gegenüber den Wärmeeffekten der einzelnen Komponenten bei äquivalenten Konz. erkennen. Alle beobachteten Erscheinungen können unter Zugrundelegung der WERNERSchen Theorie der Verb. höherer Ordnung erklärt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 18—32. Jan. 1920. [5/8. 1919.] Urbana, Ill. Univ.) BUGGE.

G. McP. Smith, Allen E. Stearn und R. F. Schneider, *Eine Untersuchung der Verdünnungswärmen von Lösungen von Bariumchlorid und Bariumnatriumchloridgemisch*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 18; vorst. Ref.) Die reversible molare Verdünnungswärme wurde für 3,2-, 2,8- und 1,6-n. Lsgg. von BaCl_2 , und für 3,2-, 1,6- und 0,4-n. Lsgg. des Salzgemisches $\text{NaCl} : \frac{1}{2} \text{BaCl}_2$ bestimmt. Die Verdünnungswärmen des Salzgemisches setzen sich nicht additiv aus den Wärmeeffekten der Einzelbestandteile bei äquivalenten Konz. zusammen. BaCl_2 verhält sich in dieser Hinsicht ähnlich wie SrCl_2 . Diese Beobachtungen lassen sich ebenso wie die an Sr-Salzgemischen auf Grund der B. von Verb. höherer Ordnung erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 32—36. Januar 1920. [5/8. 1919.] Urbana, Ill.) BUGGE.

B. Anorganische Chemie.

Arthur Rosenheim, *Einige Nomenklaturfragen der anorganischen Chemie. Zu dem gleichnamigen Aufsatz von A. Stock*. (Ztschr. f. angew. Ch. 32. 373; C. 1920. I. 239.) Im Zusammenhang mit der bestehenden gesamten Nomenklatur anorganischer Verb. sind gegen den Vorschlag von STOCK (l. c.), die Einfügung der Wertigkeit in die Formeln, so einfach der Vorschlag auch zunächst erscheint, doch sehr

schwere Bedenken vorzubringen, die näher begründet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 79; nachf. Ref.) (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 78—79. 2/4. [13/2.] Berlin.) RÜHLE.

Alfred Stock, *Bemerkungen zum vorstehenden Aufsatz über Nomenklaturfragen der anorganischen Chemie*. Vf. findet die Bedenken ROSENHEIMS (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 78; vorst. Ref.) nicht so schwerwiegend, daß sie die Einbürgerung der empfohlenen Wertigkeitsbezeichnung hindern sollten, die ganz wohl unabhängig von einer Neuregelung der anorganisch-chemischen Nomenklatur geschehen kann. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 79—80. 2/4. Berlin-Dahlem.) RÜHLE.

E. B. R. Prideaux und **R. M. Caven**, *Die Verdampfung konzentrierter und gesättigter Lösungen von Ammoniumnitrat, Dampfdrucke, Lösungswärmen und Hydrolyse*. Die Dampfdrucke stehen in Beziehung zu der Schnelligkeit, mit der die Verdampfung erfolgt, und lassen angenähert die zum Verdampfen erforderliche Wärme berechnen. Vf. erörtert die Best. des Dampfdrucks in diesem Sonderfalle mit dem Tensimeter von JOHNSTON (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 330; C. 1908. II. 17) und seine Änderungen mit der Temp. und Konz. der Lsgg. Ebenso wird die Best. der latenten Verdampfungswärmen und deren Änderungen mit Temp. und Konz. der Lsgg. besprochen. Die Hydrolyse des $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$ in wss. Lsg. beim Eindampfen in säurebeständigem Gefäße ist sehr gering, und der Verlust nicht wahrnehmbar. Ein beträchtlicher Verlust tritt dagegen ein, wenn das Eindampfen in eisernem Gefäß geschieht, unter gleichzeitiger Korrosion des Fe durch die freie HNO_3 und Verunreinigung des rückständigen Salzes. In Gefäßen aus Al wird wegen der Beständigkeit des Al gegen HNO_3 ein Verlust von NH_3 fast völlig vermieden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38. T. 353—55. 15/9. 1919. Nottingham, University College, u. Darlington, Technical College.) RÜHLE.

Alexander Smith, **Herbert Eastlack** und **George Scatchard**, *Die Umwandlung von trockenem Ammoniumchlorid*. Verss. mit Ammoniumchlorid, das 45 Tage bei 155—165° oder 3 Jahre bei Zimmertemp. mit P_2O_5 in hohem Vakuum getrocknet war, zeigten, daß die mit gewöhnlichem NH_4Cl bei 184,5° erfolgende Umwandlung in eine andere krystalline Form bei derselben Temp. mit dem getrockneten Salz vor sich geht. Bei den thermischen Messungen des Übergangspunktes im Vakuum können sich Unklarheiten aus den größeren thermischen Effekten der Dest. ergeben. Die WEGSCHEIDERSCHEN Erklärungsverss. für die anormale Dampfichte des getrockneten NH_4Cl , wonach die Umwandlung in Abwesenheit von W. nicht erfolgen kann, sind unhaltbar (vgl. R. ABEGB, Ztschr. f. physik. Ch. 62. 607; C. 1908. II. 485). (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1961—69. Dez. [28/8.] 1919. New York, N. Y. Columbia Univ., Chem. Lab.) BUGGE.

A. Landé, *Störungstheorie des Heliumatoms*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 20. 228; C. 1919. III. 477). Die exakte Störungstheorie im astronomischen Sinn und Quantelung für das He-Atom wird ausgeführt. Die früheren Überschlagsrechnungen werden dabei teils bestätigt, teils berichtigt. Der Fortschritt besteht in der konsequenten Berücksichtigung der Bahnstörungen und in einer neuen Quantelung der Bahnneigungen, welche nur zwei Seriensysteme (He_I und He_{II}) zuläßt. (Physikal. Ztschr. 21. 114—22. 1/3. 1920. [17/8. 1919].) BYK.

Gerad L. Wendt, *Die Ozonform des Wasserstoffs*. W. DUANE u. G. L. WENDT konnten zeigen (Physical Review 10. 116), daß H_2 unter der Einw. von α -Strahlen aktiv wird, und daß er dabei sein Volumen vermindert. Der aktive H_2 greift Schwefel unter B. von H_2S an. KMnO_4 -Lsg. wird durch ihn unter Abscheidung von MnO_2 reduziert. HMnO_4 liefert ein farbloses Mn-Salz. As_2O_3 liefert AsH_3 ; P gibt PH_3 . Hg scheint ein gelbes Hydrid zu bilden, das beim Erhitzen zerfällt. Die aktive H-Form ist instabil und reagiert nur 3—5 Min. nach der Entstehung. Leitet man aktiven H_2 durch eine Röhre, die mit fl. Luft gekühlt ist, so ist der

austretende H_2 inaktiv. Die aktive H-Form muß ein höheres Mol.-Gew. als H_2 haben, da sie sich daraus unter Kontraktion bildet. Die Unterss. von LANGMUIR (Amer. Chem. Journ. 37. 417; C. 1915. I. 1250) u. von DEMPSTER (Philos. Magazine [6] 31. 428; C. 1916. II. 84) unterstützen diese Annahme. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 518—21. Nov. [22/9.] 1919. Univ. Chicago.) J. MEYER.

Jean Sterba-Boehm, *Beitrag zur Kenntnis des Scandiums. (II.)* (1. Mitt. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 20. 289; C. 1914. II. 337.) *Scandiumfluorid*, ScF_3 , konnte weder nach dem Verf. von CROOKES, noch durch Fällung von Scandiumformiat mit NH_4F u. HCl rein erhalten werden, da die Eigenschaften des gefüllten Prod. ein Auswaschen nicht erlauben. Löst man jedoch äußerst fein verteiltes Scandiumoxyd, wie es durch Calcination von Scandiumoxalat im O-Strom bei möglichst niedriger Temp. erhalten wird, oder Scandiumhydroxyd in 40%ig. HF, so erhält man eine Lsg., aus der Sc erst durch einen großen Überschuß NH_3 , unvollständig gefällt wird. Eine Isolierung der zweifellos darin enthaltenen *Scandiumfluorwasserstoffsäure* gelang nicht. Beim Eindunsten der gesättigten Lsg. bei gewöhnlicher Temp. im Luftstrom scheidet sich HF-haltiges ScF_3 ab, das bei 150 bis 180° reines ScF_3 liefert. Durch Erhitzen von Scandiumammoniumfluoriden läßt sich das Fluorid nicht erhalten, da es sich bei der Temp. der NH_3 -Abgabe bereits teilweise in Oxyd verwandelt. Swl. in W., verd. HCl und HNO_3 , etwas leichter in h. konz. HCl und HNO_3 , langsam, aber beträchtlich l. in HF. Zll. in Alkali-carbonaten, namentlich $(NH_4)_2CO_3$, daraus durch Säuren wieder fällbar; ll. in Fluoridlsgg.; aus einer Lsg. in konz. AgF -Lsg. wurden geringe Mengen all. Krystalle erhalten, die vermutlich Scandiumsilberfluorid sind. Beim Schmelzen von ScF_3 mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten hinterbleibt F-freies, äußerst fein verteiltes Oxyd. — $(NH_4)_3ScF_6$ ist entgegen den Angaben von R. J. MEYER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 86. 257; C. 1914. I. 1872) in Lsg. nur in Ggw. von NH_4F beständig. In einer Lsg. des reinen Doppelfluorids in W. bildet sich in der Wärme oder nach einigen Tagen beim Stehen ein mikrokristallinischer Nd. von NH_4ScF_4 , der stark sauer reagiert und bei längerer Berührung mit W. in ScF_3 übergeht. Aus einer kalt gesättigten, mit 1,5% NH_4F versetzten Lsg. von $(NH_4)_3ScF_6$ kristallisiert neben wenig NH_4ScF_4 ($(NH_4)_2ScF_5$), das in reinem Zustande durch kurzes Schütteln einer Lsg. von 1,75 g NH_4F in 100 cem W. mit 5,5 g $(NH_4)_3ScF_6$ erhalten werden kann. Tetragonale Krystalle, in W. erheblich weniger l. als NH_4ScF_4 , die Lsgg. werden bei Zimmertemp. rasch milchig. Höhere Fluoride als $(NH_4)_3ScF_6$ konnten nicht dargestellt werden. Die Koordinationszahl von Sc ist daher 6. Die Eigenschaften der Scandiumfluoride bestätigen die Voraussage von MENDELEJEV, daß Sc den Übergang von Ca zu Ti bilden würde. Die Analyse der untersuchten Verbb. gab erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten befriedigende Resultate. Scandium wurde durch Glühen bestimmt, anfangs über sehr kleiner Flamme, da anderenfalls ein Teil des Fluorids unzers. bleibt. Zur NH_3 -Best. wurden die fein gepulverten Substanzen mit W. über Nacht stehen gelassen und in Ggw. von capillaren Glasstäbchen mit Kalilauge destilliert. F wurde nach Abscheidung von Sc mit KOH als CaF_2 bestimmt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 185—95. 20/2. 1920. [7/11. 1919.] Prag, Chem.-pharmaz. Inst. der tschech. Univ.) RICHTER.

Ed. Chauvenet, *Über einige Verbindungen des Zirkoniums und über die Hydrolyse seiner Salze*. Zusammenfassung von Arbeiten, über die schon früher referiert worden ist. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 821. 1234. 158. 128. 164. 630. 727. 816. 864. 946. 165. 25. 166. 781. 821. 167. 24. 126; Ann. de Chimie [8] 28. 536; C. 1912. I. 1689. II. 17. 1913. I. 1859. 1914. I. 856. 1917. II. 151. 152. 450. 672. 1918. II. 514. 515. 1919. I. 78.) Nachzutragen ist folgendes. *Zirkoniumnitrid* (mit Bruère). Bei 195° liefern alle Ammoniakadditionsverbb. des Zirkoniumchlorids die Verb. mit $4NH_3$; diese geht bei 225° bis 250° unter Verlust von HCl in das

Amid $Zr(NH_2)_4$ über, das sich bei höherer Temp. zunächst in das *Imid* $Zr(NH)_2$ (nicht rein erhalten) und schließlich bei 350° in das Nitrid Zr_3N_4 verwandelt. Grauweiß. Wird durch W. nicht verändert. Schmelzendes KOH zers. das Nitrid in ZrO_2 und NH_3 . Dasselbe Nitrid entsteht auch durch Erhitzen von Zirkoniumchlorid im NH_3 -Strom oder von $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$ im N-Strom zwischen $350-650^\circ$. Die angeblich auf diesem Wege erhaltenen Nitride Zr_2N_3 (MALLET, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [2] 28. 349; Jahresber. 1859. 145) und Zr_3N_3 (WÖHLER, POGGENDORFFS Ann. 48. 94) scheinen nicht zu existieren. (Ann. de Chimie [9] 13. 59–86. Jan.-Febr.)

RICHTER.

Wilhelm Biltz und Gustav F. Hüttig, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. IX. Über Ammoniakverbindungen der Halogenide des zweiwertigen Mangans und Eisens.* (VIII. Mitteilung vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 89. 141; C. 1915. I. 248.) Vff. untersuchten, ähnlich wie bei den Verbb. des Co und Ni (BILTZ, Ztschr. f. physik. Ch. 82. 688; BILTZ und FETKENHEUER, Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 163. 89. 97. 134; C. 1913. II. 2098. 1915. I. 246. 247.), die Zustandsdiagramme für die Ammoniakverbb. der Halogenide des zweiwertigen Mangans und Eisens im Gebiete fest-gasförmig.

Manganchlorür-Ammoniakate: wasserfreies Manganchlorür (bläßrosa) sättigt sich schnell erst bei niederer Temp. (feste $CO_2 + A$) mit NH_3 . Im Abbau geht das hierbei entstandene *Hexamminmanganochlorid*, $MnCl_2 \cdot 6NH_3$ (rein weiß) zunächst in Mischkrystalle des Hexammins mit Diammin, bezw. in *Diamminmanganochlorid* (474 mm bei $76,5^\circ$), dann in *Monamminmanganochlorid* (408 mm bei $229,9^\circ$) über. — *Manganobromür-Ammoniakate* (rein weiß): *Hexamminmanganobromid*, $MnBr_2 \cdot 6NH_3$, bildet im Abbau wie das vorige Salz zunächst Mischkrystalle, sowie *Diamminmanganobromid* (293 mm bei $107,3^\circ$) u. *Monamminmanganobromid* (98 mm bei 230°). — *Wasserfreies Manganobromür* ist rosa. — *Manganjodür-Ammoniakate* (rein weiß): *wasserfreies Manganchlorür* läßt sich am besten aus Ammoniakat erhalten, es ist nicht weiß, sondern rosa (die bisherige Angabe gilt für ätherhaltige Präparate). — *Hexamminmanganojodür* (rein weiß) läßt sich aus der Lsg. des MnJ_2 -Hydrats in wss. NH_3 mit A., der mit NH_3 gesättigt ist, fällen. Im Abbau bildet sich nur *Diamminmanganobromür* (315 mm bei $153,6^\circ$) kein Monammin.

Eisenchlorür-Ammoniakate: Bei dem Abbau des Hexammineisenchlorürs bildet sich nach dem Diammin- auch *Monoammineisenchlorür* (54,4 mm bei $276,7^\circ$). Eisenchlorür bildet bei niederer Temp. auch mit Methylamin kein Pentamin, sondern ein *Hexamethylamineisenchlorür*, $FeCl_2 \cdot 6(NH_2 \cdot CH_3)$ (voluminös, rein weiß), welches wie das Ammoniakat zu Mischkrystallen des Diamins, und zu Dimethylamineisenchlorür selbst abgebaut wird. — *Eisenbromür-Ammoniakate*: *Hexamminferrobromid* (rein weiß), geht beim Abbau erst in *Diamminferrobromid* (schmutziggrau; 23,5 mm bei 230°), dann in *Monamminferrobromid* (dunkelgrau; 9,7 mm bei 230°) über. — *Wasserfreies Eisenbromür* ist leuchtend okergelb. — *Eisenjodür-Ammoniakate*: *Hexamminferrojodür* (voluminös, weiß mit gelblichem Stich), läßt sich nicht auf nassem Wege, dagegen aus *wasserfreiem Ferrojodür* (granatrot bis tiefschwarz, in W. farblos l.) darst.; beim Abbau bildet sich nur *Diamminferrojodür* (sepiabraun; 6,1 mm bei 215°), kein Monammin. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 89–110. 23/12. [5/8. 1919.] Claus-thal i. H., Chem. Lab. d. Bergakademie.)

GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz und Gustav F. Hüttig, *Über die Auswertung von Dissoziationsmessungen bei Ammoniakaten nach dem Theorem von Nernst mit Hilfe von Nomogrammen.* Aus den Dissoziationsmessungen bei den Ammoniakaten der Halogenide der Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickelreihe (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 89; vorsteh. Ref.) berechneten Vff. nach der NERNSTschen Gleichung die Q_0 -Werte und die Koeffizienten von T . Mit Hilfe von Nomogrammen läßt sich das numerische Rechnen nach der genauen und der Näherungsfomel von NERNST durch

Skalenablesungen ersetzen. Die Q_0 -Werte waren konstant und stimmten mit calorimetrisch erhaltenen oder nach VAN'T HOFF berechneten Werten überein. Die Koeffizienten von T stimmten ebenfalls mit den thermochemischen Daten überein; sie sind unabhängig von der Natur des NH_3 -freien Salzes, aber abhängig von der Bindungsart der angelagerten NH_3 -Moll. In den Hexaminen besitzt das angelagerte NH_3 eine höhere Mol-Wärme als in den Verb. mit weniger NH_3 . Auf nomographischem Wege berechneten Vff. die Dissoziationstemp. für den NH_3 -Druck $p = 100$ mm Hg bei folgenden Ammoniakaten:

	Hex- amine	Di- amine	Mon- amine		Hex- amine	Di- amine	Mon- amine
MnCl_3 . . .	45°	190°	273°	CoCl_2 . . .	89°	237°	301°
MnBr_2 . . .	82°	231°	271°	CoBr_2 . . .	121°	279°	297°
MnJ_2 . . .	126°	267°	—	CoJ_2 . . .	141°	272°	—
FeCl_3 . . .	71°	225°	291°	NiCl_2 . . .	125°	246°	310°
FeBr_2 . . .	101°	271°	291,5°	NiBr_2 . . .	160°	285°	291°
FeJ_2 . . .	135°	287°	—	NiJ_2 . . .	177,5°	265°	—

Ein graphisches Schätzungsverf. zur Best. dieser Temp. lieferte hiermit meist leidlich übereinstimmende Werte. Doch ist das nomographische Verf. mit Hilfe der NEERNSTschen Formel dem graphischen Schätzungsverf. an Genauigkeit und Bequemlichkeit überlegen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 111—25. 23/12. [5/8.] 1919. Clausthal i. H., Chem. Lab. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

Theodore W. Richards und Jitsusaburo Sameshima, *Die Kompressibilität des Indiums*. Vff. beschreiben eine abgeänderte Form des gebräuchlichen *Piezometers*, mit der genaue Bestst. der Kompressibilität sehr kleiner Mengen fester Substanz ausgeführt werden können. Für die Kompressibilität des *Indiums*, das als sorgfältig gereinigtes Metall von der D.²⁰ 7,318, bezw. 7,310 zur Anwendung kam, wurde bei 25° in einem Druckbereich von 100—500 Megabar der Wert 0,0000027, also $\frac{2}{3}$ des Wertes für Hg, gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 49—54. Jan. 1920. [25/9. 1919.] Cambridge, Mass., HARVARD-Univ.) BUGGE.

Ivar Nordlund † (im Auszug mitgeteilt von Sven Odén), *Untersuchungen über Bildungsmechanismus und Eigenschaften der nach verschiedenen Dispersionsmethoden dargestellten Quecksilberhydrosole*. Die Bestst. wurden mit der von ODÉN (vgl. Kolloid-Ztschr. 26. 100; C. 1920. I. 867) angegebenen Methode gemacht. — Bei der Spritzmethode kann es sich in der Hauptsache nur handeln um ein Zersplittern von größeren Tröpfchen gegen die Gefäßwände. Beim Schütteln muß als sehr wesentlich das explosionsartige Zerplatzen von äußerst dünnen Hg-Häutchen und Luftblasen dazukommen. Durch Einblasen von h. Hg-Dampf in W. erzeugte Sole konnten bis zu einem Hg-Gehalt von 1,15% gebracht werden, während bei der Schüttelmethode nur 0,42% erreicht wurden. Mit Wechselstromzerstäubung kam man auf 0,5; bei Gleichstrom auf mehr als 4% Hg im Sol. Das Wechselstromsol ist sehr reich an groben Teilchen. Bei seiner B. müssen auch mechanische Kräfte mitgewirkt haben. (Kolloid-Ztschr. 26. 121—38. März 1920. [18/7. 1919.]) LIESEGANG.

Nil Ratan Dhar, *Katalyse*. Teil VII. *Mitteilungen über Katalyse in heterogenen Systemen*. (6. Mitt. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1140; C. 1920. I. 104.) Die Lösungsgeschwindigkeit von wasserfreiem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wird durch Ggw. von SO_2 , SnCl_2 oder FeSO_4 gesteigert. Eine befriedigende Erklärung von Rkk. dieser Art steht noch aus. Die *Auflösungsgeschwindigkeit von Cu* in überschüssiger 20%ig. HNO_3 wächst in Ggw. von Ferro- oder Ferrisalzen. Das eigentlich wirksame Agens bei der Auflösung, HNO_2 , entsteht bei der Einw. von 20%ig. HNO_3 auf Ferrosalze, wie sich aus folgendem Vers. ergibt: Ferroammoniumsulfat färbt sich in HNO_2 infolge B. des Ions FeNO

sofort braun, auf Zusatz von Harnstoff erfolgt alsbald Entw. von CO_2 und N. Die beschleunigende Wrkg. der Ferrosalze ist etwas größer als die von NaNO_2 , und wächst mit ihrer Konz. Die katalytische Wrkg. der Ferrisalze beruht auf der Reduktion zu Ferrosalz, die durch NO oder Cu erfolgen kann. Auf eine Zerstörung der wirksamen HNO_2 ist offenbar der hemmende Einfluß von H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Harnstoff und Na_2SO_3 zurückzuführen. Die Nitrate verschiedener Metalle sind teils positive, teils negative Katalysatoren. Vielleicht hängt ihr Verhalten mit einer Verschiebung des Gleichgewichts und einer dadurch bedingten Änderung der Konz. der HNO_2 zusammen (vgl. auch RENNIE u. COOKE, Journ. Chem. Soc. London 99. 1035; C. 1911. II. 192). Auch die autokatalytische Natur verschiedener Rkk., bei denen HNO_2 als Oxydans wirkt, führt Vf. auf die B. steigender Mengen HNO_2 im Verlaufe des Prozesses zurück; anfänglicher Zusatz von Nitrit wirkt reaktionsfördernd. Durch heftiges Rühren kann die Rk. zwischen HNO_2 u. Cu praktisch zum Stillstand gebracht werden, da eine Anhäufung von HNO_2 in der Nähe des Metalles nicht mehr stattfinden kann. Von 56 in Original aufgeführten Substanzen wirkten je 22 in allen Konz. auf die Auflösung von Cu beschleunigend, bezw. verzögernd, 8 in geringer Konz. schwach beschleunigend, in größerer hemmend, 4 in geringer Menge neutral, in größerer verlangsamend. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 545—50. 10/2. Allahabad, Indien. Muir Central College, Chem. Lab.) RICHTER.

Héctor Isnardi und Richard Gans, *Die magnetische Suszeptibilität von Antimon und Wismut, ein Beitrag zur Kenntnis der Form der Magnetonen*. Vf. wollen entscheiden, ob die Nichtkonstanz der Suszeptibilität, wie sie besonders bei Sb und Bi festgestellt wird, diesen Elementen eigentümlich oder auf Beimischung von Fe zurückzuführen ist. Die Feldstärke und ihr Gradient wurden ballistisch gemessen, da die Kraftwrkg. in einem inhomogenen Felde beobachtet wurde. Reines Sb und Bi zeigen indes keine Veränderlichkeit der Suszeptibilität mit der Feldstärke, so daß die früheren Beobachtungen auf Verunreinigungen oder Meßfehler zurückgeführt erscheinen. Die Hauptträgheitsmomente eines Magnetons erweisen sich als untereinander gleich. (Ann. der Physik [4] 61. 535—90. 15/4. 1920. [4/10. 1919.] La Plata Instituto de Fisica.) BYK.

A. de Gramont, *Über die Spektren des direkten Bogens von Metallen mit ziemlich niedrigem Schmelzpunkt*. Es wurden die Spektren von Lichtbogen, die mittels eines Wechselstroms von 110 Volt und 50 Perioden zwischen den Elektroden von Pb, Zn, Sn, Cd, Sb, Bi, Mg, Al und auch zwischen Kohlenstoffelektroden erzeugt wurden, photographisch aufgenommen. Es ergibt sich, daß die Bogenspektren nicht als unveränderlich betrachtet werden dürfen. Sie unterliegen erheblichen Schwankungen, nicht allein in der Intensität der einzelnen Strahlen, sondern auch in dem Auftreten solcher, u. diese Schwankungen hängen deutlich von der Intensität des Stromes ab, der den Bogen speist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 31—38. 5/1.) J. MEYER.

G. A. Hemsalech, *Über die von der roten Franse und dem leuchtenden Dampf in der Umgebung einer glühenden Graphitplatte ausgesandten Spektren*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1034—36. — C. 1920. I. 750.) BYK.

William Branch Pollard, *Die Einwirkung von Königswasser auf Gold-Silber-Legierungen in Gegenwart von Ammoniumsalsen*. Bei silberreichen Gold-Silber-Legierungen hindert die B. einer Schutzschicht von AgCl die Lsg. in Königswasser. Vf. fand, daß zu $\frac{1}{10}$ mm ausgerollte Legierungen sich in h. Königsw. bei Zusatz von NH_4Cl vollständig lösen. Sogar reines Ag löst sich in diesem Gemisch, wenn auch langsamer. Hinderlich ist die Langsamkeit der Einw. und bei Ag-reichen Legierungen das große Volumen der Lsg. Eine Legierung von 453 Au, 277 Ag und 270 Cu löst sich leicht in Königsw. bei Zusatz von NH_4NO_3 . Legierungen

von Au und Ag lösen sich in diesem Gemisch nicht so leicht, wohl aber, wenn außerdem noch NH_4Cl zugegeben wird. Die meisten Legierungen (0,5–1 g) können in einem Gemisch von 5 g NH_4Cl , 5 g NH_4NO_3 und 5 ccm Königsw. leicht und zu kleinem Volumen gel. werden. Scheidet sich AgCl ab, so muß mehr NH_4Cl , bei Verlangsamung der Einw. mehr Königsw. zugesetzt werden. Bei der Lsg. entwickelt sich N_2 . Häufig scheiden sich purpurbraune Krystalle ab, die auf Zusatz von W. unter Abscheidung von AgCl verschwinden. Am besten erhält man diese Krystalle, wenn man 1 g einer Legierung von 625 Au und 375 Ag in einem Gemisch von 10 g NH_4Cl , 3 g NH_4NO_3 , 5 ccm konz. HNO_3 und 15 ccm konz. HCl unter Erwärmung löst. Es handelt sich um eine *Verb. 3 AgCl, 4 AuCl₃, 8 NH₄Cl*. Dieselbe entsteht in reiner Form, wenn man 25 g Gold in 50 ccm HNO_3 + 150 ccm konz. HCl löst, die Lsg. mit 30–35 g NH_4Cl sättigt und 3 g AgNO_3 in 10 ccm W. zusetzt. Der Nd. von AgCl verwandelt sich bei Zugabe einiger NH_4Cl -Krystalle in die braunen Krystalle, die beim Erwärmen in AgCl übergehen und beim Abkühlen wieder erscheinen. Sie werden von W. sofort unter B. von AgCl zers., sind aber in starker HCl ziemlich beständig. Es sind sehr dunkelrote, holodrische, orthorhombische Prismen, die starken Pleochroismus zeigen. (Journ. Chem. Soc. London 117. 99–103. Febr. 1920. [17/10. 1919.] Kairo, Government Lab.)

POSNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Roscoe G. Dickinson, *Die Krystallstruktur des Wulfenits und Scheelits*. Vf. hat für verschiedene Krystallflächen von Wulfenit, PbMoO_4 , und Scheelit, CaWO_4 , die *X-Strahlenspektren* ausgemessen und ausgewertet. Es ergab sich, daß die Atome im Krystall nach Art des „Diamantgitters“ angeordnet sind; diese Anordnung steht auch mit den beobachteten DD. der Krystalle im Einklang. Die gegenseitige Lage der Pb- und Mo-Atome und der Ca- und H-Atome kann durch eine qualitative Betrachtung der relativen Intensitäten festgelegt werden. Schwierigkeiten bereitet die Anordnung der O-Atome. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 85 bis 93. Jan. 1920. [10/11. 1919.] Pasadena, Calif. Throop Coll.)

BUGGE.

Robert Eppendahl, *Über das piezoptische Verhalten von Topas*. Topas wurde als Vertreter des rhombischen Krystallsystems untersucht, anhangsweise auch der hexagonale Beryll. Die Beobachtungen beziehen sich auf den speziellen Fall einseitigen Druckes, für den die theoretischen Formeln besonders leicht abzuleiten sind. Ein rechtwinkliges Parallelepiped von gegebener Orientierung gegen den Krystall ist in der Längsrichtung dem einseitigen Druck ausgesetzt, während die optischen Messungen sich auf die beiden zu dieser Druckrichtung senkrechten Richtungen erstrecken. (Ann. der Physik [4] 61. 591–632. 15/4. 1920. [21/10. 1919]. Göttingen, Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

D. Coster, *Über Ringe von Bindungselektronen in Braggs Krystallmodell von Diamant*. Die mathematische Diskussion ergibt, daß aus den Röntgenspektren eine Entscheidung für oder gegen die Existenz von Bindungselektronen zurzeit nicht getroffen werden kann. Unters. der Röntgenspektren homologer Elemente (Ge, Sn) dürfte eine Entscheidung ermöglichen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 391–97. 12/1.)

BYK.

P. Quensel, *Die alkalischen Gesteine von Almunge*. Nephelinsyenit, der mit dem neuen Namen *Canadit* belegt wird, Umptekit und verschiedene Kontakt- und Assimilationsgesteine werden ihrer chemischen und mineralischen Zus. nach beschrieben. (Bull. of the Geol. Inst. of Upsala 12. 129–200. 1914; N. Jahrb. f. Mineral. 1919. 284–97. 7/2. 1920. Ref. BERGEAT.)

BISTER.

G. Meyer, *Die Entstehung der isländischen Schildvulkane*. Schmelzverrs. mit Basalt vom Hohenstoffeln im Hegau gestatten, eine Erklärung der B. der Schild-

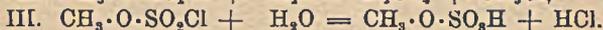
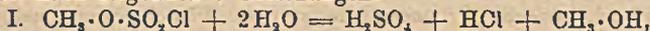
vulkane zu geben. Durch Vergleich mit den Kontraktionen der Versuchsschmelzen werden aus dem Rauminhalt der natürlichen kraterartigen Vertiefungen verschiedener isländischer und anderer Vulkane Schlüsse gezogen auf ihre Bildungsweisen und die zu ihrer Entstehung erforderlichen Lavamengen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1919. 51—68. 7/2. 1920. [7/1. 1919.] Freiburg i. B., Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BISTER.

D. Organische Chemie.

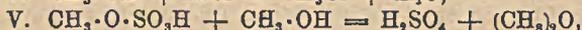
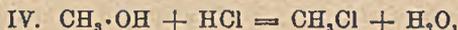
Frederick C. Keyes, *Berichtigung zu der Arbeit von Keyes und Felsing: Die Zustandsgleichung für Flüssigkeiten und Dämpfe* (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 589; C. 1919. III. 915). Berichtigung verschiedener Gleichungen und Zahlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 106. Jan. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) BUGGE.

A. Mailhe und F. de Godon, *Katalytische Darstellung von Äthern*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 329—31. 9/2. [2/2.*] — C. 1920. I. 561.) RICHTER.

J. Guyot und L.-J. Simon, *Einwirkung des Wassers auf Chlorsulfosäuremethylester*. Läßt man 1 Mol. des Esters mit 50—1000 Mol. W. reagieren, so erfolgt die Zers. nach folgenden 3 Gleichungen:



Die primäre Rk. ist III. Die Menge der Methylschwefelsäure, die der Spaltung in H_2SO_4 u. CH_3OH entgeht, ist bei großem Wasserüberschuß gering u. von der Menge des W. unabhängig. Nebenher läuft die Rk. II., deren Bedeutung mit der Konzentration der Säuren zunimmt. Verringert man die Menge des W. auf 2—5 Mol., so erfolgen noch die in den Gleichungen IV. und V. wiedergegebenen Umsetzungen:



so daß die B. von Methylchlorid mehr und mehr in den Vordergrund tritt. Aus dem Verhalten des Chlorsulfosäuremethylesters gegen Alkali folgt, daß Rk. II. eine selbständige Rk. ist; ein Überschuß von verd. Alkali verseift total zu K_2SO_4 , KCl , $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ und W.; steigert man jedoch die Konzentration der Lauge oder die Menge des Esters, so bildet sich CH_3Cl . (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 326 bis 328. 9/2.) RICHTER.

Ch. Boulin und L.-J. Simon, *Einwirkung des Wassers auf Dimethylsulfat*. (Vgl. GUYOT, SIMON, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 326; vorst. Ref.) Kleine Mengen Dimethylsulfat lösen sich bei längerem Rühren in W., von dem sie allmählich zu Methylschwefelsäure und CH_3OH verseift werden. Die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Rk. $10^5 k$ ist bei $16,5^\circ$ 74, bei 17° 80, bei 18° 93 in guter Übereinstimmung mit den Unterss. von KREMANN. H_2SO_4 beeinflusst bei einer Konz. von 0,5 Mol. die Rk. nicht. Bei längerer Einw. von 10 Vol. W. auf 1 Vol. Dimethylsulfat beobachtet man daneben eine zunehmende Zers. in H_2SO_4 und Methyläther, der anfangs gasförmig entweicht, bei steigender Konz. der Säure gel. bleibt. Schließlich kann noch ein Teil des Dimethylsulfats mit CH_3OH unter B. von Methylschwefelsäure und Methyläther reagieren. Bei 18° lösen sich 28 g Dimethylsulfat in 1000 ccm W.; die Löslichkeit wird durch anwesende Methylschwefelsäure nicht beeinflusst, dagegen durch das im Verlauf der Zers. entstehende Gemisch von H_2SO_4 und Methyläther erheblich gefördert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 392—94. 16/2.) RICHTER.

Ch. Boulin und L.-J. Simon, *Darstellung von Methylchlorid und Methylbromid aus Dimethylsulfat*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 392; vorst. Ref.) Bei der Verseifung von Dimethylsulfat mit HCl entsteht neben Methylschwefelsäure nach der Gleichung $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3 \text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ Methylchlorid.

Die Ausbeute an letzterem steigt mit der Konz. der HCl, Erwärmung auf 50° beschleunigt den Prozeß. Durch Eintropfen von Dimethylsulfat in w. HCl von 22° Bé, die mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts W. verd. ist, erhält man über 90% der berechneten Menge neben einigen Promille Methyläther. Ebenso wirkt konz. NaCl-Lsg. bei anfänglichem Erwärmen auf 60°; wahrscheinlich setzt die entstandene Methylschwefelsäure HCl in Freiheit, die dann in der beschriebenen Weise reagiert. Die Ausbeute ist etwas geringer als bei Anwendung einer HCl von gleicher molekularer Konz. HBr vom Titer 3 (wohl 3-n. Der Ref.) liefert zwischen 23° und 50° 90% Methylbromid. Vorteilhaft verwendet man hier konz. Bromidlsgg. und beschleunigt die Rk. durch schwaches Ansäuern mit H₂SO₄ u. Erwärmen auf 30–35°. 100 g Eg. lösen bei 24° 42 g Methylbromid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 595–97. 8/3.)

RICHTER.

Ch. Boulin und L.-J. Simon, *Einwirkung des Wassers auf Dichloräthylsulfid*. Dichloräthylsulfid, CH₂Cl·S·CH₂Cl, ist in W. wl. (0,48 g im Liter) und wird durch dasselbe langsam bei Zimmertemp., rascher in der Wärme fast vollständig zu *Thiodiglykol*, HO·CH₂·S·CH₂·OH, und HCl verseift; zu hohe Temp. sind wegen der Flüchtigkeit des Dichloräthylsulfids mit Wasserdämpfen zu vermeiden. Die Verseifungsgeschwindigkeiten durch 200 Tle. W. bei 20, 50 u. 100° verhalten sich etwa wie 1 : 7,5 : 30. Wendet man nur 10 Tle. W. an, so erfordert die Verseifung die dreifache Zeit. 1-n. Säuren oder NH₃ verseifen etwas langsamer als W. Infolge einer verzögernden Wrkg. von Alkalichlorid verläuft die Zers. durch n. Alkali wesentlich langsamer. Dichloräthylsulfid u. Thiodiglykol sind miteinander teilweise mischbar. Da der letztere sich mit W. in allen Verhältnissen mischt, erhöht er die Löslichkeit des Dichloräthylsulfids in W. und beschleunigt dadurch anfänglich bis zu einem gewissen Grade seine Verseifung, während höhere Konz. an Thiodiglykol die Zers. hemmen. Die Best. des Dichloräthylsulfids erfolgt durch Titration des Cl mit AgNO₃ nach VOLHARD. Kaliumchromat erwies sich in Ggw. von Thiodiglykol als Indicator als nicht brauchbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 845–48. 6/4.)

RICHTER.

Richard Henry Vernon, *Organische Derivate des Tellurs. I. Dimethyltelluroniumdihaloide*. Vf. zeigt, daß das zuerst von DEMARÇAY (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 40. 99) aus Tellur und Methyljodid erhaltene (α -)Dimethyltelluroniumdijodid Te(CH₃)₂J₂, und ebenso die entsprechenden Chloride und Bromide in zwei isomeren Formen existiert, denen zwei isomere Basen zugrunde liegen. Die aus dem α -Jodid mit AgOH entstehende α -Base lagert sich beim Eindampfen der wss. Lsg. in die β -Base um. Die umgekehrte Umwandlung ist nicht gelungen. Die α -Base gibt mit HJ DEMARÇAYS Jodid zurück; die β -Base liefert ein ganz anderes isomeres Jodid. Ebenso sind die Chloride und Bromide ganz verschieden und zeigen verschiedene Absorptionsspektren. Auf die Ursache der Isomerie soll später eingegangen werden. Die Tatsache, daß so einfache strukturentische Verb. in isomeren Formen existieren, zeigt, daß die vier Valenzen des Tellurs in ganz anderer Beziehung zueinander stehen müssen, als die des C-Atoms; entweder sind sie untereinander nicht äquivalent, oder ihre räumliche Verteilung ist nicht symmetrisch.

Experimentelles. α -Dimethyltelluroniumdijodid, Te(CH₃)₂J₂. Aus Tellur und Methyljodid im Rohr bei 80°. Rote Krystalle aus Chlf. oder Bzl., F. 127°. Zerfällt über 100° wieder in die Komponenten, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in k. W., l. unter Hydrolyse in sd. W. Beim Eingießen einer sd. konz. Lsg. in viel k. W. erhält man eine beständige farblose Lsg., die erst beim Eindampfen oder bei Zusatz von HJ rotes Jodid abscheidet. Mischt man sd. Chlf.-Lsgg. von α -Jodid und von Quecksilberdiphenyl schnell, so erhält man eine klare Lsg. Diese wird nach einigen Sekunden trübe, indem sich die Hg-Verb. in einer öligen, unbeständigen, in Chlf. ll. Form abscheidet, die sich nach einiger

Zeit plötzlich in die krystallinische, in Chlf. unl. Form umwandelt. Beim Eindampfen des α -Jodids mit starker HNO_3 entsteht unter Entw. von Jod das α -Nitrat. Weiße Krystalle F. 142° . Explodiert bei schnellem Erhitzen. α -Dimethyltelluroniumhydroxyd, $\text{Te}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$. Aus dem α -Jodid beim Verreiben mit frisch dargestelltem AgOH und W. Stark alkal. Lsg., die mit Säuren die α Salze zurückgibt. Die α -Salze entstehen auch aus dem α -Jodid mit dem Ag -Salz der betr. Säure. — α -Benzolat. Weiße Nadeln, F. 154° . — α -Pikrat. Gelbe Platten, ll. in W. Die wss. Lsg. der α -Base* gibt mit AgNO_3 einen Nd. von Ag_2O , mit wenig FeCl_3 Nd. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mit viel FeCl_3 rote Lsg. — β -Dimethyltelluroniumhydroxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Te} = \text{Te}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$ durch völliges Eindampfen der Lsg. der α -Base im Vakuum bei 100° . Krystalline, farblose, sehr hygroskopische M., ll. in W. u. A. Riecht stark und reagiert alkalisch. Ist möglicherweise Dimethyltelluroniumoxyd, $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO_3 einen weißen Nd. der Verb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OTe}$, 2 AgNO_3 , der beim Kochen schwarz wird, mit wenig FeCl_3 einen weißen Nd., mit überschüssigem FeCl_3 keinen Nd. Das β -Pikrat ist wl. in W. — β -Dimethyltelluroniumjodid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}_2\text{Te} = \text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$. Aus der β Base mit HJ . Fast schwarze, grünlänzende Krystalle aus Methylalkohol. Hat keinen F. Die Lsg. ist blutrot. — α -Bromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{Te}$. Aus der α -Base mit HBr . Aus dem α -Jodid in wss. NH_3 durch Ausfällen des Jods mit ammoniakal. AgNO_3 und Zusatz von HBr zur Lsg. Gelbliche Blättchen aus A. oder Methylalkohol. F. 92° . — β -Bromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{Te}$. Aus der β -Base mit HBr . Orangengelbe Blättchen aus A. Färbt sich gegen 135° dunkel. F. etwa 142° unter Zers. — α -Chlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Te}$. Farblose Blättchen oder Nadeln aus W. oder A. F. 92° . — β -Chlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{T}$. Schwach gefärbte Blättchen. F. 134° . (Journ. Chem. Soc. London 117. 86—98. Febr. 1920. [21/10. 1919.] Cambridge, Univ. Chem. Lab.)

POSNER.

Emil Alphonse Werner, Die Darstellung von Butylamin und n-Dibutylamin. Die Trennung aliphatischer Amine durch teilweise Neutralisation (vgl. Journ. Chem. Soc. London 113. 899; C. 1919. I. 922). Zu einer Lsg. von 500 g NH_3 in 4 l 90%ig. A. fügt man nach je 3 Tagen 200, 180, 170, 160, 150 u. 140 g n-Butylbromid, engt am 20. Tage ein, entfernt das auskrystallisierte NH_4Br und dampft nach Zusatz von W. ein. Durch fraktionierte Behandlung mit NaOH erhält man Gemische von Mono- u. Dibutylamin und von Di- u. Tributylamin, die man durch partielle Neutralisation mit HCl trennen kann, indem man die dem niedriger substituierten Amin entsprechende Menge HCl zusetzt und das höher substituierte, das sich als die schwächere Base erweist, von der salzsauren Lsg. abhebt. Die Ausbeuten betragen 40,2% Mono-, 41,1% Di- und 10,4% Tributylamin. Aus 200 g n-Butylbromid und 3 l gesättigten 90%ig. alkoh. NH_3 wurden 68,5% Mono- und 31,9% Dibutylamin erhalten. — n-Butylcarbamidsäureäthylester, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus Dibutylamin und Chlorameisensäureester in Bzl. farbloses Öl, $\text{Kp}_{765,5} 202-203^\circ$. — Dibutylcarbamylchlorid, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$, aus Carbonylchlorid und Dibutylamin in Bzl. farbloses Öl, $\text{Kp}_{755} 242-243^\circ$, wird an der Luft rot; gibt mit n-Butylamin in Bzl. Tributylcarbamid, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, farblose Fl., $\text{Kp}_{768} 238-239^\circ$. — asymm. Dibutylcarbamid, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ON}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, aus KCNO und Dibutylaminhydrochlorid in W. bei 100° , Nadeln, F. $149-150^\circ$, ll. in A., $\bar{\text{A}}$, Chlf., Bzl., zerfließt an der Luft. — Die partielle Neutralisation mit HCl kann auch zur Trennung von Di- und Triäthylamin benutzt werden. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1010 bis 1014. Sept. [23/7.] 1919. Dublin, Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Frédéric Reverdin, Über die Benzoylierung einiger aromatischer Hydroxyl- oder Aminverbindungen. Berichtigung. Auf Grund einer brieflichen Mitteilung von R. WEGSCHEIDER berichtigt Vf. seine frühere, übrigens mit allem Vorbehalt gemachte Angabe bzgl. der Verwendung von H_2SO_4 bei der Benzoylierung (vgl. Helv. chim. Acta 1. 205; C. 1919. I. 287) dahin, daß davon auch früher schon bei

Benzoylierungen mit Benzoesäureanhydrid oder mit Benzoesäure Gebrauch gemacht wurde. Sein eigenes Verf. beruht, wie besonders hervorgehoben wird, auf Verwendung von $C_6H_5 \cdot COCl$ in Ggw. von H_2SO_4 . (Helv. chim. Acta 2. 729. 1/12. [23/9.] 1919.)

SPIEGEL.

Cyril Norman Hinshelwood, *Der Betrag der Zersetzung von Malonsäure*. Im Hinblick auf die neueren Theorien von LEWIS (Journ. Chem. Soc. London 109. 796; C. 1917. I. 161) und von PERRIN (Ann. de Physique [9] 11. 5; C. 1919. III. 506) wurde für Messungen des Betrags einer monomolekularen Rk. in einem System, dessen Energiegehalt bei konstanter Temp. variiert werden kann, der Zerfall der *Malonsäure* in CO_2 und $CH_3 \cdot COOH$ gewählt. Die Messungen wurden ausgeführt mit geschmolzener Malonsäure oberhalb und unterhalb des F. und mit fester Malonsäure und ergaben, daß der Temp.-Koeffizient für die feste Säure viel höher ist als für die fl., u. zwar so, daß mit abnehmender Temp. der Unterschied der Reaktionsfähigkeit in beiden Zuständen immer ausgesprochener wird. Die theoretischen Folgerungen sollen erst später gezogen werden. (Journ. Chem. Soc. London 117. 156—65. Febr. 1920. [18/12. 1919.] Oxford, Balliol and Trinity Colleges.) POSNER.

Karl Schweizer, *Über ein Eisensalz der Kohlenhydrat Phosphorsäure*. Nach eingehender Besprechung des Schrifttums über *Kohlenhydrat Phosphorsäure* (vgl. NEUBERG, Biochem. Ztschr. 88. 432; C. 1918. II. 443) gibt Vf. die Darst. des Eisensalzes dieser Säure an. Danach wird eine Lsg. von 100 g Rohrzucker in 250 ccm destilliertem W. mit 150 g Preßhefe des Handels und 1 ccm Toluol versetzt, nach 10 Minuten werden noch 80 g Na_2HPO_4 , gel. in 300 ccm destilliertem W., zugefügt und nach 4 Stdn. die Hefe am besten abgeschleudert, da Filtrieren langwierig ist. Nach dem Erhitzen der Fl. auf 60° (Abscheidung von Eiweiß) wird filtriert und eine gesättigte Lsg. von 14 g Ferrochlorid (auf 1 Phosphorsäurerest 1 Atom Fe) zugefügt. Die Abscheidung des Nd. wird begünstigt, wenn man eine der Fl. (etwa 500 ccm) etwa gleiche Menge 90%ig. A. zugibt. Nach einigen Stdn. (über Nacht) wird abdekantiert, mit verd. A. ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Es werden 20 g *Eisenzymophosphat* erhalten. Das Salz ist unl. in w. W., A., Ä., Bzl., Amylalkohol, Aceton, Chlf., Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Phenol. Es wird gereinigt durch wiederholtes Verreiben im Mörser mit W. und scharfes Absaugen vor der Saugpumpe. Man erhält ein graugrünes, geschmack- u. geruchloses, amorphes Pulver, das sich bei 200° ohne Schmelzen zers. Das Mol.-Gew. ist 448, entsprechend der Formel $C_6H_{10}O_4(PO_4Fe)_2$. Mit verd. HCl, H_2SO_4 , HNO_3 u. Essigsäure zers., wobei Fe wieder in anorganische Bindung übergeht und mit K-Ferrieyanid wieder nachweisbar wird. Mit NaOH Bräunung unter B. von Eisenhydroxyd. Das Salz passiert die Speiseröhre unzersetzt; es wird erst im Magen aufgespalten u. dabei Fe wie die Phosphorsäure in eine l., resorbierbare Form überführt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. II. 16—23. Lab. des Eidg. Gesundheitsamtes.)

RÜHLE.

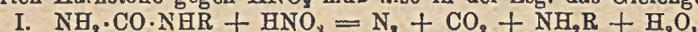
H. W. Foote und M. A. Hunter, *Gleichgewicht im System Ammoniak-Ammoniumthiocyanat*. Vf. bestimmten die Dampfdrucke von Lsgg. von *Ammoniumthiocyanat* in *Ammoniak*lsgg. bei verschiedenen Temp. zwischen 0 und 40° und den Dampfdruck einer mit *Ammoniumthiocyanat* gesättigten Lsg. von NH_3 zwischen $+20^\circ$ und -78° . Ferner wurde die Löslichkeit von *Ammoniumthiocyanat* in *Ammoniak*lsg. bei Temp. von 0 bis 50° ermittelt und das spezifische Leitvermögen verschiedener Lsgg. bei 0° gemessen. Die gefundenen Dampfdruckwerte sind viel niedriger, als sie es nach dem *RAOULTS*chen Gesetz sein müßten; die Gründe für dies anormale Verhalten werden erörtert. Praktische Verwendung kann das *Ammoniumthiocyanat* bei der Absorption von NH_3 finden, wenn es sich darum handelt,

¹⁾ Das frühere unrichtige Referat (C. 1920. I. 613) ist zu streichen.

die Ggw. von Wasserdampf zu vermeiden (z. B. bei der *Ammoniaksynthese* aus N und H). (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 69—78. Jan. 1920. [30/10. 1919.] New Haven, Conn., und Troy, N. Y. YALE-Univ. und RUSSELL SAGE-Lab. of the Rennselaer Polytechnic Inst.)

BUGGE.

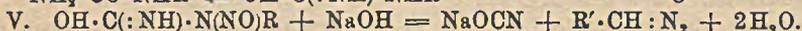
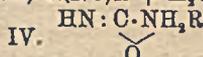
Emil Alphonse Werner, *Die Konstitution der Carbamide*. Teil IX. *Die Reaktion zwischen salpetriger Säure und monosubstituierten Harnstoffen*. Die Darstellung von Diazomethan, Diazoäthan, Diazo-*n*-butan und Diazoisopentan aus den entsprechenden Nitrosoharnstoffen. (Teil VIII.: Journ. Chem. Soc. London 113. 694; C. 1919. I. 819.) Da die monosubstituierten Harnstoffe mit HNO_2 Nitrosoderivate geben, die durch überschüssige HNO_2 nicht zers. werden, können sie keine NH_2 -Gruppe enthalten. Wenn *Methylharnstoff* in Ggw. von H_2SO_4 mit HNO_2 behandelt wird, tritt zunächst eine stürmische Entw. von N_2 und CO_2 ein, worauf sich die Nitroverb. in 90% Ausbeute krystallinisch abscheidet. Bei *Äthyl-, n-Butyl- und Isoamylharnstoff* betragen die entsprechenden Ausbeuten an Nitroverb. 76, 67 u. 48%; aus *Benzyl- und Phenylharnstoff*, die in größeren Mengen Essigsäure gelöst werden müssen, entstehen 42 und 33% Nitroverb. Der übrige Teil der Harnstoffe wird, wie aus der Menge der entw. N_2 und CO_2 folgt, nach der Gleichung I. zers., während die B. der Nitroverb. nach II. erfolgt. Die Tendenz zur Rk. II. sinkt, wenn die elektropositive Natur von R abnimmt. Nach dem Verhalten der monosubstituierten Harnstoffe gegen HNO_2 muß also in der Lsg. das Gleichgewicht III.



III.



IV.



bestehen, dessen Lage wesentlich durch die Natur von R bestimmt ist. Die rechte Seite von III. wird durch Säuren begünstigt; denn wenn auch die monosubstituierten Harnstoffe schon in neutraler Lsg. mit HNO_2 reagieren, so wird doch die Rk. schon durch Essigsäure beschleunigt. Hierdurch unterscheiden sich die monosubstituierten Harnstoffe vom Harnstoff selbst. Es liegen aber Gründe vor, für III. eine cyclische Zwischenform IV., die der normalen Form der Harnstoffe entspricht, anzunehmen. Durch Alkali werden die Monoalkylnitrosoharnstoffe nach V. mit guter Ausbeute in Diazoparaffine verwandelt.

Experimentelles. *Nitrosomethylharnstoff*, $\text{OH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_3$, aus 44,4 g Methylharnstoff und 43,2 g NaNO_2 in 400 ccm W. bei Zusatz von 30 g H_2SO_4 in 150 ccm W. unter Kühlung mit Eiswasser, farblose, in größerer Menge bräunliche Krystalle aus Ä., F. 121° unter stürmischer Zers. zu Isocyan- und Isocyanursäuremethylester, F. 177°, ll. in A., Aceton, Ä., wl. in Bzl., Chlf., fast unl. in k. W.; wird beim Kochen mit A. in Allophansäureäthylester verwandelt, wobei sich der in Ggw. von H_2SO_4 hergestellte Stoff als erheblich weniger reaktionsfähig erwies als der mittels Essigsäure gewonnene; auf Zusatz von 1 Mol. Natriumäthylat zu einer Lsg. von Nitrosomethylharnstoff in viel reinem A. scheidet sich NaOCN ab, während die gelb gewordene Lsg. *Diazomethan* in 80% Ausbeute enthält; bei 0° erzeugt NH_3 in A. unter N-Entw. Ammoniumcyanat, das sich bei steigender Temp. wieder auflöst, worauf die Lsg. neben Harnstoff Methylharnstoff u. wenig asymm. Dimethylharnstoff enthält, die infolge der Methylierung von NH_2 durch Diazomethan entstehen; zers. sich beim Aufbewahren nach längstens 5 Monaten spontan hauptsächlich zu Isocyanursäuremethylester. — *Nitrosoäthylharnstoff*, $\text{OH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, blaß braungelbe, sechsseitige Tafeln, F. 103—104°; bei der Umwandlung in *Diazoäthan* entsteht Äthylen in 14,77% Ausbeute. — *n-Butylharnstoff*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}_2$, aus *n*-Butylaminhydrochlorid und KCNO beim Eindampfen der wss. Lsg. bei 100°, Krystalle, F. 86°, ll. in W., A. — *Nitroso-n-butylharnstoff*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, fast farblose,

sechsstellige Tafeln, F. 85°. — *Diazo-n-butan*, aus Nitrosobutylharnstoff und 70%ig. KOH bei 0° neben Butylen (30%), bernsteingelbe, bewegliche Fl. — *Nitrosoisomethylharnstoff*, $C_6H_{13}O_2N_3$, bräunliche Krystalle, F. 74°. — *Diazoisopentan*, $C_5H_{10}N_2$, dunkelbraunes, unangenehm riechendes Öl. — *Nitrosobenzylharnstoff*, $C_8H_9O_2N_3$, viel-seitige Prismen, F. 101°, unl. in W., ll. in A., Ä. — *Phenyldiazomethan*, $C_6H_5 \cdot CH : N_2$, tiefrotes Öl. (Journ. Chem. Soc. London 115 1093—1102. Sept. [11/7.] 1919. Dublin, Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Emil Alphonse Werner, *Die Konstitution der Carbamide*. Teil X. *Das Verhalten von Harnstoff und Thioharnstoff gegen Diazomethan und Diazoäthan. Die Oxydation des Thioharnstoffs durch Kaliumpermanganat*. (Teil IX.: Journ. Chem. Soc. London 115. 1093; vorst. Ref.) Bei Ausschluß von W. reagiert *Harnstoff* in A. weder mit Diazomethan, noch Diazoäthan, was damit übereinstimmt, daß in neutraler Lsg. allein die cyclische Form des Harnstoffs vorliegt, während die reaktionsfähige Aminohydroxyform nur in Ggw. einer ausreichend starken Säure oder eines Alkalis existiert. Aus dem Verhalten des *Thioharnstoffs* folgt aber, daß in

seiner neutralen Lsg. das Gleichgewicht: $NH : C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow S \end{matrix} \rightleftharpoons NH : C(NH_2) \cdot SH$ be-

steht, so daß zu erwarten ist, daß er mit Diazoparaffinen in Rk. tritt, was durch die B. von Methyl- und Äthylisothioharnstoff bestätigt wurde. Überschüssiges Diazomethan wirkt auf die $NH : C : \text{Gruppe}$ nicht ein. In saurer Lsg. wird Thioharnstoff, der dann hauptsächlich in der Isoform vorliegt, durch $KMnO_4$ zu Formamidindisulfid oxydiert; dasselbe war, da auch Alkali die Isoform begünstigt, in alkal. Lsg. zu erwarten, was durch die B. von 65% Cyanamid, dem Zersetzungsprod. des Formamidindisulfids in alkal. Lsg. bestätigt wurde. Daß Thioharnstoff in neutraler Lsg. durch $KMnO_4$ quantitativ zu Harnstoff oxydiert wird (SCHMIDT, Arch. der Pharm. 256. 308; C. 1918. II. 1039), ist nicht richtig, denn die Ausbeute beträgt nur 44,4%, während 98,7% S als H_2SO_4 erhalten werden; neben NH_3 und CO_2 entsteht außerdem eine kristallisierte Verb. $C_3H_7N_5$, die vielleicht die Konstitution $NH : C(NH_2) \cdot C : (NH) \cdot C(NH_2) : NH$ hat. Da Harnstoff nicht durch Oxydation von Isothioharnstoff entstehen kann, wird es sehr wahrscheinlich, daß er durch unmittelbare Ersetzung des S der cyclischen Form durch O gebildet wird; hierbei kann gleichzeitig etwas Thioharnstoff unter B. der Gruppe $HN : C :$ zers. werden, die sich mit zwei aus Isothioharnstoff stammenden Formamidinresten zu $C_3H_7N_5$ vereinigt.

Experimentelles. *Methylisothioharnstoff*, aus 1,52 g Thioharnstoff und 2,1 g Nitrosomethylharnstoff in 30 ccm mit Diazomethan entwässertem A. bei Zusatz einer Lsg. von 0,46 g Na in 20 ccm A. (vgl. vorst. Ref.) in 20 Min.; Pikrat, Krystalle aus W., F. 221°. — *Äthylisothioharnstoffpikrat*, $C_8H_9N_2S \cdot C_6H_5O_2N_3$, F. 188°. — Verb. $C_3H_7N_5$, Krystalle aus A., zers. sich oberhalb 200° unter NH_3 -Entw.; $Ag_3 \cdot C_3H_7N_5$, weißer Nd. — In neutraler Lsg. wird Thioharnstoff durch HNO_2 schnell zu Thiocyanensäure und N_2 zers., während Harnstoff unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt; offenbar wird die NH_2 -Gruppe der Isoform angegriffen, da der S in seiner ursprünglichen Bindungsform verbleibt. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1168—74. Okt. [9/9.] 1919. Dublin, Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Augustus Edward Dixon und Raymond Thomas Joachim Kennedy, *Carboalkoxythiocarbamide*. (Vgl. DIXON, Journ. Chem. Soc. London 83. 550; C. 1903. I. 1306.) *Acetylthiocarbamid* lieferte beim Erhitzen mit Chlorkohlensäureester nicht, wie erwartet wurde, Acetylchlorid u. Carbäthoxythiocarbamid, $NH_2 \cdot CS \cdot NHCO \cdot C_2H_5$. Auch aus der Additionsverb. von Chlorkohlensäureester und Thiocarbamid konnte diese Verb. nicht, wie deren Monoalkylsubstitutionsprodd. durch Einw. von Alkali erhalten werden. Die Herst. gelang schließlich durch Verwendung von $NaHCO_3$

statt Alkali über einige unerwartete Zwischenprodd. *Thiocarbamidchlorkohlen säure ester*, $(\text{NH}_2)_2\text{C}:\text{S}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, liefert nämlich mit NaHCO_3 die unbeständige Verb. $(\text{NH}_2)_2\text{C}:\text{S}(\text{OCO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Diese zerfällt in einiger Zeit in Thiocarbamid und *a,a*-Dicarbäthoxythiocarbamid, $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Letztere Verb. liefert mit alkoh. HCl den gewünschten *Monocarbäthoxythioharnstoff*, $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Mit den entsprechenden Carbomethoxyverb. verläuft die Rk. in gleicher Weise. Das Dicarbäthoxythiocarbamid geht mit k. starker Alkalilauge in Thiocyan säure und Iminodicarbonsäureester, $\text{NH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Experimentelles. *a,a*-Dicarbäthoxythiocarbamid, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, rechtwinklige Platten, F. 97° unter Gasentw. und B. von Carbäthoxythiocarbimid, unl. in W. und Bzl., ll. in A., l. in konz. Alkali unter Zers., unl. in verd. HCl . Verb. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (Dicarbonat des Carbäthoxy- Ψ -thiocarbamids), $(\text{NH}_2)_2\text{C}:\text{S}(\text{OCO}_2\text{N})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Voluminöser, sehr unbeständiger Nd., der aus rechtwinkligen Platten besteht, F. $59-60^\circ$ unter Gasentw., l. in W., unter Gasentw. l. in Säure. Zerfällt beim Stehen schnell in ein Gemisch von *a,a*-Dicarbäthoxythiocarbamid und Thioharnstoff. — *Carbäthoxythiocarbamid*, $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Verb. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$, (Dicarbonat des Carbomethoxy- Ψ -thiocarbamids), $(\text{NH}_2)_2\text{C}:\text{S}(\text{OCO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{CH}_3$. Aus Thioharnstoffchlorkohlen säuremethyl ester u. NaHCO_3 . Weißer Nd., F. $62,5-63,5^\circ$, zll. in W., liefert ein Pikrat vom F. $207-210^\circ$. Verwandelt sich beim Stehen allmählich in ein Gemisch von Thioharnstoff und *a,a*-Dicarbomethoxythiocarbamid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Weiße rhombische Platten, F. $117-118^\circ$, ll. in A., unl. in W., Ä, Bzl. Liefert in alkoh. Lsg. beim Ansäuern mit HCl : *Carbomethoxythiocarbamid*. (Journ. Chem. Soc. London 117. 80-85. Febr. 1920. [10/12. 1919.] Cork, Univ. College.)

POSNER.

Eugene C. Bingham, Henry S. van Klooster und Walter G. Kleinspehn, *Die Fluiditäten und Volumina einiger organischer Stickstoffverbindungen*. XXX. (Vgl. BINGHAM, Journ. Franklin Inst. 181. 845; C. 1916. II. 1102). Es werden die DD. u. die inneren Reibungen bei verschiedenen Tempp. am *Phenylcyanid*, *o*-Toluidin, *Anilin*, *Diäthylanilin*, *Dimethylanilin*, *Monoäthylanilin*, *Monomethylanilin* und *Nitrobenzol* gemessen. Aus der Fluiditätskurve ergibt sich, daß Anilin beträchtlich assoziiert ist. Die Einführung von Gruppen in den Benzolring beeinflusst die Assoziation nur wenig, während eine Substitution in die Aminogruppe die Assoziation vermindert. Eine Berechnung der Atomkonstanten (Amer. Chem. Journ. 43. 287; C. 1910. I. 2051) für den Stickstoff im Anilin bei einer Fluidität von 200 ergab den Wert 3,4. Unentschieden ist es, ob dieser Wert auch für Nitrile und Nitroverb. zutrifft. Bei Gemischen von Anilin und Dimethylanilin ist die Fluidität additiv. (Journ. Physical Chem. 24. 1-20. Jan. 1920. [10/7. 1919.] Easton, Pa.) J. MEYER.

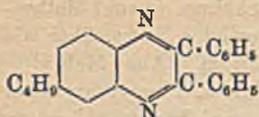
Joseph Reilly und Wilfred John Hickinbottom, *Intramolekulare Umlagerung der Alkylarylamine: Bildung von 4-Amino-n-butylbenzol*. (Vgl. Chem. News 119. 161; C. 1920. I. 196.) Es wird nachgewiesen, daß das Hauptprod. der intramolekularen Umlagerung von *n*-Butylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9(n)$, *4*-Amino-*n*-butylbenzol, $(n)\text{C}_4\text{H}_8\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, ist. Bei der Benutzung der Chlorzinkverb. ist die intermediäre Bildung von Butylchlorid ziemlich ausgeschlossen. Wenn Butylen als Zwischenprodukt entsteht, mußte auch Amino-*sek*-butylbenzol entstehen, was nur spurenweise geschieht. Durch Vergleich mit den anderen Butylderivaten wird noch besonders nachgewiesen, daß aus *n*-Butylalkohol und Chlorzinkanilin wirklich Amino-*n*-butylbenzol entsteht. Dies ist der Fall, obwohl *n*-Butylalkohol mit Phenol und ZnCl_2 *Oxy-sek*-butylbenzol liefert. *n*-Butylanilin lagert sich bei 260° nicht in irgendein Aminobutylbenzol um. Die Umlagerung scheint nur einzutreten, wenn eine Substanz zugegen ist, die sich mit der Aminogruppe verbinden kann. Es wurden auch Verss. angestellt über die relative Leichtigkeit, mit der verschiedene Alkylgruppen vom N in den Kern wandern, doch führten diese Verss. zu keinem

sicheren Ergebnis. Beim Erhitzen von *Methyl-n-butylanilin* scheinen sowohl Methyl- als auch Butylgruppe in den Kern zu wandern. Ähnlich verliefen Verss. über die Eliminierung der Alkylgruppen durch Erhitzen im HCl-Strom. Aus *Methyl-n-butylanilin* scheint hierbei ein Gemisch von Phenylmethylamin u. Phenylbutylamin zu entstehen. Bei heftiger Nitrierung von *Methylbutylanilin* wird hauptsächlich ein Nitroderivat des Phenylmethylamins erhalten; die größere Gruppe wird also vorzugsweise eliminiert. Aus *Äthylbutylanilin* werden sowohl Derivate des Phenyläthylamins als auch des Phenylbutylamins erhalten.

Experimentelles. *4-Amino-n-butylbenzol*. Aus *n*-Butylalkohol und Anilin mit $ZnCl_2$ bei 230–240° (24 Stdn.). Kp. 258°. — $C_{10}H_{15}N$, HCl, ll. in W. und A., wl. in HCl. — $C_{10}H_{15}N$, HBr. Platten, ll. in W. u. A. — $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4$. Farblose Krystalle aus feuchtem Ä., wl. in W. — $(C_{10}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Braungelbe Nadeln aus CH_3OH , zers. sich bei 200–202°. — Acetylverb., $C_{12}H_{17}ON$. Platten aus A., F. 105°. — Benzoylverb. $C_{17}H_{19}ON$. Nadeln aus A., F. 126°. — *α-Phenyl-β-4-n-butylphenylcarbamid*, $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus 4-Amino-*n*-butylbenzol und Phenylisocyanat. Nadeln aus verd. A., F. 160°, l. in Ä. und Eg., wl. in W. — *4-Brom-n-butylbenzol*. $C_{10}H_{13}Br$. Aus 4-Amino-*n*-butylbenzol nach SANDMEYER. Hellgelbes Öl. Kp.₇₅₅ 242–243°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *p*-Brombenzoesäure. — *Diazoamino-4-n-butylbenzol*, $C_{10}H_9N_3$. Aus 4-Amino-*n*-butylbenzol in verd. Eg. mit $NaNO_2$. Schwefelgelbe Nadeln aus PAe. F. 75°. Färbt sich am Licht dunkel. — *4-n-Butylbenzolazo-β-naphthol*, $C_{20}H_{20}ON_2$. Aus diazotiertem 4-Aminobutylbenzol und *β*-Naphthol. Rote Nadeln aus A. F. 80°, unl. in 30%ig. KOH. Purpurn ll. in konz. H_2SO_4 . — *4-n-Butylbenzolazophenyl-β-naphthylamin*. $C_{28}H_{28}N_2$. Analog mit Phenyl-*β*-naphthylamin. Roter Nd., ll. in Chlf., Bzl. u. Ä., dunkelblau l. in konz. H_2SO_4 , beim Verdünnen rot. Purpurblau l. in konz. HCl bei Ggw. von Ä. — *4-n-Butylbenzolazobenzoylacetone*. $C_{20}H_{22}O_2N_2$. Analog mit Benzoylacetone. Gelbe Krystallsterne aus Ä., F. 97–100°, l. in A. und Ä. Braun l. in konz. H_2SO_4 .

4-n-Butylbenzolazo-2,7-dioxynaphthalin, $C_{20}H_{20}O_2N_2$. Analog mit 2,7-Dioxynaphthalin. Bronzefarbige Krystalle aus Eg., F. 200–201°. — *4-Oxy-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{14}O$. Aus 4-Aminobutylbenzol durch Diazotieren und Behandeln mit SO_2 . Fast farbloses Öl; Kp.₇₆₅ 248°. — *4-n-Butylphenylphenylcarbamate*, $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OCO \cdot NHC_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Phenylisocyanat. Nadeln aus Ä.; F. 115° [das früher (Journ. Chem. Soc. London 113. 988; C. 1919. I. 927) als rotes Öl beschriebene *2-Nitro-n-butyl-p-toluidin* ist inzwischen in roten, rechtwinkligen Platten vom F. 19° erhalten worden]. — *2-Nitro-4-amino-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$. Aus 4-Amino-*n*-butylbenzol in H_2SO_4 mit $HNO_3 + H_2SO_4$ bei –5 bis +5°. Goldgelbe Schuppen aus PAc.; F. 52°; ll. in Ä. — $C_{10}H_{14}O_2N_2$, HCl. Nadeln aus Methylalkohol. F. 190–195° bei schnellem Erhitzen. Bei 185–190° Dunkelfärbung. — $C_{18}H_{16}O_2N_2$, H_2SO_4 . Platten aus A. + H_2SO_4 ; wird von W. zerlegt. — *2-Nitro-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Aus 2-Nitro-4-amino-*n*-butylbenzol durch Diazotieren und Verkochen mit A. Hellgelbes, angenehm riechendes Öl; Kp. ca. 260° unter geringer Zers. — *2-Amino-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{15}N$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinkstaub und HCl. Gelbes Öl. — Acetylverb. $C_{12}H_{17}ON$. Weiße Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 100°. — *3-Nitro-4-acetylamino-n-butylbenzol*, $C_{12}H_{15}O_2N_2$. Aus 4-Acetylamino-*n*-butylbenzol in Eg. mit HNO_3 (D. 1,5) unter 5°. Kanariengelbe Nadeln aus A. F. 76°. — *3-Nitro-4-amino-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit HCl in A. Rötlichgelbe Nadeln. F. ca. 13°. — Hydrochlorid. Platten aus A. + Ä. Wird von W. zerlegt.

4-n-Butyl-o-phenylendiamin. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinkstaub und HCl. Dickes, leicht oxydables Öl. — *2,3-Diphenyl-6-n-butylchin-*

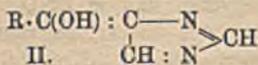
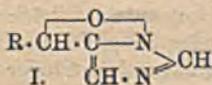


oxalin, $C_{24}H_{22}N_2$ (Formel nebenstehend). Aus vorstehender Verb. und Benzil hellgelbe Nadeln aus CH_3OH . F. 82° , ll. in Chlf. Orangegelb l. in starker H_2SO_4 , gelb in starker HCl . — *3-Nitro-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{15}O_2N$. Aus

3-Nitro-4-amino-n-butylbenzol durch Diazotieren u. Verkochen mit A. Gelbes, angenehm riechendes Öl. Kp_{765} 275° . — *3-Amino-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{15}N$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Sn u. HCl . Hellgelbes Öl. — Hydrochlorid, Nadeln. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{17}ON$. Glasig erstarrendes Öl. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{19}ON$. Krystalle aus A., F. 68° . — *4-Amino-sek-butylbenzol*, $C_{10}H_{15}N$. Aus Anilinchlorzink und sek. Butylalkohol bei 180° . Öl. Kp_{763} 238° . Färbt sich beim Aufbewahren dunkelrot. — $C_{10}H_{15}N, HCl$, Nd. wl. in HCl . — Sulfat. Krystalle aus W., wl. in k. W. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{17}ON$. Platten aus verd. A., F. $125-126^\circ$, wl. in W. — α -Phenyl- β -4-*sek-butylphenylcarbamid*, $C_{17}H_{20}ON_2$. Aus 4-Amino-*sek-butylbenzol* und Phenylisocyanat. Nadeln aus verd. A., F. 144° , l. in Ä. — *Sek-Butylanilin*, $C_{10}H_{15}N$. Aus h. Anilin und sek. Butylchlorid bei Ggw. von Jod. Als Nebenprod. aus Anilinchlorzink u. sek. Butylalkohol bei 180° . Fast farbloses, blumig riechendes Öl. Kp_{763} $224-225^\circ$. — $C_{10}H_{15}N, HCl$. Harte Drusen aus Bzl., sl. in W. — *Phenyl- β -butylnitrosamin*, $C_{10}H_{14}ON_2$. Aus vorstehender Verb. und HNO_2 . Hellgelbes, mit Dampf flüchtiges Öl. — *p- β -Butylphenol*. Aus 4-Amino-*sek-butylbenzol* durch Diazotieren u. Verkochen, helles Öl, Kp 238° , Nadeln, F. 59° . Entsteht auch aus Phenol u. n-Butylalkohol mit $ZnCl_2$. — *Acetylverb.* Farbloses Öl, Kp_{760} $244-246^\circ$. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{19}O_2$. Fast farbloses, dickes Öl. — *Nitro-p- β -butylphenol*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Aus p-*sek-Butylphenol* und verd. HNO_3 . Rotes Öl, Kp_{80} $196-200^\circ$. — *n-Butylanilin* liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder anderen Stoffen, wie $CoCl_2$, auf $200-240^\circ$ hauptsächlich 4-Amino-n-butylbenzol. Daneben entsteht anscheinend 4-Amino-1,3-di-n-butylbenzol, $C_{14}H_{23}N$ (Kp $295-300^\circ$, Sulfat wl.) und 4-n-Butylamino-n-butylbenzol (Kp $275-290^\circ$). — 4-n-Butylphenyl-n-butylnitrosamin, $C_{14}H_{23}ON_2$. Aus vorstehender Verb. mit HNO_2 . Gelbrotes, mit Dampf flüchtiges Öl. — Metallsalzverbb. des n-Butylanilins: $C_{10}H_{15}N, CoCl_2$. Grünlichblaue glasige M. aus Chlf. Wird bei 100° dickfl., wird von W. zerlegt. — $C_{10}H_{15}N, ZnCl_2$. Graue glasige M. aus Chlf. — Metallsalzverbb. des 4-Amino-n-butylbenzols: $(C_{10}H_{15}N)_2, ZnCl_2$. Käsiges Nd. aus wss. Lsg., wl. in W., A. u. Ä. Wird von verd. Säuren schnell zers. — $(C_{10}H_{15}N)_2, CoCl_2$. Blaues Krystallpulver aus CH_3OH . Wird von k. W. langsam zerlegt. — Cadmiumchloridverb., Krystalle aus CH_3OH . Wird von sd. W. zerlegt. Das Hydrochlorid des n-Butylanilins krystallisiert aus Essigester in unregulären Plättchen, wl. in k. Essigester. Metallsalzverbb. des Methylanilins: $C_7H_7N, CoCl_2$. Blaues Pulver, das beim Aufbewahren grüngelb wird. — $C_7H_7N, CdCl_2$. Weißes Pulver, wird von W. zerlegt. — *Methyl-n-butylanilin*, $C_{11}H_{17}N$. Aus Methylanilin und n-Butylbromid oder -chlorid oder aus n-Butylanilin und Methyljodid. Wird über die Phenylisocyanatverb. gereinigt. Hellgelbes Öl, Kp_{766} $242-243^\circ$. — $C_{11}H_{17}N, HCl$, Blättchen, sl. in W. und A. — $(C_{11}H_{17}N)_2, H_2, PtCl_6$. Orangegelber Nd., wl. in W. — *Pikrat*. Gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 90° . — *p-Nitrosomethyl-n-butylanilin*, $C_{11}H_{16}ON_2$. Aus dem Hydrochlorid vorstehender Base mit HNO_2 . Grünlichblaue Fl. — 4-Methylamino-n-butylbenzol, $C_{11}H_{17}N$. Aus 4-Amino-n-butylbenzol u. CH_3J . Fast farbloses Öl, Kp_{760} $262-265^\circ$. — 4-n-Butylphenylmethylnitrosamin, $C_{11}H_{16}ON_2$. Aus vorstehender Verb. mit HNO_2 . Hellgelbes Öl. Liefert mit k. rauchender HNO_3 in Eg. *Dinitro-n-butylphenyl-4-methylnitramin*, $C_{11}H_{14}O_6N_4$. Hellgelbe Platten aus Eg., F. 86° . — *Äthyl-n-butylanilin*, $C_9H_{13}N$. Aus Äthylanilin und n-Butylchlorid oder aus n-Butylanilin und C_2H_5J . Hellgelbes Öl, Kp_{763} 248° . — *Pikrat*, $C_9H_{12}N, C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Prismen oder Platten aus verd. A., F. 100° . — *p-Nitrosoäthyl-n-butylanilin*, $C_{12}H_{18}ON_2$. Dunkelblaues Öl. — 4-Äthylamino-n-butylbenzol,

$C_{11}H_{16}N$. Angenehm riechendes Öl, Kp_{763} 270—272°. — *4-n-Butylphenyläthyl-nitrosamin*, $C_{13}H_{18}ON_2$. Gelbes Öl. — *2-Amino-5-n-butyltoluol*, $C_{11}H_{17}N$. Aus o-Toluidin und n-Butylalkohol bei 200—240°. Hellgelbes Öl, Kp_{765} 265—268°. — $C_{11}H_{17}N, HCl$. Rosetten weißer Nadeln aus verd. HCl. — Acetylverb., $C_{13}H_{19}ON$. Krystalle aus verd. A., F. 89°. — *5-n-Butyltoluol-2-azo-β-naphthol*. Rote Nadeln aus Eg., F. 105—107°, zwl. in A., purpurn l. in konz. H_2SO_4 . — *4-Amino-3-n-butyltoluol*, $C_{11}H_{17}N$. Aus p-Toluidinchlorzink und n-Butylalkohol. Öl, Kp 265—270°. — Acetylverb., $C_{13}H_{19}ON$. Nadeln aus A., F. 129°. — *Methyl-n-butylanilin* liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder $CoCl_2$ u. a. n Butyl-p-toluidin. — Dibutylanilin liefert beim Erhitzen mit rauchender HNO_3 in Eg. *Trinitrophenyl-n-butylnitramin*; $C_{10}H_{11}O_3N_5$. Hellgelbe Platten aus rauchender HNO_3 , F. 100°, l. in A. und h. Eg. Alkoh. NaOH gibt tiefrote Färbung. Entsteht auch durch Nitrierung von Phenyl-n-butylnitrosamin. Methyl-n-butylanilin liefert in gleicher Weise *2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramin*, Äthyl-n-butylanilin liefert Trinitrophenyl-n-butylnitramin. (Journ. Soc. Chem. London 117. 103—37. Febr. 1920. [4/11. 1919.]) POSNER.

Robert George Fargher und Frank Lee Pyman, *Das anormale Verhalten von Glyoxalincarbon säureestern und -aniliden gegen Diazoniumsalze*. Die Kupplung von Natriumdiazobenzol-p-sulfonat in Sodalsg. bleibt bei den Estern und Aniliden der Glyoxalincarbon säuren, die das Carboxyl unmittelbar am Glyoxalinkern stehend haben, aus (Journ. Chem. Soc. London 115. 217; C. 1919. III. 570), was wohl auf eine gegenseitige Beeinflussung von Imino- und Carbonylgruppe zurückzuführen ist. Da diese Ester und Anilide n. Ag-Salze bilden, kann die Formel I. nicht in Frage kommen; dagegen kann in alkal. Lsg. II. gelten, wodurch eine Verwandtschaft mit den Glyoxalinnitron säuren zum Ausdruck käme, die ebenfalls nicht mit Diazobenzolsulfosäure in Sodalsg. kuppeln. Ein entsprechendes Verhalten zeigt der Anthranilsäureäthylester, indem er im Gegensatz zur freien Säure mit Diazobenzolsulfosäure in Sodalsg. nicht in Rk. tritt.



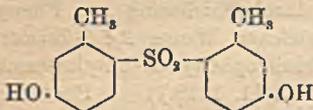
Experimentelles. *2-Methylglyoxalin-4-carbonsäureäthylester*, $C_7H_{10}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 156° (korr.), wl. in W., ll. in A.

— *2-Äthylglyoxalin-4-carbonsäureanilid*, $C_{13}H_{15}ON_2$, aus 2-Äthylglyoxalin-4,5-dicarbon säure beim Erhitzen mit Anilin, Nadeln aus W., F. 193° (korr.) nach dem Sintern bei 190°, ll. in A., swl. in sd. W.; gibt mit verd. HCl bei 130° *2-Äthylglyoxalin-4-carbonsäure*, $C_6H_8O_2N_2$, Nadeln mit $2H_2O$ aus W., schm. wasserfrei bei 252° (korr.) nach dem Sintern bei 248°. — Pikrat, $C_8H_8O_2N_2 \cdot C_6H_5O_2N_2$, Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ aus W., sintert oberhalb 170° und gibt bei etwa 195° eine klare Schmelze. — *2-Äthylglyoxalin-4-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 129° (korr.), ll. in A., wl. in W. — *2-Phenylglyoxalin-4-carbonsäureanilid*, $C_{16}H_{15}ON_2$, aus 2-Phenylglyoxalin-4,5-dicarbon säure beim Kochen mit Anilin, Nadeln aus A., F. 263° (korr.), unl. in sd. W., wl. in A. und anderen organischen Fl.; gibt bei 8—9-stdg. Erhitzen mit verd. HCl auf 145—150° *2-Phenylglyoxalin-4-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_2N_2$, Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ aus W., schm. wasserfrei bei 239° (korr.) unter Aufschäumen. — *2-Phenylglyoxalin-4-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 189° (korr.) nach dem Sintern oberhalb 183°, ll. in A., swl. in W. — *Glyoxalin-4-acetylchloridhydrochlorid*, $C_6H_8ON_2Cl \cdot HCl$, aus 5 g PCl_5 , 6 cem Thionylchlorid u. 4 g Glyoxalin-4-essigsäurehydrochlorid bei 50°, Blättchen, F. 127° (korr.) unter Zers.; gibt mit A. *Glyoxalin-4-essigsäureäthylester*. — *β-Glyoxalin-4-propionsäureäthylester*, Öl; saures Oxalat, $(C_8H_{13}O_4N_2)_2(C_2H_3O_4)_2$, Blättchen aus A., F. 160° (korr.) nach dem Sintern von 155° ab, ll. in W., wl. in k. A. — *α-Oxy-β-glyoxalin-4-propionsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_3N_2$, Tafeln aus Chlf., F. 118—119° (korr.), ll. in W.,

A., wl. in Chlf., unl. in Ä. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1015—20. Sept. [12/7.] 1919. London. Wellcome Chem. Research Labb.)

FRANZ.

Joseph Zehenter, *Über m-Oxytolylsulfone*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 37. 587; C. 1917. I. 184.) *m-Kresol* liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure 2 isomere *m-Oxytolylsulfone*, *3-Kresol-6-sulfosäure* u. eine *3-Kresolsulfosäure*, deren SO_2H -Gruppe sich vermutlich in 2- oder 4-Stellung befindet. — Man erhitzt *m-Kresol* mit $\frac{1}{2}$ Tl. rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) 10—12 Stdn. auf 140° , verd. mit W., nimmt unzers. *Kresol* und die entstandenen Sulfone mit Ä. auf, extrahiert die äth. Lsg. mit 10%ig. Sodalsg., fällt die Sulfone mit HCl und trennt mit k. CH_3OH , worin das α -Sulfon ll. ist. α -*m-Oxytolylsulfon*, *Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (Formel nebensteh.), Prismen (aus CH_3OH mit k. W.) oder



Platten (mit h. W.) mit $1\text{H}_2\text{O}$, F. 115 — 116° ; fast unl. in W., ll. in Ä., CH_3OH und A., schwerer in CS_2 in Bzl.; ll. in Laugen und NH_3 . Gibt in Ä. mit Br *Tetrabrom-m-oxytolylsulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4\text{S}$, fast farblose Nadeln (aus w. A. mit W.), F. 225° ,

fast unl. in k. und h. W., wl. in k., ll. in h. CH_3OH , A. und Bzl. — *Diacetyl-m-oxytolylsulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, Prismen (aus A.), F. 142° , l. in w. Bzl., Toluol und Eg. — *Dibenzoyl-m-oxytolylsulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, Prismen (aus A.), F. 153 bis 154° ; wl. in k., ll. in w. Bzl., Xylol und Ä. — Beim Erwärmen von α -*m-Oxytolylsulfon* mit wss. CrO_3 tritt Chinongeruch auf; mit HNO_3 (D. 1,4) entsteht 2,4,6-Trinitrokresol.

Neben der α Verb. entsteht in geringer Menge β -*m-Oxytolylsulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$; farblose, an der Luft verwitternde Prismen mit $1\text{CH}_3\text{OH}$ (aus h. CH_3OH), F. 196 bis 197° , sublimiert im Luftstrom unzers. bei 180 — 200° ; wl. in k. u. w. W. und CS_2 , l. in w. A. und Bzl. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, Prismen (aus A.), F. 197° ; ll. in w. Bzl., Eg., Ä. und Aceton. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, Prismen (aus Toluol), F. 224 — 225° . — β -*m-Oxytolylsulfon* wird durch wss. CrO_3 auch beim Erwärmen nur wenig angegriffen; mit w. HNO_3 (D. 1,4) entsteht 2,4,6-Trinitrokresol. — Das Ba-Salz der bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf *m-Kresol* außer den beiden Sulfonen und der 3-Kresol-6 sulfosäure in geringer Menge entstehenden *Kresolsulfosäure*, $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{S})_2$, ist in W. leichter l. als das Salz der 6-Sulfosäure; Krystallwarzen (mit $1\text{H}_2\text{O}$) zers. sich über 100° . $\text{KC}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{S} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, farblose Prismen; gibt mit FeCl_3 Violettfärbung, die durch A. verschwindet. (Monatshefte f. Chemie 40. 377—89. 6/3. 1920. [9/10.* 1919.] Innsbruck, Chem. Lab. d. Oberrealschule.)

HÖHN.

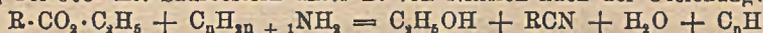
Richard Weiß, *Ein Beitrag zur Frage der asymmetrischen Synthese*. Die unsymm. Ketonene ($\text{RR}'\text{C}:\text{C}:\text{O}$) liefern mit Alkoholen Ester der disubstituierten Essigsäuren ($\text{RR}'\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{R}''$), deren tertiäres C-Atom asymmetrisch ist; bei Verwendung eines opt.-akt. Alkohols bietet daher diese Rk. die Möglichkeit zur direkten B. eines aktiven Säurerestes. In der Tat entsteht aus Phenyl-*p*-tolylketon und *l*-Menthol der *l*-Menthylester der *d*-Phenyl-*p*-tolylessigsäure (vgl. MC KENZIE, WIDDOWS, Journ. Chem. Soc. London 107. 702; C. 1915. II. 533.)

Experimentelles. *Benzyl-p-tolylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, dargestellt aus Phenylacetylchlorid und Toluol mit AlCl_3 , gibt mit überschüssigem Br in sd. Chlf. *Dibrombenzyl-p-tolylketon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OBr}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$; gelbliche Prismen (aus A.), F. $127,5$ — 128° , liefert bei der Kalischmelze *p*-Toluylsäure. — *p*-Methylbenzil, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Dibrombenzyl-*p*-tolylketon mit A. auf 140 — 160° ; Krystalle (aus A.), im Vakuum destillierbar. Gibt mit Hydrazin in A. nur wenig krystallisierte Verb. neben viel sirupöser Substanz. — Durch 10-stünd. Erhitzen des Diketons mit konz. wss. KOH auf 150 — 160° im Eisenrohr erhält man *Phenyl-p-tolylglykolsäure*,

$C_{17}H_{14}O_2 = (C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_4)C(OH) \cdot CO_2H$; Krystalle (aus Eg.), F. 131—133°, färbt sich mit konz. H_2SO_4 blutrot. Gibt mit PCl_5 *Phenyl-p-tolylchloroessigsäurechlorid*, $C_{15}H_{12}OCl_2 = (C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_4)CCl \cdot COCl$ (gelbliches Öl, Kp._{0.01} 154—158°, zers. sich an feuchter Luft), welches in äth. Lsg. bei Einw. von Zink das (nicht isolierte) *Phenyl-p-tolylketen*, $(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_4)C : CO$, liefert. — *d-Phenyl-p-tolylessigsäure-l-menthylester*, $C_{25}H_{32}O_2 = (C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_4)CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, aus dem Keten und l-Menthol in Ä. bei 24-stünd. Stehen; gelbliches, zähes Öl, Kp.₁ 190—196°, $[\alpha]_D = -45,40^\circ$; gibt beim Kochen mit alkoh. Kali racemisierte Phenyl-p tolylessigsäure und l-Menthol.

Bei der Darst. der Phenylelessigsäure durch Verseifung von Benzylcyanid erhält man als in Sodalsg. unl. Nebenprod. das auch aus Phenylacetylchlorid und Benzylamin nach SCHOTTEN-BAUMANN darstellbare, *Phenylacetbenzylamid*, $C_{16}H_{16}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Krystalle (aus W.), F. 122°, l. in Ä., Aceton, A. und Eg.; sehr beständig, verändert sich nicht bei längerem Erhitzen mit wss.-alkoh. Kali. (Monatshefte f. Chemie 40. 391—402. 6/3. 1920. [30/10.* 1919.] Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

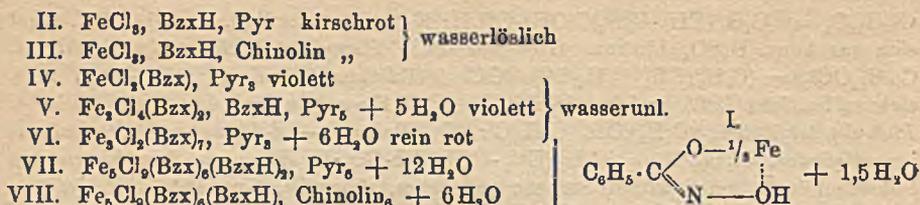
A. Mailhe, *Neue katalytische Darstellungsmethode für Nitrile*. (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha 15. 9545; C. 1920. I. 114.) Primäre Amine reagieren in Ggw. von Al_2O_3 bei 500° mit Säureestern unter B. von Nitrilen nach der Gleichung:



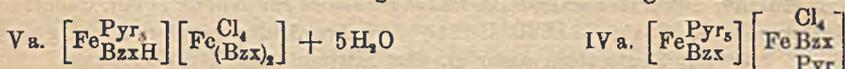
Sie liefert *Benzoessäuremethylester* mit Äthylamin *Benzonitril*, Methylalkohol und ein Gasgemisch aus 1 Vol. H und 4 Vol. C_2H_4 . Aus *p-Toluylsäureäthylester* und Äthylamin wurde bei 440—450° ausschließlich *p-Toluyläthylamid*, $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, F. 89—90°, erhalten, während bei 500° nur *p-Tolunitril* entstand. Die Umsetzung zwischen *Isoamylvalerat* (Kp. 187—190°) und Äthylamin lieferte Isovaleronitril, Äthylen, Amylen, Amylalkohol u. seine Zersetzungsprod. Ferner wurden erhalten: aus *Isoamylamin* und *Benzoessäureäthylester* *Benzonitril* u. andere Prodd., aus *Isobuttersäuremethylester* und *Isoamylamin* *Isobutyronitril*, aus *Benzoessäureäthylester* und *4-Aminoheptan* ein wenig *Benzonitril*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 813—15. 29/3. [22/3.*]) RICHTER.

B. F. Weinland und Gertrud Baier, *Über Ferribenzydroxamsäureverbindungen*. Benzhydroxamsäure gibt mit $FeCl_3$ zuerst einen roten Nd., der sich bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ mit tief violetter Farbe löst (vgl. LOSSEN, LIEBIGS Ann. 161. 356). Dieser rote, krystallinische Nd. bildet sich auch durch Zusatz von $FeCl_3$ zur wss. Lsg. von benzhydroxamsaurem Alkali. Sowohl das direkt gefällte, als das umkrystallisierte Salz enthält auf 1 Atom Fe 3 Benzhydroxamsäurereste und $1\frac{1}{2}$ Mol. W. Seinem Verhalten nach handelt es sich hier um ein *inneres Komplexsalz* (I.) mit einem fünfgliedrigen Ring. Obgleich in W. swl., löst es sich leicht in wss. Lsgg. von Basen aller Art (Alkalihydroxyd, NH_3 , N_2H_4 , Pyridin usw.), sowie in verd. Säuren wahrscheinlich unter B. von Salzen. Diese scheinen nur in der Lsg. zu bestehen; denn das Salz scheidet sich aus allen diesen Lsgg. unverändert aus, besonders schön krystallisiert aus verd. NH_3 -Lsg. Auch aus der Lsg. in wasserfreiem Pyridin erhält man es unverändert wieder. Konz. Säuren wirken zers., ebenso Laugen in der Hitze, sowie Schwefelalkalien. Dagegen bekommt man aus alkoh. Lsgg. wechselnder Mengen von $FeCl_3$, Benzhydroxamsäure und Pyridin Verb., die aus Fe, Benzhydroxamsäure, Cl und Pyridin bestehen. Bei der Formulierung bezeichnen Vff. mit BzxH das ganze Mol. Benzhydroxamsäure, den Rest $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot O$ dieser Säure mit Bzx.

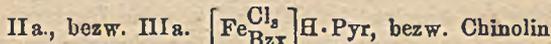
Die Verb. sind teils kirschrot, teils rein rot, teils violett, auch in ihrer alkoh. Lsg. Die der Benzhydroxamsäure gegenüber und überhaupt an Pyridin reicheren sind violett (IV. und V.), wie auch die Lsgg. aller übrigen Salze in Pyridin diese Farbe zeigen. Die an Benzhydroxamsäure dem Pyridin gegenüber reicheren Salze



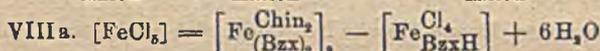
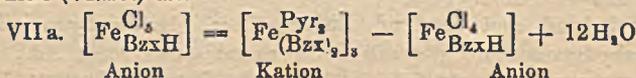
sind rot (VI., VII. und VIII.). Die kirschroten Salze II. und III. enthalten Pyridin und Benzhydroxams\u00e4ure in \u00e4quimolekularer Menge. S\u00e4mtliche Salze l\u00f6sen sich in verd. S\u00e4uren mit violetter Farbe. Aus diesen Lsgg. f\u00e4llen Alkalien erst beim Erhitzen das Fe vollst\u00e4ndig als $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NH_3 dagegen nicht. In Laugen und NH_3 l\u00f6sen sich die Salze mit roter Farbe. Beim Erhitzen dieser Lsgg. scheidet sich das Fe als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mehr oder weniger vollst\u00e4ndig aus. Schwefelalkalien zers. Der violetten Verb. V. geben Vff. die Konstitutionsformel Va., deren Kation ein ganzes Mol. Benzhydroxams\u00e4ure enth\u00e4lt, das durch eine Nebervalenz des N- oder eines O-Atoms mit dem Fe vereinigt ist. Das violettfarbig und swl. Salz IV.



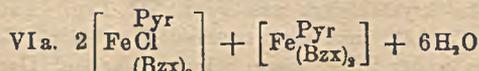
mu\u00df entsprechend konstituiert sein; daher ist seine Formel zu verdoppeln (vgl. IV a.). Ein komplexes Benzhydroxamatochloro-Anion liegt auch den kirschroten, wasserl\u00f6slichen Salzen II. u. III. zugrunde, sie haben aber als Kation nicht einen Ferripyridinkomplex, sondern vielmehr Pyridin, bezw. Chinolin, so da\u00df sie als das Pyridin-, bezw. Chinolinsalz einer Trichlorobenzhydroxamatoferris\u00e4ure aufzufassen sind:



Im Salz VII. nehmen Vff. ein Tetrachlorobenzhydroxamato- und ein Pentachlorobenzhydroxamato-Anion (vgl. VII a.), u. im Salz VIII. au\u00df\u00e4r dem ersteren ein Pentachloroanion (VIII a.) an:



In diesem Kation hat das Fe-Atom die Koordinationszahl 4, es unterscheidet sich demnach von demjenigen der violetten Salze IV. und V. Hierdurch erkl\u00e4ren Vff. die Abweichung der Farbe bei \u00e4hnlichen Anionen. Die rote, wasserunl. Verb. VI. ist sehr arm an Chlor, dagegen reich an Benzhydroxams\u00e4ure; sie n\u00e4hert sich also in der Zus. dem gleichfalls roten und wasserunl. inneren Komplexsalz I. und wird auch als solches, und zwar als eine Verb. von 2 Einzelmolek\u00fclen, aufgefa\u00df\u00e4t (VI a.):



Unl. in W. sind diejenigen Verbb., welche innere Komplexsalze vorstellen (I. und VI.), und die, welche ein pyridinreiches Kation enthalten (IV. u. V.). L\u00f6slich in W. sind diejenigen, die ein pyridinarmes Kation besitzen (VII. u. VIII.), und die Salze I. und II., die das Pyridin-, bezw. Chinolinsalz eines chlorreichen Chlorobenzhydroxamato-Anions sind. \u00dcber die Ursache der F\u00e4rbung bei der Benzhydroxams\u00e4ure- FeCl_3 -Rk. l\u00e4\u00df\u00e4t sich etwas Gewisses nicht aussagen.

Experimentelles. *Ferribenzhydroxamat* (I.), als roter Nd. erhalten beim Versetzen einer Lsg. von $\frac{3}{100}$ Mol. Benzhydroxams\u00e4ure in ca. 300 ccm W. mit $\frac{45}{100}$ Mol.

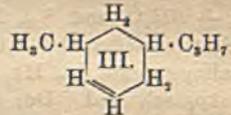
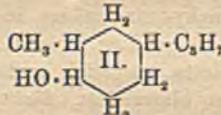
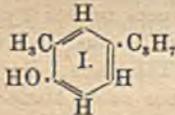
Na_2CO_3 u. einer Lsg. von $\frac{1}{100}$ Mol. $\text{FeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm W. Bräunlichrote Stäbchen. Aus 96 $\frac{0}{10}$ ig. A. krystallisiert die Verb. in unregelmäßig sechseckigen, kupferroten, glänzenden Tafelchen, aus verd. A. in Nadeln. Zur Umkrystallisation eignen sich auch Aceton und wss. NH_3 . Der Strich ist rot. L. in CH_3OH , Chlf., unl. in Bzl. u. Ä. — Pyridintrichlorobenzhydroxamatoferriat (II.), durch Verdunsten einer Lsg. von $\frac{1}{100}$ Mol. $\text{FeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\frac{1}{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure u. $\frac{1}{100}$ Mol. Pyridin in 20 ccm 96 $\frac{0}{10}$ ig. A. Fast schwarzes, krystallinisches Pulver, u. Mk. schlecht ausgebildete, braunviolette Blättchen. Der Strich ist kirschrot. — Darst. u. Eigenschaften des Chinolintrichlorobenzhydroxamatoferrats (III.) entsprechen vollkommen denen des Salzes II. — IV. durch Verdunsten einer Lsg. von $\frac{1}{100}$ Mol. $\text{FeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\frac{1}{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure in 15–20 ccm reinem Pyridin. Das Salz scheidet sich auch aus einer Lsg. von II. in Pyridin aus. Schwarze Krystallaggregate, u. Mk. blaßviolette, ungleich sechseckige Tafelchen, die stark hygroskopisch sind. Der Strich ist blauviolett, färbt sich aber nach kurzer Zeit kirschrot. Unl. in W., wird aber davon sogleich in I. verwandelt. Die alkoh. Lsg. ist rotviolett. — V. Darst. und Eigenschaften wie bei IV., nur werden statt $\frac{1}{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure $\frac{2}{100}$ oder $\frac{3}{100}$ Mol. angewendet. U. Mk. rechteckige, bräunlichviolette Tafelchen. — VI. durch Verdunsten einer Lsg. von $\frac{1}{100}$ Mol. $\text{FeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\frac{3}{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure und $\frac{3}{100}$ Mol. Pyridin in ca. 20 ccm A. U. Mk. rotbraune Nadeln oder schmale, lange, dachförmige begrenzte Tafeln; luftbeständig. L. in A. mit roter, in Aceton mit brauner, in Chlf. mit braunroter und in Pyridin mit rotvioletter Farbe. Aus A. nicht umzukrystallisieren. Unl. in W., wird aber davon rasch in I. verwandelt. — VII. durch Verdunsten einer Lsg. von $\frac{1}{100}$ Mol. FeCl_2 (wasserfrei), $\frac{2}{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure u. $\frac{1}{100}$ Mol. Pyridin in ca. 20 ccm absol. A. Dunkelrotes, matt glänzendes Pulver. U. Mk. braunrote, schlecht ausgebildete Kryställchen. Der Strich ist dunkelrot. Stark hygroskopisch. Wird von W. zers.: es bildet sich Verb. I., gleichzeitig entsteht eine tiefrote Lsg. L. in CH_3OH u. Chlf. mit roter, in Pyridin mit tiefvioletter Farbe. — VIII. Darst. und Eigenschaften analog denen der Verb. VII (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 685 bis 696. 17/4. [2/3.] Tübingen, Chem. Lab. d. Univ.) WEGE.

A. Haller und R. Cornubert, Über die Konstitution des Dimethylcyclohexanons, das durch Methylierung von Natrium- α -methylcyclohexanon entsteht. (Vgl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 179; C. 1913. II. 1143.) Ein in 46 $\frac{0}{10}$ ig. Ausbeute aus α -Methylcyclohexanon erhaltenes, sehr reines Dimethylcyclohexanon zeigte Kp. 170,5–171 $^{\circ}$ (korr.), D_{20}^{20} 0,9137, n_D^{20} 1,4480, Mol.-Refr. 36,92, ber. 37,00. Diese Zahlen stimmen überein mit den Werten von v. AUWERS und LANGE (LIEBIGS Ann. 401. 303; C. 1914. I. 243) und MEERWEIN und UNKEL (LIEBIGS Ann. 376. 152; C. 1910. II. 1600) für das a. Derivat u. von v. AUWERS und KROLLPFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1226; C. 1915. II. 467) für das s. Derivat. Durch Kondensation mit Benzaldehyd wurde hieraus in Ggw. von Na-Äthylat in 26 $\frac{0}{10}$ ig. Ausbeute, in Ggw. von Na-Methylat in 20 $\frac{0}{10}$ ig. Ausbeute α -Benzyliden- α , α -dimethylcyclohexanon vom F. 82–82,5 $^{\circ}$ u. Kp.₃₀ 191–192 $^{\circ}$ (korr.) erhalten. Durch Sättigen eines Gemisches von Dimethylcyclohexanon und Benzaldehyd mit HCl-Gas und Behandlung des Rk.-Prod. mit alkoh. KOH wurden neben dieser Verb. in wechselnder Menge erhalten: ein citronengelbes, öliges Benzylidendimethylcyclohexanon vom Kp.₃₀ 197–198 $^{\circ}$ (korr.) u. zwei Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ vom F. ca. 117–118 $^{\circ}$, ll. in w. A., swl. in k. A., und F. 188–190 $^{\circ}$, swl. in h. A. Verss. zur Darst. der Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ aus Benzylidendimethylcyclohexanon und Benzaldehyd oder Benzoin durch HCl-Gas mißlingen. Offenbar handelt es sich um anomale Kondensationsprodd. Für das Dimethylcyclohexanon ergibt sich aus diesen Unterss. in Übereinstimmung mit v. AUWERS u. KROLLPFEIFFER die Kon-

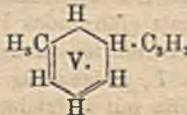
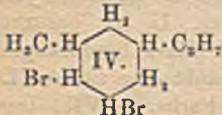
stitution eines α, α -Dimethylcyclohexanons. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 700—5. 22/3.)

RICHTER.

George Gerald Henderson und Thomas Frederick Smeaton, *Beiträge zur Chemie der Terpene. Teil XIX. Synthese eines m-Menthadiens aus m-Isocymol.* (Teil XVIII.: Journ. Chem. Soc. London 105. 1710; C. 1914. II. 1106.) Vf. haben versucht, ein Menthadien der m-Reihe mit zwei Doppelbindungen im Kern darzustellen, um seine Eigenschaften mit denen des entsprechenden p-Menthadiens zu vergleichen. Die Einzelheiten der Synthese sind aus dem experimentellen Teil zu erschen, doch sind im Original noch Beweisgründe für die Richtigkeit der angenommenen Konstitutionsformeln angeführt.



Experimentelles. 6-Oxy-m-isocymol (I.). Aus 1-Methyl-3-isopropylbenzol (m-Isocymol) durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 , Trennung der m-Isocymol-6-sulfosäure als Ba-Salz von der gleichzeitig in kleinen Mengen entstehenden 4-Sulfosäure, und Schmelzen des K-Salzes der ersteren mit 6 Tln. KOH. Farblose, stark lichtbrechende Fl. Kp. 231° . Der Dampf reizt die Lungen. — 1-Methyl-3-isopropylcyclohexan-6-ol (II.). Aus vorstehender Verb. beim Überleiten mit reinem H_2 über auf $170-180^\circ$ erhitztes, fein verteiltes Ni, farbloses, angenehm riechendes, etwas dickfl. Öl, wl. in W., ll. in A. u. Ä., Kp.₇₆₀ $119-121^\circ$, D.₂₀²⁰ 0,9156, $n_D^{20} = 1,46659$. — 1-Methyl-3-isopropyl- Δ^5 -cyclohexen, $C_{10}H_{18}$ (III.). Aus vorstehender Verb. durch mehrtägiges Kochen mit wasserfreier Oxalsäure. Farblose, angenehm riechende, bewegliche Fl. Kp.₇₆₀ $167-168^\circ$, D.₂₀²⁰ 0,8222, $n_D = 1,45683$. — 5,6-Dibrom-1-



methyl-3-isopropylcyclohexan (IV.). Aus vorstehender Verb. mit Br in Eg. unter Kühlung, schweres Öl. — 1-Methyl-3-isopropyl- $\Delta^{1,6}$ -cyclohexadien ($\Delta^{1,6}$ -m-Menthadien), $C_{10}H_{16}$ (V.). Aus vorstehendem Dibromid beim Kochen mit alkoh. KOH, angenehm riechendes Öl, Kp.₇₆₀ $169-171^\circ$, D.₂₀²⁰ 0,8515, $n_D^{20} = 1,47270$. Gibt mit H_2SO_4 rote, mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 violette Färbung. Verändert sich beim Stehen, wahrscheinlich durch Polymerisation. (Journ. Chem. Soc. London 117. 144—49. Febr. [15/1.] Glasgow, Univ.)

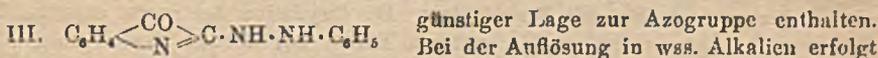
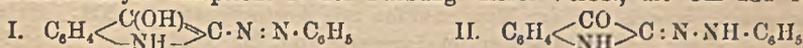
POSNER.

R. Fosse, *Synthese von Säuren durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Alkohole mit Pyranring. Ersatz des Hydroxyls durch die Radikale $CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CHR \cdot CO_2H$.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. II. 611) Nachzutragen ist folgendes: Dinaphthopyrylbernsteinsäure. Krystallisiert mit 1 Mol. Krystallessigsäure. (Ann. de Chimie [9] 13. 87—104. Jan.-Febr.) RICHTER.

R. Fosse, *Synthese von einbasischen Säuren durch Einwirkung von Malonsäure auf die substituierten Benzhydrole. Ersatz von OH durch das Radikal $CH_2 \cdot CO_2H$.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 478.) Nachzutragen ist folgendes: p-Methoxyphenyl- α -naphthyl- β, β -propionsäure. Farblose Nadeln aus Bzl.-P.Ae. F. $116-117^\circ$. — p-Dimethylaminophenyl- α -naphthyl- β, β -propionsäure. Krystalle aus Bzl. F. $183-185^\circ$. (Ann. de Chimie [9] 13. 105—20. Jan.-Febr.) RICHTER.

J. Martinet und O. Dornier, *Über Azoverbindungen des Indoxyls.* Trägt man in ein mit H_2SO_4 neutralisiertes Gemisch von Eis u. Indoxylschmelze eine Diazoverb. ein, so entsteht rasch ein blau- bis braunroter Nd., den man aus den üblichen Lösungsmitteln umkrystallisiert. Auf diesem Wege wurden erhalten: Benzolazoindoxyl, F. ca. 240° (Bloc MAQUENNE), 2-Methylbenzolazoindoxyl, F. ca. 249° ,

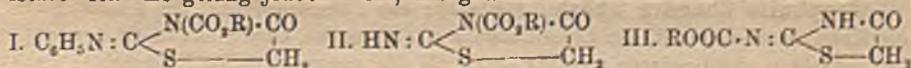
3-Methylbenzolazaindoxyl, F. ca. 232°, *4-Methylbenzolazaindoxyl*, F. ca. 256°, *2,4-Dimethylbenzolazaindoxyl*, F. ca. 244°, *2,3,5-Trimethylbenzolazaindoxyl*, F. ca. 245°, *α-Naphthalinazaindoxyl*, F. ca. 202°, *β-Naphthalinazaindoxyl*, F. ca. 220°. Sämtliche Verbb. schmelzen wenig scharf und unter Zers. Zll. in den üblichen Mitteln, kristallisieren schwierig aus der h. gesättigten Lsg.; wl. in w. wss. Alkalien und aus diesen Lsgg. durch CO₂ fällbar. Die Lsgg. in H₂SO₄ sind wenig charakteristisch gefärbt. Aus der Lsg. in Eg. werden sie durch W. gefüllt und färben in diesem Zustande Wolle und Seide in Nuancen, deren Tiefe mit dem Mol.-Gew. zunimmt. Die Reduktion mit Zn in alkal. Lsg. liefert in Übereinstimmung mit BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2190) Indoxyl, bezw. Indigo. Die Reduktion des Benzolazaindoxyls mit alkal. Hydrosulfit ergab Anilin, NH₃ und Indirubin, die Spaltung des Moleküls scheint daher zunächst zwischen den beiden N-Atomen zu erfolgen. Das von den Vff. dargestellte Benzolazaindoxyl ist identisch mit der von HELLER aus Isatin α anil u. Phenylhydrazin erhaltenen Verb. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1298; C. 1907. I. 1426). Von den drei möglichen Formeln des Benzolazaindoxyls entspricht I. der Färbung dieser Verbb., die OH und NH in



Bei der Auflösung in wss. Alkalien erfolgt keine Umlagerung, denn die eintretende Farbvertiefung entspricht der Regel. Dagegen ist II. mit der Färbung der Verbb. nicht vereinbar, da die Bindung des Auxochroms C₆H₅·NH an das Chromophor C:N eine Abnahme der Färbung gegenüber Isatin bedingen müßte, wie das Beispiel des Isatin-β-phenylhydrazons zeigt. Während III. die Färbung befriedigend erklärt, ist I. allein in stande, die phenolischen Eigenschaften der Azaindoxyle zu deuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 592—94. 8/3.)

RICHTER.

Augustus Edward Dixon und Raymond Thomas Joachim Kennedy, *Acylsubstituierte Isothiohydantoine*. (Vgl. DIXON, TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London 101. 558; C. 1912. II. 427.) Für die z. B. aus a,b-Phenylcarbäthoxythioharnstoff mit Chloracetylchlorid entstehenden *Carboxalkylphenylisothiohydantoine* kann die Konstitution I. als sicher angesehen werden. Dagegen ist für die *Carboalkylisothiohydantoine* die Entscheidung zwischen den beiden Formeln II. und III. nicht leicht. Die Vff. haben daher versucht, durch Einw. von Chloracetylchlorid auf a-Acetyl-b-carbäthoxythioharnstoff die Verb. III. synthetisch zu erhalten, um festzustellen, ob diese mit der aus Carbäthoxythioharnstoff selbst entstehenden Verb. isomer ist. Es gelang jedoch nicht, das gewünschte Thiocarbid zu erhalten.



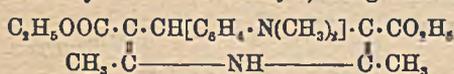
Experimentelles. *Phenylcarbäthoxyisothiohydantoin*, C₁₁H₁₁O₃N₂S (I.). Aus a,b-Phenylcarbäthoxythiocarbamid beim Erhitzen mit Chloracetylchlorid. Nadeln aus Eg., wl. in h. A., Bzl. und k. Eg. Zers. beginnt gegen 220°, F. 250°. Liefert mit h. konz. HCl *Phenyldioxythiazol* (Prismen, F. 143—144°), CO₂, NH₃ u. etwas Anilin. — *Carbäthoxymethoxyisothiohydantoin*, C₁₁H₁₀O₃N₂S. Analog aus a,b-Phenylcarbomethoxythiocarbamid. Krystalle aus Eg., zll. in Eg. Zers. sich beim Erhitzen allmählich, ohne zu schmelzen. — *Phenylcarboxy-o-tolyisothiohydantoin*, C₁₇H₁₄O₃N₂S. Aus a-Phenyl-b-carboxy-o-tolythiocarbamid und Chloracetylchlorid in sd. Bzl. Rechtwinklige Prismen aus A. F. 169—170°, wl. in k. A. und Bzl. — *Carbäthoxyisothiohydantoin*, C₈H₈O₃N₂S. Das Hydrochlorid entsteht aus Carbäthoxythiocarbamid und Chloracetylchlorid in h. Bzl. Die Base entsteht durch Umkrystallisieren aus A. bei Ggw. von fein verteiltem CaCO₃. Die Base entsteht

auch aus Carbäthoxythiocarbamid und Chloressigester in A. bei Ggw. von CaCO_3 . Nadeln aus A., F. 173—174° unter Zers., wl. in k. W., zll. in A., ll. in Eg. Liefert mit h., verd. HCl Dioxythiazol. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HCl}$. Gelblichweiße Nadeln. Zers. sich von 160° ab, bei 200° noch nicht geschm., unl. in Bzl., l. in h. Eg. unter HCl-Abspaltung. Liefert mit h. W. oder langsamer mit sd. A. Dioxythiazol. — *Carbomethoxyisothiohydantoin*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Analog aus Carbomethoxythiocarbamid mit Chloracetylchlorid in h. Bzl. oder mit Chloressigester in Ggw. von CaCO_3 . Ähnelt der Äthylverb., hat aber keinen F., sondern zers. sich von 170° ab. — *Carbophenoxyisothiohydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Aus Carbophenoxythiocarbamid. Gelbe Krystalle aus A. F. 185—186°. Entsteht nicht mit Chloressigester, auch nicht bei Ggw. von CaCO_3 . (Journ. Chem. Soc. London 117. 74—79. Februar 1920. [10/12. 1919.] Cork. Univ. College. Chem. Department.)

POSNER.

Leonard Eric Hinkel und **Herbert William Cremer**, *Die Kondensation von Acetessigester mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Ammoniak*. Es wird versucht, den Einfluß von Substituenten auf die Pyridinkondensation nach HANTZSCH aufzuklären. Bei Verwendung von p-Dimethylaminobenzaldehyd verläuft die Rk. sehr langsam. Sowohl bei der Kondensation mit Acetessigester u. NH_3 , als auch mit Acetessigester und β -Aminocrotonsäureester sind die Ausbeuten viel geringer als bei der analogen Rk. mit Benzaldehyd. Die Oxydation der zuerst entstehenden Dihydroverb. kann nicht wie in anderen Fällen mit nitrosen Gasen ausgeführt werden, weil hierbei die p-Dimethylaminophenylgruppe als p-Nitrosodimethylanilin abgespalten wird.

Experimentelles. *4,p-Dimethylaminophenyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ (Konstitution nebenstehend). Aus 30 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 52 g Acetessigester und 3,4 g NH_3 in 70 ccm A.



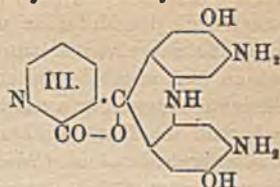
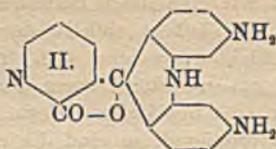
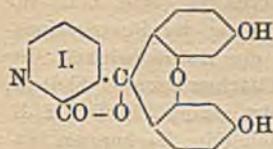
durch Stehen (1 Stde.) u. Erhitzen auf dem Wasserbade (9 Stdn.). Nadeln aus A., Aceton oder Essigester,

F. 153,5°. Entsteht auch aus gleichen Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd, Acetessigester u. β -Aminocrotonsäureester bei 120°. — $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Krystallpulver, F. 201°. Oberhalb des F. heftige Zers. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Krystalle aus Aceton oder Essigester, F. 182—183°. — *4-p-Dimethylaminophenyl-2,6-dimethylpyridindicarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus vorstehend beschriebenem Dihydroester beim Erhitzen mit sublimiertem Schwefel auf 150°. Krystalle aus A. oder PAe., F. 124,5°, ll. in Bzl., Ä., Chlf. und h. A., l. in verd. HCl. Wird von sd. alkoh. KOH verseift. (Journ. Chem. Soc. London 117. 137—40. Februar 1920. [23/11. 1919.] London, King's College.)

POSNER.

Praphulla Chandra Ghosh, *Farbstoffe aus Chinolinsäure*. Die Chinolineine, die Kondensationsprodd. der Chinolinsäure mit Phenolen oder Aminen sind weniger tief gefärbt u. fluorescieren weniger stark als die entsprechenden Phthaleine; Farbtiefe und Stärke der Fluorescenz laufen parallel. — *Chinolinsäure*, aus 10 g Chinolin in 150 ccm Aceton und der berechneten Menge KMnO_4 in 5%ig., wss. Lsg. bei etwa 10°; als Nebenprod. entsteht ein Stoff mit 17,16% N, gelbliche Nadeln aus A., F. 71—72°, unl. in Alkali, mit Wasserdampf flüchtig. — *Chinolinsäureanil*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, aus 0,5 g Chinolinsäure u. 2 ccm Anilin beim Erhitzen in 10—15 Min., farblose Nadeln, F. 248—251°. — *Chinolinylphenylhydrazin*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{C}(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus 0,5 g Chinolinsäure u. 2 ccm Phenylhydrazin beim Erhitzen in 10 Min., Krystalle, F. 237—238° (Zers.). — *Resorcinchinolinein*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (I.), aus 2 g Chinolinsäure und 4 g Resorcin bei 180—200° in 2 Stdn., amorpher Nd., aus A. durch W. gefällt, F. 266—267° (Zers.), fluoresciert in A., Aceton, Toluol, die Lsg. in wss. KOH fluoresciert orangegrün; $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, Nd. — *Phloroglucinchinolinein*, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, aus Chinolinsäure u. Phloroglucin bei 130—150° in 10 Min.,

rote Krystalle aus W., F. 275—277° (Zers.), all. in A. — *m*-Phenylendiaminchinolinein, $C_{19}H_{14}O_2N_4$ (II.), aus 1 g Chinolinsäure u. 3 g *m*-Phenylendiaminhydrochlorid



bei 210—220° in 25 Min., Nd., aus A. durch Ä. gefällt, F. 232—235° (Zers.). — *m*-Dimethylaminophenolchinolinein, $C_{21}H_{21}O_2N_3$, aus 0,75 g Chinolinsäure und 1,5 g *m*-Dimethylaminophenol bei 120—150° in 20 Min., Krystalle aus verd. A., F. 148 bis 151° (Zers.), fluoresciert in A. rotviolett, in Eg. oder alkoh. HCl noch tiefer. — 2,4-Diaminophenolchinolinein, $C_{19}H_{14}O_4N_4$ (III.), aus 1 g Chinolinsäure u. 3 g 2,4-Diaminophenolhydrochlorid bei 180° in wenigen Min., rotbrauner, amorpher Nd., aus A. durch W. gefällt, schm. nicht bis 290°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1102 bis 1105. Sept. [31/7.] 1919. Bengal, Indien. Dacca College. Chem. Lab.) FRANZ.

Paul Diergart, *Emetin. Ein Wort zur Klarstellung seiner Entdeckung.* In einer Bemerkung zur Veröffentlichung S. RABOWs (Chem.-Ztg. 44. 110; C. 1920. II. 658) wird mitgeteilt, daß Emetin von PELLETIER und MAGENDIE (Annales de Chim. et de Physique 4. 172—85) schon im Jahre 1817 entdeckt worden ist. (Chem.-Ztg. 44. 199. 6/3. Bonn.) PFLÜCKE.

A. Goris und Ch. Vischniac, *Eigenschaften und Zusammensetzung der Primverose.* (Bull. Sciences Pharmacol. 27. 13—16. — C. 1920. I. 469.) KEMPE.

René Wurmser, *Die Wirkung des Lichtes auf das kolloidale Chlorophyll in Gegenwart von Stabilisatoren.* Kolloides Chlorophyll, nach WILLSTATTER u. STOLL bereitet, ist noch weit lichtempfindlicher, als das in den Pflanzen befindliche. Durch gewisse Kolloide läßt sich die Empfindlichkeit erheblich herabsetzen; am stärksten wirkte von den geprüften Substanzen Gelatine, viel schwächer Eiereiweiß und Gummi arabicum, gar nicht Stärke. In den Pflanzen könnte dazu noch ein Einfluß der Salze auf die gebildeten Komplexe kommen. Wenn das Schutzkolloid durch Abhaltung des O wirkt, kann man vielleicht dasselbe von CO₂ erwarten. (C. r. soc. de biologie 83. 437—38. 27/3. [12/3*].) SPIEGEL.

J. Thonnard, *Beitrag zum Studium der Hämoglobine.* Für die Reduktion des Oxyhämoglobins mit Schwefelammonium zur Unterscheidung von Kohlenoxydhämoglobin sind sowohl die Konz. des Reduktionsmittels als auch die Temp. und der Ursprung des zu untersuchenden Blutes von erheblicher Bedeutung. Es werden Unters. hierüber an menschlichem und tierischem Blute mitgeteilt. Unter sonst gleichen Verhältnissen sind die Oxyhämoglobine der Warmblüter weit beständiger, als diejenigen der Kaltblüter. (C. r. soc. de biologie 83. 441—42. 27/3. [12/3*] Straßburg, Ecole sup. de Pharm., Lab. von P. LAVIALLE.) SPIEGEL.

J. Thonnard, *Beitrag zum Studium der Kohlenoxydhämoglobine.* Es wurden bei verschiedenen Temp. am Blute des Menschen, des Rindes und des Karpfens die Zeiten gemessen, die bei gleichmäßigem Gasstrom erforderlich sind, um Kohlenoxydhämoglobin durch H₂ in reduziertes Hämoglobin oder durch O₂ in Oxyhämoglobin zu verwandeln. Es ergab sich vollständiger Parallelismus zwischen diesen Wrkkg. und der Beständigkeit der Oxyhämoglobine gegen (NH₄)₂HS (vgl. C. r. soc. de biologie 83. 441; vorst. Ref.). (C. r. soc. de biologie 83. 443—44. 27/3. [12/3*] Straßburg, Ecole sup. de Pharm., Lab. von P. LAVIALLE) SPIEGEL.

O. Lehmann, *Über Strukturverdringung bei schleimig-flüssigen Krystallen.* Erzeugung von Schraubenstruktur durch mechanische Verdrehung ist bei erzwungen homogenen, schleimig fl. Krystallen nicht möglich, bei solchen mit konischen

Strukturstörungen nur in geringem Maße und bei starker Deformation. Durch fremde Beimischungen (B. von Mischkrystallen) entsteht Schraubenstruktur dann, wenn sich die Moleküle nicht wie einachsige Blättchen verhalten, was z. B. für die Cholesterylverb. zutrifft. Sie äußert sich in der Drehung der Polarisations-ebene bei angeschmiegtten Schichten, welche sich trotz der Zweiachsigkeit der Moleküle einachsig verhalten, weil nur die Ebenen der Blättchen parallel bleiben, während die Kantenrichtungen sich beständig ändern. Setzt man allmählich z. B. *Cholesterylchlorid* zu *Cholesterylpropionat*, so sind die entstehenden Drehungen entgegengesetzt gleich denen, die durch Zumischung von Propionat zu Chlorid entstehen, eine Regel, die an das Gesetz von Wrkg. und Gegenwrkg. erinnert. Bei Mischung von Cholesterylchlorid mit Cholesteryloleat erhält man einzelne voneinander getrennte Krystallindividuen, deren Struktur mit aller Genauigkeit untersucht werden kann. Wird in einer keilförmigen Schicht zugleich gewöhnliche Doppelbrechung durch Schiefstellung der Moleküle hervorgerufen, so zeigen sich die optischen Erscheinungen, die früher durch Schwebungen der Homöotropie zu erklären versucht wurden. (Ann. der Physik [4] 61. 501—32. 16/3. 1920. [3/9. 1919.] Karlsruhe, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BYK.

A. Richaud, *Über den Polymorphismus der Cholesterinkristalle*. Bei Verdunstung der Lsg. in h. Eg. bleibt das Cholesterin nicht selten in Form verzweigter Büschel (Abb. im Original) statt der kreuzweise gelagerten langen Nadeln; auch die Umwandlung in rhombische Tafeln durch einen Tropfen A. findet nicht immer statt. (C. r. soc. de biologie 83. 389—91. 27/3.*)

SPIEGEL.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

Leonard Dobbin, *Über die Gegenwart von Ameisensäure in den Brennhaaren der Nessel*. Der Inhalt der Brennhaare wurde mit Filtrierpapier, das mit BaCO_3 imprägniert war, aufgesogen u. in dem hieraus extrahierten Formiat die Ameisensäure als Ba- oder Pb-Salz durch kristallographische Unters. identifiziert. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 39. 137—42. 3/7. [16/5.] 1919. Edinburgh, Univ. Chem. Abt.)

KEMPE.

A. Guilliermond, *Über das Metachromatin der Pilze*. Vf. gelangt zu der Ansicht, daß das Metachromatin sich in den Vacuolen im allgemeinen in Lsg. vorfindet, aber unter Umständen, anscheinend bei jedem pathologischen Zustande und in Zusammenhang mit dem Aciditätsgrade, in Körnchenform auftritt. Es vermag energisch Farbstoffe, anscheinend unter B. unl. Verb., zu fixieren. (C. r. soc. de biologie 83. 259—63. 6/3.*)

SPIEGEL.

John Augustus Goodson, *Bestandteile der Blätter von Helinus ovatus*. *Helinus ovatus* E. MEYER ist eine kletternde Staude aus Südafrika, zu den Rhamnaceen gehörig. Die Unters. zeigt, daß die Pflanze *Aconitsäure*, *Quercetin*, ein *Saponin* und *Scyllitol* enthält. Außerdem wurde durch Verseifung des im PAc.-Extrakt enthaltenen Wachses *Cerylalkohol*, $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$, und durch Verseifung der im alkoh. Extrakt enthaltenen Glucoside *d-Glucosazon* isoliert. — *Aconitsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Im Bleiacetatnd. aus dem wss. Extrakt. — *Scyllitol*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6$. Im Nd. mit basischem Bleiacetat. Wasserfreie, monokline Rhomben aus h. W. Hexagonale Prismen mit $3\text{H}_2\text{O}$ aus k. W. Färbt sich bei 320° dunkel. F. 353° unter Schäumen. — *Hexaacetylsyllitol*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6$, F. 291° . (Journ. Chem. Soc. London 117. 140—44. Febr. [15/1.] London, Wellcome Chem. Research Lab.)

POSNER.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Friedrich Czapek, *Die organische Ernährung bei höheren grünen Pflanzen*. Es

wird die Ernährung bzgl. der Aufnahme der einzelnen Elemente betrachtet. (Naturwissenschaften 8. 226—31. 19/3. Prag.)

BYK.

L. Maquenne und E. Demoussy, *Über die Absorption des Calciums durch die Pflanzenwurzeln und seine antitoxischen Eigenschaften gegenüber Kupfer*. Nach Verss. an Erbsenkeimlingen hindert weder die Ggw. von Ca die Aufnahme des Cu, noch die Ggw. von Cu die Aufnahme des Ca. Die antitoxische Wrkg. des Ca dem Cu gegenüber erklärt sich dadurch, daß das Ca die Entw. der Pflanze begünstigt (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 45; C. 1917. II. 470), und das Cu sich dem entsprechend auf ein größeres Pflanzenvolumen verteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 420—25. [23/2.])

KEMPE.

W. E. Pauli und J. Grober, *Über den Einfluß normaler Kathodenstrahlen auf das lebende Gewebe*. Es wurden für die Bestrahlung zwei in der Reihe der Lebewesen weit auseinanderliegende Arten gewählt, nämlich das Bacterium coli u. die Larven des Axolotls. Die Bakterien wurden der Kathodenstrahlung in einer Schicht von $\frac{1}{4}$ mm ausgesetzt, für sterile Handhabung der ganzen Apparatur war gesorgt. Bei gleichem Energieaufwand im Induktor ist die Energieausnutzung an demselben absorbierenden Medium etwa $4 \cdot 10^8$ mal größer im Falle der Kathodenstrahlen als im Falle der Röntgenstrahlen. Die Resultate der experimentellen Unters. ergeben in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen eine ungleich größere Wrkg. der Kathodenstrahlen auf das lebende Gewebe als der Röntgenstrahlen. (Physikal. Ztschr. 21. 148—50. 15/3. 1920. [19/10. 1919].)

BYK.

Georges Blanc, *Über die Erhaltung der Virulenz des infektiösen Icterus bei Mücken (Culex pipiens)*. Die Mücken, die an ikterischen Meerschweinchen gesaugt hatten, sind nicht virulent. Das Virus wird im Magen der Mücke zerstört. Eine Entwicklung der Spirochäten findet nicht statt. (C. r. soc. de biologie 83. 263 bis 264. 6/3.)

JOACHIMOGLU.

S. Krongold-Vinaver, *Pathogene Eigenschaften und Virulenz der Streptokokken*. Im Anschluß an frühere Unterss. (C. r. soc. de biologie 82. 606; C. 1919. III. 402) wird weiter gezeigt, daß zwischen Virulenz der Streptokokken u. ihren biologischen Eigenschaften kein Parallelismus besteht. Zur Gewinnung eines Antiserums ist ein virulenter Keim erforderlich. (C. r. soc. de biologie 83. 253—54. 6/3.)

JOACHIM.

F. Arloing und G. Richard, *Über die vitale Färbung der metachromatischen Körnchen der Diphtheriebacillen*. Die vitale Färbung der Körnchen gelingt mit Hilfe von Nilblau. (C. r. soc. de biologie 83. 267—269. 6/3.)

JOACHIMOGLU.

Ferdinand Arloing und Gabriel Richard, *Auftreten von metachromatischen Körnchen bei den Pseudodiphtheriebacillen. Begünstigende Kulturbedingungen*. In den Pseudodiphtheriebacillen können metachromatische Körnchen auftreten, die dieselben Eigenschaften in bezug auf Färbung haben, wie die echten Diphtheriebacillen. Die Körnchen treten besonders auf festem, mit Lecithin versetztem Nährboden auf. Die Virulenz ist unabhängig von den metachromatischen Körnchen. (C. r. soc. de biologie 83. 401—3. 27/3.)

JOACHIMOGLU.

Johannes Buder, *Aus der Biologie der Purpurbakterien*. Zusammenfassung früherer Arbeiten. (Naturwissenschaften 1920. 261—68. 9/4.)

JOACHIMOGLU.

4. Tierphysiologie.

P. Portier und Lucie Randoin, *Über die Entstehung der Vitamine im Darm von Kaninchen, die mit sterilisierter Nahrung gefüttert werden*. Bei Kaninchen und Tauben entstehen im Darm offenbar durch Wrkg. von Bakterien Vitamine, denn es gelingt, durch Beimengung von Faeces steril ernährter Tiere den Ausbruch von Krankheitssymptomen zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 478—80. 23/2.)

JOACHIMOGLU.

Th. Nogier, *Lange Dauer der Hautreaktion nach Radiumapplikation*. Bestrahlung II. 1.

lung einer Narbe mit RaBr, rief eine Wunde hervor, die erst nach 5 Monaten geheilt wurde. (C. r. soc. de biologie 83. 422—24. 27/3.) JOACHIMOGLU.

A. Tournade und G. Giraud, *Wodurch hebt Bariumchlorid die Vaguswirkung am Herzen auf?* BaCl₂ erregt den Accelerans so stark, daß der faradierte Vagus die Wrkg. nicht aufheben kann. (C. r. soc. de biologie 83. 117—18. 7/2.) JOACHIM.

Pierre Mathieu, *Über die Wirkung des Bariumchlorids auf das Herz und über die Vagusregung.* Die von TOURNADE und GIRAUD (C. r. soc. de biologie 83. 117; vorst. Ref.) beim Hunde erhaltenen Ergebnisse sind eine Bestätigung vom Vf. früher (Thèse, Nancy 1914) beim Frosche erhobener Befunde. (C. r. soc. de biologie 83. 382—83. 27/3. Nancy, Lab. de Physiol. de la Faculté de Médecine.) JOACHIMOGLU.

B. G. Duhamel und R. Thieulin, *Neuere Untersuchungen über die biologische Wirksamkeit der Kolloide.* Wurden einem Meerschweinchen Kolloide (Au, Ag, Fe, C, S) injiziert, so zeigen die Autolysate der Leber in vitro gegenüber Bakteriotoxinen größere antihämolytische Kraft, als Autolysate einer n. Leber. (C. r. soc. de biologie 83. 249—51. 6/3.) JOACHIMOGLU.

B. G. Duhamel und R. Thieulin, *Neuere Untersuchungen über die biologische Wirkung der Kolloide.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 249; vorst. Ref.) Es wird weiter gezeigt, daß die Leber eines mit Kolloiden behandelten Tieres Diphtherie- und Tetanustoxin stärker entgiftet, als das Autolysat einer n. Leber. (C. r. soc. de biologie 83. 292—93. 13/3.) JOACHIMOGLU.

E. Bardier und E. Martin-Sans, *Veränderlichkeit der Giftwirkung der Mistel mit der Wirtspflanze.* (Vgl. BONNAMOUR u. NIQUET, Bull. Sciences Pharmacol 25. 283; C. 1919. I. 243.) Die Giftwrkg. ist besonders ausgesprochen bei Misteln von der Pappel im Vergleiche zu solchen von Weide und Apfelbaum. Von jenen führen 0,2 g pro kg Hund u. 0,3 g pro kg Kaninchen intravenös unmittelbar den Tod herbei, während von diesen erheblich größere Gaben nicht oder nur langsam töten. (C. r. soc. de biologie 83. 379—81. 27/3.* Toulouse, Fac. de Méd.) SPIEGEL.

Joh. Feigl, *Statistisches über die Vergiftungsfälle einer großen Krankenanstalt.* Zusammenstellung der in den Jahren 1913—1919 in dem physiologisch-chemischen Laboratorium des Krankenhauses vorgenommenen toxikologischen Unterss. (Ztschr. f. Krankenanst. 16. 90—96. 17/3. u. 108—12. 31/3. Sep. vom Vf. Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenh.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

J. Morgenroth, H. Biberstein und B. Schnitzer, *Die Depressionsimmunität. Studien über Superinfektion mit Streptokokken.* Diese Immunität äußert sich „klinisch“ darin, daß die chronisch vorinfizierten Mäuse nach Infektion mit einer Streptokokkendosis, die bei n. Tieren Bakteriämie hervorruft, keinerlei Symptome zeigen. Es findet eine Depression der Virulenz statt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 337—40. 25/3.) JOACHIMOGLU.

Paul Durand, *Nichtresorption des Diphtherieantitoxins durch die Rectalschleimhaut.* Nach rectaler Einführung selbst großer Gaben des Antitoxins war eine Immunisierung von Kindern, gemessen am Ausfall der Rk. von SCHICK, nicht festzustellen. (C. r. soc. de biologie 83. 403—4. 27/3. Lyon, Inst. bactériol.) JOACHIM.

B. G. Duhamel und R. Thieulin, *Änderungen des Agglutinin- und Opsonintiters des Serums nach Injektion von Kolloiden.* Der Agglutiningehalt des Serums gegen Staphylokokken konnte bei Kaninchen durch Injektion von kolloidem Au, Ag, C, S, Eiweiß erhöht werden, während die Injektion von kolloidem Fe oder Cu Verminderung hervorrief. Die Phagocytenzahl wurde nicht verändert. (C. r. soc. de biologie 83. 386—89. 27/3.) JOACHIMOGLU.